

Jonna Niiranen

Tekokuitujen ominaisuudet ja tunnistus

Poikkileikkausmenetelmä ja ATR-tekniikka

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko

Laboratorioala

Opinnäytetyö

5.11.12

ALKULAUSE

Tämä opinnäytetyö tehtiin Vantaan Keskusrikospoliisilla Rikosteknisessä laboratoriossa kuitututkimusryhmässä syksyllä 2012. Haluan kiittää kuitututkimusryhmää rikoskemisti Auli Paanasta ja tutkimusavustaja Satu Järvistä, jotka avustivat opinnäytetyön tekemistä ideoillaan ja kannustuksellaan, sekä erityisesti Aulia kirjoittamisen ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää tutkimusavustaja Sinikka Pyhäjokea, joka auttoi FTIR-laitteen käytössä niin teoriassa kuin käytännössäkin.

Haluan kiittää myös työni ohjaajaa yliopettaja Jukka Niirasta kirjoittamisen ja teorian ohjauksesta.

Vantaalla 5.11.12

Jonna Niiranen

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Jonna Niiranen Tekokuitujen ominaisuudet ja tunnistus: Poikkileikkausmenetelmä ja ATR-tekniikka 41 sivua + 10 liitettä 5.11.2012
Tutkinto	Laboratorioanalytikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaaja(t)	Rikostekninen Auli Paananen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö tehtiin syksyllä 2012 Keskusrikospoliisin Rikosteknisen laboratorion kuitututkimusryhmässä Vantaalla. Työn tavoitteena oli luoda tekokuiduille poikkileikkausmenetelmä, joka sopisi ajan ja resurssien puolesta kuitututkimusprosessiin. Työssä tutkittiin myös tekokuitujen mitattavuutta ATR-tekniikalla verrattuna käytössä olevaan IR-tekniikkaan.</p> <p>Poikkileikkausmenetelmää kehitettiin alan kirjallisuudessa ja julkaisuissa esitettyjen poikkileikkausmenetelmien avulla saatavilla olevien resurssien ja vaatimusten puitteissa. Poikkileikkauksia tehtiin mikrotomilla ja käsin leikkaamalla. Väliaineina käytettiin asetaattikalvoa, kynsilakkaa, Entellan New:ta ja laminoitikalvoa. Parhaimmaksi menetelmäksi todettiin laminointi, joka oli helppo ja nopea tekniikka. Myös kynsilakan käyttö ja Entellan New -sovellus olivat toimivia tietyissä tilanteissa.</p> <p>Kuitujen laatua määritettiin mittaamalla FTIR-laitteella ATR-tekniikalla. ATR-spektrejä verrattiin Rikosteknisen laboratorion IR-spektrikirjaston spektreihin. Oleellimmat erot huomiointiin ja tutkittiin eri kuitutyypin tunnistettavuutta ATR-spektreissä. ATR-tekniikkaa pystyi käyttämään yleisimpien tekokuitujen laatujen määrittämiseen, mutta himmenninaineiden ja pintamateriaalien vaikutus oli huomattavasti merkittävämpi kuin IR-tekniikalla.</p> <p>ATR-tekniikan käyttöönottoa varten mittaukset suositeltiin tekemään myös IR-tekniikalla, jotta tekniikan sopivuus tietyille kuiduille nähtäisiin rutiinityöskentelyssä.</p>	
Avainsanat	tekokuidut, poikkileikkaus, FTIR, ATR-tekniikka

Author(s) Title Number of Pages Date	Jonna Niiranen The Characteristics and Identification of Man-made Fibres: The Cross-section Method and the ATR Technique 41 pages + 10 appendices 5 November 2012
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Auli Paananen, Forensic Chemist Jukka Niiranen, Senior Lecturer
<p>The thesis was conducted in the National Bureau of Investigation's Forensic Laboratory in the Fiber team in Vantaa in autumn 2012. The purpose of this project was to make a cross-section technique for man-made fibres that was appropriate for fiber investigations with respect to time and resource limitations. The suitability of ATR technique for the measurement of the man-made fibers compared to IR technique was also investigated in this project.</p> <p>The suitable cross-section technique was developed with the help of literature and publications of the forensic field within the resource limits and requirements. The cross-sections were made by microtome and cutting by hand. Acetate sheet, nail polish, Entellan New and laminating films were used as media. The best cross-section technique was laminating which was an easy and fast technique. Other possible cross-section techniques were the use of nail polish and Entellan New application under certain conditions.</p> <p>The quality of the fibers was measured by the FTIR device with ATR technique. ATR spectra were compared in the Forensic laboratory's IR spectrum library's spectra. The most essential differences were observed and the identifiability of fibers with the ATR technique was investigated. The ATR technique was usable for measurement of the most common man-made fibers, but the effects of fader substances and surface material were significantly greater than with the IR technique.</p> <p>For the introduction of the ATR technique the measurements were recommended to be conducted also with the IR technique so the suitability of the technique could be seen also in routine usage.</p>	
Keywords	man-made fibers, cross-section, FTIR, ATR technique

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Tekokuidut	2
2.1	Muuntokuidut	2
2.2	Synteettiset kuidut	4
2.3	Epäorgaaniset tekokuidut	8
2.4	Bikomponenttikuidut	9
3	Tekokuitujen tutkimusmenetelmiä	10
3.1	Stereomikroskooppi ja vertailumikroskooppi	11
3.2	Polarisaatio ja fluoresenssi	12
3.3	Värimittaukset	13
3.4	Lämpökäyttäytyminen	14
3.5	FTIR	15
3.5.1	ATR	16
3.5.2	Muita IR-tekniikoita	17
3.5.3	Laitteisto ja parametrit	18
3.5.4	Näytteiden esikäsittely	20
3.6	Poikkileikkaukset	22
4	Poikkileikkausmenetelmien testaus	24
4.1	Asetaattikalvo väliaineena	24
4.2	Kynsilakka väliaineena	26
4.3	Entellan New väliaineena	27
4.4	Laminointi	27
5	IR- ja ATR-mittaukset	27
6	Tulokset	29
6.1	Poikkileikkausmenetelmien toimivuus	29
6.1.1	Asetaattikalvo väliaineena	29
6.1.2	Kynsilakka väliaineena	30
6.1.3	Entellan New väliaineena	31
6.1.4	Laminointi	31
6.2	IR- ja ATR-spektrien vertailu	32

6.3	Kuitujen tunnistettavuus ATR-spektreissä	34
6.4	Häiriöt spektreissä	35
7	Yhteenveto	36
7.1	Poikkileikkaukset	36
7.2	ATR-tekniikan käyttö kuitututkimuksissa	37
8	Lopuksi	39
	Lähteet	40

Liitteet

Liite 1. Poikkileikkauksia (64x)

Liite 2. Taulukko ATR-tekniikalla mitatuista kuiduista ja niiden mitattavuus

Liite 3. Selluloosamuuntokuitujen ATR-spektrit

Liite 4. Spandexin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

Liite 5. Akryylin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

Liite 6. Polyamidin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

Liite 7. Polyesterin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

Liite 8. Polyolefiinin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

Liite 9. Polytrimetyleeni tereftalaatin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

Liite 10. ATR-spektrien vertailu

Lyhenteet ja määritelmät

ATR	<i>Attenuated total reflectance</i> , vaimennettu kokonaisheijastus
DRIFTS	<i>Diffuse reflectance absorption spectroscopy</i> , infrapunamittaustekniikka
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , Fourier infrapunaspektroskopia
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> , suuren erotuskyvyn nestekromatografia
MCT	<i>Mercury cadmium telluride</i> , elohopeakadmiumtelluri, FTIR-laitteissa käytetty detektori
MSP	<i>Microspectrophotometry</i> , mikrospektrofotometri
PBI	<i>Polybenzimidazole</i> , polybentsimidatsoli, kuitu, jota käytetään paloturvallisissa vaatteissa
PET	<i>Polyester</i> , polyesteri
PLA	<i>Polylactic acid</i> , polymaitohappo, kuitumuodossa käytetään tekstiileissä
PTT	<i>Polytrimethylene terephthalate</i> , polytrimetyleeni tereftalaatti, kuitu, jota käytetään vaatetukseen
R/A	<i>Reflectance-absorbance</i> , infrapunamittaustekniikka
TLC	<i>Thin layer chromatography</i> , ohutlevykromatografia

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö toteutettiin Vantaan Keskusrikospoliisin Rikosteknisen laboratorion kuitututkimusryhmässä. Rikostutkimuksessa käytetään kuitututkimuksia osoittamaan kontakti esimerkiksi epäillyn ja rikospaikan välillä. Lockardin vaihtoteorian mukaan jokainen kontakti jättää jäljen, jolloin kosketuksesta siirtyy todisteita [1, s. 45]. Kuitututkimuksia käytetään myös tapahtumien kulun selvittämiseen, esimerkiksi kuka ajoi autoa. Työssä perehdytään kahteen eri tekokuitujen tutkimusmenetelmään: poikkileikkauksiin ja FTIR-mittauksiin.

Jatkuvasti yleistyvät tekokuituvaatteet tuovat omat haasteensa rikostutkimukseen. Kuidusta tehdään entistä ohuempia ja monenmuotoisempia. Kuidun poikkileikkaus on tunnusomainen piirre, ja sitä voidaan käyttää tunnistukseen. Poikkileikkauksen avulla voidaan tunnistaa myös bikomponenttikuituja. Keskusrikospoliisilla ei ole käytössään menetelmää, jolla leikkaukset voidaan suorittaa rutiininomaisesti ja nopeasti.

Tekokuitujen tunnistamiseen käytetään yleisesti IR-tekniikkaa. Tämän menetelmän esikäsittely kuitenkin tuhoaa tutkittavan kuidun, joka saattaa olla ainutkertainen näyte. ATR-tekniikan etuna on näytteen säilyminen. Tekniikkaa ei ole kuitenkaan otettu vielä rutiinikäyttöön, sillä IR- ja ATR-spektreissä on eroja ja erojen merkittävyys tunnistettavuuden kannalta ei ole tiedossa.

Tämän työn tavoitteena on luoda tekokuiduille nopea poikkileikkausmenetelmä, joka on helppo suorittaa ja vaatii mahdollisimman vähän resursseja, sekä tutkia ATR- ja IR-spektrien eroja. Lisäksi työssä selvitetään, pystyykö ATR-tekniikkaa käyttämään tekokuitujen tunnistukseen. Työssä kerrotaan myös yleisesti kuitututkimuksesta ja siihen käytettävistä tekniikoista.

2 Tekokuidut

Kuidut jaetaan kahteen pääluokkaan, jotka ovat luonnonkuidut ja tekokuidut [2, s. 11]. Tekokuitujen valmistusprosessissa tuotetaan tasalaatuisia kuituja, joilla on runsaasti yksilöiviä ominaisuuksia. Luonnonkuidut ovat ominaisuuksiltaan epätasalaatuisempia, jolloin niitä on haasteellisempi tutkia. Tästä syystä rikostutkimukseen valitaan mielellään tekokuituja, sillä niiden yksilöivät ominaisuudet tekevät niistä parempia kohdekuituja kuin luonnonkuiduista [1, s. 55–56].

Tekokuiduissa käytetään kuituraaka-aineita, jotka on saatu tekstiilikuidun muotoon erilaisten kemiallisten ja fysikaalisten prosessien avulla. Tekokuidut jaetaan kolmeen pääryhmään: muuntokuituihin, synteettisiin kuituihin ja epäorgaanisiin kuituihin. [2, s. 11–12.]

2.1 Muuntokuidut

Muuntokuidut esiintyvät luonnossa muodoissa (esim. puuselluloosa ja proteiini), joista ne voidaan muuttaa tekstiili- ja vaateteollisuudelle sopiviksi kuituiksi kemiallisin ja fysikaalisin menetelmin. Menetelmissä kuituiksi sopiva molekyyliinmassa irrotetaan ja siitä muodostetaan kuituja. Muuntokuidut jaetaan erikseen alaluokkiin, jotka on esitetty taulukossa 1. [2, s. 12–13.]

Taulukko 1. Muuntokuitujen jaottelu.

Muuntokuidut			
selluloosa-muuntokuidut	selluloosayhdiste-muuntokuidut	proteiinimuuntokuidut	muut muuntokuidut
kuprokuitu	asettaatti	eläinkunnasta saatavat (kaseiini, fibroiini)	alginaatti
viskoosi, modaali	triasetaatti	kasvikunnasta saatavat (maapähkinä, soija, maissi)	luonnonkumi
lyocell			paperilangat
deasetyloidut asetaattikuidut			hiilikuidut

Selluloosakuidut ovat yleisesti kosteutta imeviä ja ne kestävät huonosti happoja, mutta hyvin emästä. Ne kestävät kohtuullisesti auringonvaloa, ovat sulamattomia, helposti värjättäviä ja puhdistettavia. [2, s. 15.] Tekstiili- ja vaateollisuuden tärkeimpiä muuntokuituja sekä niiden rakenteita ja ominaisuuksia on kuvattu seuraavassa.

Viskoosi, modaali, lyocell ja kupro

Viskoosi, modaali ja lyocell ovat puhtaita selluloosakuituja. Viskoosin pinta on sileä ja siinä voi esiintyä pilkkuja tai pitkittäisiä viivoja. Poikkileikkausmuotoja on monia, ja ne vaihtelevat valmistajan mukaan. Tuotetusta viskoosista noin puolet käytetään vaatteisiin sekoitteina tai sellaisenaan. Viskoosista tuotetaan myös sisustukseen käytettäviä kankaita. [2, s. 227, 235–236, 242.]

Modaali valmistetaan samalla menetelmällä kuin viskoosi, mutta se on etenkin märkänä paljon kestävämpi. Kuidun poikkileikkaus on pyöreähkö ja pinta on tasainen. Modaalia käytetään pääsääntöisesti puuvillan sekoitteena ja trikootuotteissa. [2, s. 244–247.]

Lyocellin poikkileikkaus on pyöreä. Se valmistetaan liuottamalla selluloosa NMMO-liuottimeen (N-metylmorfoliini-N-oksidi) ja veteen. Sitä käytetään denim-tuotteissa ja teknisissä tekstiileissä [2, s. 249–251.]

Kupro-kuitua valmistetaan kupari-ammoniakkimenetelmällä viskoosin valmistusmenetelmällä puuselluloosasta, ja kuparin käyttö valmistuksessa tekee siitä kallista. Kuidun poikkileikkaus on tasainen ja pyöreähkö, ja sitä valmistetaan myös onttona. Kuprosta valmistetaan erittäin hienoja kuituja mm. alusvaatteisiin ja sekoitteina pukukankaisiin ja neuleisiin. [2, s. 251–253; 3.]

Asetaatti ja triasetaatti

Asetaatti ja triasetaatti ovat selluloosa-asetaatikuituja (selluloosayhdistemuuntokuituja). Asetaatissa selluloosan hydroksyyliyhdistelmästä 74–92 % on asetyloitu. Poikkileikkaus on neljästä tai viidestä yhteen sulaneesta ympyrästä muodostunut ympyrä. Asetaattia käytetään pääasiassa sekoitteina ja silkin korvikkeena juhlapukukankaissa. [2, s. 255, 257.]

Triasetaatissa vähintään 92 % selluloosan hydroksyyliyhdistelmästä on asetyloitu. Triasetaatia käytetään sellaisenaan ja sekoitteina pääasiassa vaateisiin ja kankaisiin ja siitä valmistetaan etenkin loimineuleita. [2, s. 258–260.]

Hiilikuitu

Hiilikuitu on harvinainen kuitututkimuksissa esiintyvä kuitu. Sitä valmistetaan käsittelemällä orgaanisia kuituja (esim. selluloosakuidut) korkeissa lämpötiloissa. Hiilikuitu on lähes puhdas hiiliketju, joka on ominaisuuksiltaan luja ja joustava. Sen vetolujuus on hyvä, mutta taivutuslujuus on alhainen. Hiilikuitu kestää korkeita lämpötiloja ja on liukenematon sekä johtaa hyvin sähköä. Hiilikuituja valmistetaan teknisiin tarkoituksiin kuten tukimateriaaliksi lujitemuoveihin ja kevytmetalleihin. [2, s. 270–271.]

2.2 Synteettiset kuidut

Synteettisiä kuituja valmistetaan teollisesti pienimolekyylisistä lähtöaineista tekstiilikuidun valmistukseen sopiviksi molekyyleiksi. Yleisimmin lähtöaineina käytetään öljyä, kivihiiltä, vettä ja ilmaa. Synteettisillä kuiduilla on kaksi pääryhmää, joihin ne voidaan jakaa kuitupolymeerin syntyprosessin mukaan: kondensaatio- ja additiopolymeerit. [2, s. 275, 277; 4.]

Kondensaatiopolymerointi (askelpolymerointi) tapahtuu, kun monomeerit, joilla on kaksi reaktiivista tai funktionaalista ryhmää yhdestä tai useammasta yhdisteestä, reagoivat muodostaen lineaarisen polymeerin. Molekyyli syntyy hitaasti atomiryhmien liittyessä yksi kerrallaan ketjuun. Esimerkkeinä tällaisista kuiduista ovat polyamidit, aramidit, polyesterit ja polyuretaanit. [1, s. 20; 2, s. 277.]

Additiopolymerointi (ketjupolymerointi) tapahtuu, kun monomeereilla on kaksoissidoksia yhdestä tai useammasta yhdisteestä, jotka sitoutuvat toisiinsa kaksoissidoksella ja muodostavat alifaattisen hiiliketjun. Polymerisoinnin aste on additiopolymeereilla suurempi kuin kondensaatiopolymeereilla johtuen niiden polymerisoinnin reaktion luonteesta. Ketjupolymerisoinnissa kuitupolymeerit syntyvät nopeasti ketjujen reagoidessa keskenään muodostaen suuria molekyylejä. Esimerkkejä additiopolymeerikuiduista ovat akryylit, fluorokuidut ja polyolefiinit. [1, s. 20–21; 2, s. 277.]

Synteettisiä tekokuituja ovat

- akryyli
- aramidi
- fluorokuidut
- klorokuidut
- modakryyli
- polyamidi
- polyesteri, polyesterieetteri
- polyolefiinit: elastodieeni, polypropeeni, polyeteeni
- polyuretaanikuidut: elastaani.

Näiden lisäksi on myös muita orgaanisia kuituja kuten polyfenoli-, polykarbonaatti-, polystyreeni-, polyurea-, trivinyyli- ja polyimidikuidut. [2, s. 349–351.]

Synteettiset kuidut ovat ominaisuuksiltaan kosteutta hylkiviä, valonkestoltaan vaihtelevia, sulavat yleensä palaessaan, sähköistyvät ja ovat lämmöllä muokattavia. Synteettisten kuitujen poikkileikkaukset ovat vaihtelevia ja niitä muokataan haluttujen ominaisuuksien mukaan. [2, s. 16.] Kuitututkimuksen kannalta tärkeimpiä tekstiili- ja vaateollisuudessa esiintyvien kuitujen rakenteita ja ominaisuuksia on kuvattu seuraavassa.

Akryyli ja modakryyli

Akryyli on suoraketjuinen makromolekyyli, jonka ketjussa on vähintään 85 p- % akryyliiniiriilipolymeereja. Akryylin molekyylikaava on $(\text{CH}_2\text{CHCN})_n$. Akryyli ovat eniten modifioitu kuituryhmä. Sitä käytetään vaateollisuudessa villan sekoitteena tai korvikkeena neuleiden valmistuksessa, sillä se on halvempaa materiaalia kuin villa. Akryyliä käytetään myös muiden synteettisten kuitujen sekoitteina vaatekankaissa. Muita käyttötarkeitä ovat sukat, tekoturkikset, matot, verhot, pöytäliinat, täytemateriaalit ja sisustuskankaat. Akryyli ei sula suurissa lämpötiloissa, vaan se hajoaa. Hajoamislämpötila on n. 300–350 °C, ja jotkut kuitutyypit alkavat pehmetä jo 140 °C:ssa. [2, s. 313–317, 319; 5.]

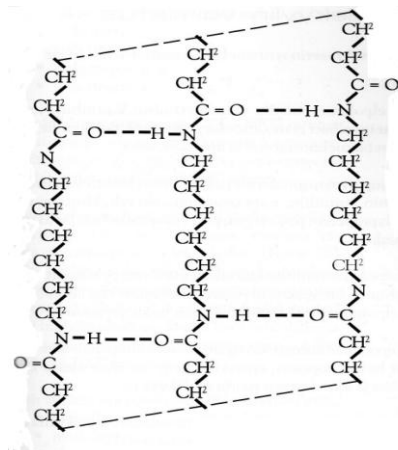
Modakryyli on suoraketjuinen makromolekyyl, jonka ketjussa on 50–85 p- % akryylinitriilipolymeeria. Valmistus tapahtuu samaan tapaan kuin akryyllillä, mutta modakryyliin lisätään akryylinitriiliin vinyylkloridia tai vinyylideenikloridia palo-ominaisuuksien parantamiseksi. Palo-ominaisuuksiensa takia se on syrjäyttämässä akryylin sisustustekstiilinä. Modakryylistä valmistetaan myös peruukkeja ja tekoturkiksia. [2, s. 321–323.]

Aramidit

Aramidit ovat suoraketjuisia makromolekyylejä, jotka on muodostunut aromaattisista ryhmistä, joiden välillä on amidi- ja imidisidoksia. Näistä vähintään 85 % on sitoutunut suoraan kahteen aromaattiseen renkaaseen eikä mahdollisten imidisidosten lukumäärä ylitä amidisidosten määrää. Aramidia on kahta tyyppiä: para- ja meta-aramidi. Rakenteen lisäksi kuidun lämmönkestävyyttä, ja kuitua käytetään paloturvallisten vaatteiden valmistukseen. Aramidi on palamaton, mutta esimerkiksi meta-aramidi hilttyy noin 370 °C:ssa. [2, s. 77, 297–279; 5.]

Polyamidi

Polyamidi (nylon) on suoraketjuinen makromolekyyl, jossa toistuu -CO-NH- -sidos [2, s. 283]. Kuvassa 1 on nylon 66:n rakenne.



Kuva 1. Nylon 66:n rakenne [2, s. 276].

Kuvassa näkyvät nylon 66:n molekyylien väliset vetysidokset ja polyamidille tyypillinen rakenne. Polyamidista valmistetaan mm. kankaita, trikootuotteita, neuleita ja pitsejä. Sitä käytetään sellaisenaan ja sekoitteina. [2, s. 276, 295.]

Polyesteri

Polyesteri on suoraketjuinen makromolekyyli, jossa on vähintään 85 % jonkin diolin ja tereftaalihapon estereitä. Polyesteriksi kutsutaan muistakin molekyyleistä valmistettuja kuituja (esim. polyesterieetteri). [2, s. 301, 304; 5.]

Polyesteri on maailman tuotetuin tekstiilikuitu ja sitä käytetään paljon kaikenlaiseen vaatetustarkoitukseen ja taloustekstiileinä. Sen suosio perustuu kuitujen monikäyttöisyyteen. [2, s. 302.] Polyesteri on yleisin tekokuitu, jota kuitututkimuksessa tutkitaan.

Polyolefiinit

Polyolefiineja ovat polyeteeni, polypropeeni ja elastodieeni. Polyolefiinit on ryhmä, jonka valmistuksessa käytetään öljyteollisuuden puhdistusjätteitä ja muita halpoja ja runsaasti esiintyviä raaka-aineita. Polyeteenin kaava on $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ -. Sen lämmönsietokyky ei ole kovin hyvä ja sitä käytetään paljon muovituotteisiin sekä pakkausmateriaaleihin. Polyeteenistä voidaan valmistaa myös erikoislujia kuituja, jolloin sitä käytetään mm. köysiin, säkkikankaisiin ja luotisuojamateriaaleihin. Olemattoman kosteuden immunyvyn takia se sopii eristysmateriaaliksi ja ulkokäyttöön. [2, s. 329–332.]

Polypropeenin kemiallinen kaava on $(\text{CH}_2\text{-CHCH}_3)_n$ -. Se on monikäyttöinen kuitu lämmöneristävyytensä ansiosta, lisäksi kuidun pystyy kierrättämään rakeistamalla sen ja kehräämällä uudelleen. Polypropeenista valmistetaan nauhatuotteita, joita käytetään mm. kalastusverkkoihin. Lämmönkestävyytensä vuoksi sitä käytetään lämpöeristysmateriaalina vaatteissa. Sitä käytetään myös autoteollisuudessa verhoiluun. [2, s. 333–335.]

Elastodieenit ovat kemialliselta rakenteeltaan toisistaan poikkeavia kuituja, jotka palautuvat nopeasti alkuperäiseen pituuteensa, kun niitä venyttää. Näitä ovat esim. polyisopropeeni, polybutadieeni ja polystyrolia. Polyuretaanin tultua markkinoille näiden kuitujen merkitys on vähentynyt huomattavasti. Elastodieenejä käytetään mm. vaahtomuoveihin. [2, s. 337.]

Polyuretaanikuidut

Polyuretaanikuidut ovat suorarakenteisia suuria molekyyliä, joiden ketjuissa toistuu ryhmä $-O-CO-NH-$. Elastaani (*spandex*) on elastinen polyuretaanikuitu, joka sisältää vähintään 85 paino-% segmentoitua polyuretaania. Se palautuu nopeasti alkuperäiseen mittaansa venyttäessä, kuten elastodieenikin. Elastaania käytetään vaateteollisuudessa tavallisimmin sekoitteina, ja siitä valmistetaan uimapukuja, urheiluasuja, sukia ja resoreja. Sitä käytetään vaatteissa antamaan joustavuutta. [2, s. 339, 341–342; 5.]

PBI ja klorokuitu

PBI (*polybenzimidazole*) ja klorokuitu ovat harvemmin kuitututkimuksissa esiintyviä kuituja. PBI valmistetaan suurimolekyylisistä aromaattisista polymeereistä, joiden ketjuissa on imitsoliryhmiä. Kuidulla on suuri tulensietokyky, ja sitä käytetään mm. palomiesten vaatteissa ja avaruuspukuihin. [2, s. 354.]

Klorokuitu (polyvinyylikloridi eli PVC) muodostuu suoraketjuisista, suurista molekyyleistä, joiden ketjuissa on yli 50 -p% vinyyli tai vinyylideenikloridiyhdisteitä. Kemiallinen kaava on $(CH_2-CHCl)_n$ - (polyvinyylikloridi) tai $(CH_2-CCl_2)_n$ - (polyvinyylideenikloridi). Kuidun poikkileikkaus voi olla pyöreä tai papumainen. Klorokuitua käytetään sellaisenaan ja sekoitteina mm. kankaisiin ja neuleisiin, alusasuihin ja sukkiin. [2, s. 325–327.]

2.3 Epäorgaaniset tekokuidut

Epäorgaanisia tekokuituja käytetään lähinnä teknisissä sovelluksissa niiden lämmönkestokyvyn, lujuuden ja kemiallisen kestävyuden takia. Kuituja käytetään myös jonkin verran vaatetukseen, erityisesti suojavaatetukseen. [2, s. 361.] Epäorgaanisia tekokuituja esiintyy harvoin kuitututkimuksissa.

Epäorgaanisia kuituja ovat muun muassa:

- keraamiset kuidut
- lasikuidut
- metallikuidut ja metalloidut kuidut. [2, s. 361–367.]

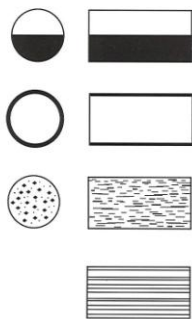
Keraamiset kuidut valmistetaan kyllästämällä selluloosaa epäorgaanisilla suoloilla. Tämän jälkeen selluloosa pyrolysoidaan pois ja jäljelle jäänyt epäorgaaninen aines sintrataan. Kuituja käytetään mm. ompelulankoihin ja purjeisiin sekä lujitekuituina ja eristämateriaalina. [2, s. 365.]

Lasikuidut valmistetaan vetämällä tai puhaltamalla sulasta lasimassasta, joka on alumiini-, kalsium- ja magnesiumborosilikaattia. Ne kestävät hyvin säätä ja pitävät mittansa. Ominaisuuksiensa vuoksi siitä valmistetaan verhoja, tapetteja ja pöytäliinoja. Lyijysekoitteena lasikuidusta valmistetaan radioaktiiviselta säteilyltä suojaavia kankaita. [2, s. 361, 364–364.]

Metallikuidut valmistetaan metalleista tai metalliseoksista vetämällä niistä ohuita lankoja tai leikkaamalla metallilevyistä kapeita liuskoja. Metalloidut kuidut valmistetaan metalleista tai metalliseoksista niin, että metalli on kuidun pinnalla tai ytimenä. [2, s. 367–368.]

2.4 Bikomponenttikuidut

Kuiduista voidaan valmistaa bikomponentteja tai jopa multikomponenttikuituja. Nämä valmistetaan kehräämällä kahta tai useampaa erilaista polymeerimassaa yhteen. Tekniikalla voidaan yhdistää tai parantaa kuitujen ominaisuuksia. [2, s. 282.] Kuvassa 2 on erilaisia bikomponenttikuitujen valmistustapoja.



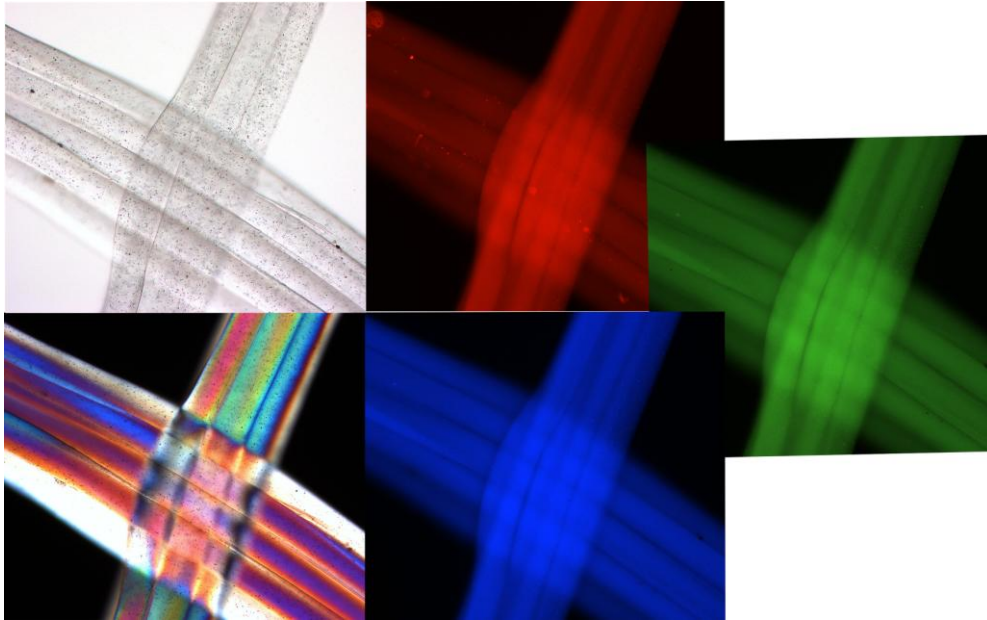
Kuva 2. Bikomponenttikuitujen rakenteita [2, s. 282].

Bikomponenttikuidut, joissa komponentit ovat vierekkäin, muodostavat kaksi erilaista aluetta. Tällä menetelmällä tehdään usein kihartuvia kuituja, joiden valmistusmenetelmä perustuu kahden komponentin erilaisiin kutistumisominaisuuksiin. Bikomponentti voi olla valmistettu myös niin, että ulkokuori ja sisus ovat eri polymeereja. Tällä valmistusmenetelmällä saadaan käyttöön molempien kuitujen ominaisuudet. [6.]

3 Tekokuitujen tutkimusmenetelmiä

Rikostutkimuksessa tekokuitujen tutkittavia ominaisuuksia ovat muun muassa väri, morfologia, paksuus, himmenninaineiden määrä, polarisaatio, fluoresoivuus ja laatu [1, s. 100, 105]. Näiden ominaisuuksien avulla verrataan esimerkiksi rikospaikalta löytyneitä kuituja sekä epäillyn vaatteista löytyneitä kuituja. Ominaisuuksia tutkitaan monilla eri menetelmillä, ja tutkimuksien tarkoitus on todentaa tutkittavien kuitujen samankaltaisuus.

Kuitututkimus etenee vaiheittain tietyssä järjestyksessä. Normaalisti näytettä tarkastellaan ensin stereomikroskoopilla. Tämän jälkeen sopivat näytteet tutkitaan esimerkiksi vertailumikroskoopilla normaalilla valolla, polaroidilla valolla sekä fluoresoivalla valolla eri suodattimilla (ks. kuva 3). Tämän jälkeen tehdään värimittaukset mikrospektrofotometrillä. Jos vertailukuidun ja näytteen värit täsmäävät, ne mitataan infrapunaspektrometrillä. Ennen infrapunaspektrometriä voidaan suorittaa myös muita tutkimuksia, kuten sulamispisteen mittausta. [1, s. 105, 113; 6.] Tutkimusvälineistöstä ja tekniikoista kerrotaan tarkemmin alaluvuissa.



Kuva 3. Mikroskoopin eri suotimet. Lähde: Rikosteknisen laboratorion kuvakokoelmat.

Kuvassa 3 on mikroskooppikuvat polyesterikuidun ominaisuuksista normaalissa valossa, fluoresoivassa valossa kolmella eri suodattimella (punainen, vihreä ja sininen) sekä polarisaatiolla.

3.1 Stereomikroskooppi ja vertailumikroskooppi

Kuitujen tutkiminen alkaa mikroskooppisesta tarkastelusta. Stereomikroskoopissa on kaksi eri objektiivilinssiä ja kummallekin on oma okulaari, jolloin näytteestä muodostuu kaksi eri kuvaa ja lopputuloksena on kolmiulotteinen kuva. [7, s. 21.] Näytteet ovat yleensä kuituteipillä, josta poimitaan stereomikroskoopin alla sopivat kuidut objektilasille glyseroliin valomikroskopointia varten. Kuitututkimuksissa valomikroskooppina voidaan käyttää vertailumikroskooppia (kuva 4). [1, s. 105, 107.]



Kuva 4. Vertailumikroskooppi. Lähde: Rikosteknisen laboratorion kuvakokoelmat.

Vertailumikroskoopissa on kaksi mikroskooppia, jotka on yhdistetty optisella sillalla, joka mahdollistaa kahden eri kuvan samanaikaisen katsomisen. Vertailumikroskoopilla tutkitaan näytekuidun ja vertailukuidun värin, laadun, tekokuidun paksuuden ja tekokuidun himmenninainekäsittelyn samankaltaisuutta. Kuitujen ominaisuuksien täsmävyyttä katsotaan myös polarisaation ja fluoresenssin avulla. Kuitututkimuksiin tarkoitetuissa vertailumikroskoopeissa on usein polarisaatio- ja fluoresenssiominaisuudet. [1, s. 105–106; 7, s. 38; 8, s. 89–90.] Vertailumikroskoopilla pystytään vertaamaan kahta eri kuvaa samaan aikaan, joko niin että kuvat ovat rinnakkain tai niin, että kuvat ovat päällekkäin.

3.2 Polarisaatio ja fluoresenssi

Polarisaatiotutkimukset perustuvat materiaalin ominaisuuksiin. Jokaisella aineella on sen rakenteesta johtuen oma kahtaistaitavuuskerroin, joka on hitaan ja nopean akselin taitekertoimien erotus. Kun kahden polarisaattorin väliin asetetaan kahtaistaitava näyte, mikroskoopissa näkyy sen nopean ja hitaan akselin sijainti polarisaatiotasoon nähden. Jos polarisaatiotaso asetetaan näytteen nopean tai hitaan akselin suuntaiseksi, niin silloin toisen akselin amplitudi jää nolllaksi. Näyte näkyy tällöin tummana. Näytepöytää kiertämällä voidaan tutkia kahtaistaitavan näytteen rakenteiden suuntautumis-

ta. Väriin näkyminen tai sen näkymättömyys on tunnistuksen apuväline varsinkin teko-
kuiduille niiden tasaisen laadun takia. Polarisaation avulla voidaan tunnistaa joitakin
kuitutyppejä niiden polarisoituneen värin perusteella. [9, s. 126–129; 10, s. 138–140;
11, s. 164–167.]

Valomikroskoopiin saa polarisaatio-ominaisuuden asettamalla polarisaattorin ennen
näytettä ja näytetason jälkeen toisen polarisaattorin, joka on ensimmäistä kohden koh-
tisuorassa. Näytetöydän tulee olla pyörivä, jotta näytteen rakenteet nähdään kääntö-
kulmaa kohden. Tasopolarisoitua valoa tuotetaan valon absorption, taittumisen, heijas-
tumisen tai sironnan avulla. [9, s.127; 10, s. 138.] Polarisaation avulla havaitaan kuidut,
jotka polarisoivat valoa samalla tavalla.

Fluoresenssi perustuu elektronien varaustilan purkaantumiseen. Molekyylien absor-
boidessa valoa, niiden elektronit siirtyvät korkeampaan energiatilaan. Viritystilan pur-
kautuessa aine emittoi valoa, joka on aallonpituudeltaan pidempi kuin absorboitunut
valo. Fluoresenssimikroskopiassa tarkastellaan näytteen lähettämää valoa. [9, s. 166.]

Fluoresenssimikroskoopit ovat yhdistelmämikroskooppeja, joissa on myös tavallinen
valomikroskooppioptiikka. Fluoresenssimikroskoopissa on valonlähteenä eloho-
pealamppu. Elohopealamppu lähettää valoa laajalla aallonpituusalueella, UV-alueelta
600 nm:iin asti. Aallonpituutta voidaan säädellä suodattimilla (ks. kuva 3). Viritinvalo
ohjataan kahtaistaittavan peilin avulla näytteeseen ja näytteestä okulaareihin. Peili oh-
jaa lyhytaaltoisen viritysväriä ja pidempiaaltoisen emissiovalon eri suuntiin. Pidempi-
aaltoinen valo ohjautuu emissiosuodattimia ja okulaareja kohti. Emissiosuodattimet
ohjaavat vain näytteen lähettämän valon okulaareihin. Kuitututkimuksissa fluoresenssia
käytetään kuitujen vertailussa. Kuitujen erot voivat olla helpommin havaittavissa fluore-
senssilla kuin normaalilla valolla tarkasteltuna. [1, s.113; 9, s.168–169.]

3.3 Värimittaukset

Ihminen havaitsee rajoitetusti erilaisia värejä, joten pieniä värimuutoksia voi olla vaikea
huomata. Ihmissilmä näkee näkyvän valon alueen n. 400 nm–700 nm ja maksiminäkö-
kyky on alueella 550 nm. Värien havaitseminen on subjektiivinen kyky. [11, s. 259–260,
262.] Värien mittaamiseen on muutamia menetelmiä ja laitteita, mutta niistä helpoin ja
nopein on mikrospektrofotometri.

Mikrospektrofotometria (MSP, *Microspectrophotometer*) käytetään rikoslaboratorioissa, koska menetelmä sopii mikroskooppisille näytteille, se on nopea eikä se tuhoa näytteitä. Se antaa tietoa näytteen väristä mittaamalla UV-Vis -alueella. Rikostutkimuksessa menetelmää käytetään kvalitatiiviseen vertailuun. [11, s. 251–252.]

Menetelmä perustuu sähkömagneettiseen säteilyyn, jota molekyylit absorboivat tietyillä aallonpituuksilla UV (n. 200 nm–400 nm) tai näkyvän valon (n. 400 nm–800 nm) alueella. Säteily saa elektronit virittymään korkeampaan tilaan. Säteilyn täytyy tapahtua tietyllä aallonpituudella, sillä virittyminen vaatii tietyn energian. [11, s. 251–252; 12.]

Laitteistoon kuuluu fotometriset laitteet ja mikroskooppi. Mikroskoopilla etsitään näytteen oikea kohta, johon säteen halutaan osuvan. Mikroskooppi toimii myös valoenergian kuljettajana. Valonlähteenä voidaan käyttää näkyvän valon alueelle volframilamppua. Jos mittauksiin käytetään myös UV-aluetta, valonlähteenä toimii ksenonlamppu. [11, s.268–270.]

Mitattavat kuidut asetetaan kvartsilaseille väliaineeseen, joka ei fluoresoi. Väliaineena käytetään usein glyserolia [11, s. 277–278]. Laite tulostaa spektrin perustuen näytteen absorboimaan säteilyyn. Spektreistä verrataan aaltojen huippuja ja samankaltaisuutta.

Kuitujen värejä voidaan mitata myös muilla tekniikoilla kuten TLC:llä (*Thin layer chromatography*) ja HPLC:llä (*High performance liquid chromatography*). Molemmilla tekniikoilla kuitujen väri täytyy liuottaa sopivalla liuottimella, jolloin kuitu tuhoutuu. Oikean liuottimien valinta voi olla haastavaa ja itse liuotus on hidas toimenpide. MSP:n ominaisuudet korjaavat nämä puutteet ja kuidut säilyvät. [11, s. 311, 316, 320–325.]

3.4 Lämpökäyttäytyminen

Eri kuiduilla on tietynlainen lämpökäyttäytyminen, jonka avulla ne voidaan erottaa toisistaan. Lämpötilan noustessa toisia pystytään muokkaamaan (triasetaatti, polyamidi), toiset sulavat (useimmat synteettiset kuidut) ja toiset hajoavat sulamatta (luonnonkuidut). Kuidun lämpökäyttäytymiseen vaikuttaa molekyyli rakenne, kuten esimerkiksi kovalenttiset sidokset ja van der Waalsin voimat. Lämpötilan takia molekyylien värähtelyliike lisääntyy, jolloin sidokset katkeavat energian ollessa riittävä. [2, s. 45–46, 77.]

Kuiduille voidaan tehdä polttokokeita. Selluloosakuidut, proteiinikuidut, synteettiset kuidut ja ns. palamattomat kuidut voidaan erottaa toisistaan polttokokeen avulla. Polttokokeissa kiinnitetään huomiota muun muassa syttymisalttiuteen, palonopeuteen, hajuun, savuun ja palojäännökseen. Jokainen kuituryhmä syttyy, palaa ja haisee sille ominaisella tavalla, sekä jättää jälkeensä tunnistettavan palojäännöksen. Polttokokeisiin vaikuttavat väri- ja himmenninaineet, jolloin testi on vain suuntaa antava. [2, s. 76–77.]

Sulamispisteen mittausta voidaan myös käyttää tunnistuksen apuvälineenä. Tekokuitujen lämpökäyttäytyminen on riippuvainen niiden rakenteesta, joten tarkkoja sulamislämpötiloja ei voida antaa, jollei ole käytössä muuta informaatiota. Esimerkiksi polyamidien sulamislämpötila vaihtelee 250–335 °C rakenteellisten seikkojen mukaan. [13, s. 98–99.] Sulamispisteen tutkiminen on erittäin hyödyllinen keino bikomponenttikuitujen tunnistamisessa. Sillä voidaan tunnistaa jopa samasta polymeeristä tehdyt bikomponenttikuidut (esim. PET/PET), joilla on eri sulamispiste.

3.5 FTIR

FTIR-tekniikka (*Fourier transform infrared*) perustuu lämpösäteilyyn, joka saa molekyylien sidokset värähtelemään niille ominaisella tavalla. Infrapunasäteily saa sidokset venymään ja taipumaan. IR-säteilyn (*infrared*) alue on näkyvän valon alapuolella $7,8 \times 10^{-7}$ m:stä noin 10^{-4} m:iin. Lähi (*near*) IR-alue on $128\,000\text{ cm}^{-1}$ – $4\,000\text{ cm}^{-1}$, keski (*middle*) IR-alue $4\,000\text{ cm}^{-1}$ – 500 cm^{-1} ja kauko (*far*) IR-alue 400 cm^{-1} – 10 cm^{-1} [14]. Tyypillisin käytettävä IR-alue on 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} . Molekyylit absorboivat niille tyypillistä aallonpituutta eli molekyyli absorboi säteilyn energiaa vain, jos säteilyn taajuus täsmää vibraation taajuuteen. Tämä näkyy spektrissä absorptiona energiaa vastaavalla aaltoluulla. IR:n avulla pystytään siis tunnistamaan funktionaalisia ryhmiä niiden spesifisten sidosvärähtelyiden avulla. [15, s. 419, 422–423; 16, s. 90–91.]

Kuidut muodostuvat polymeereistä. Polymeereillä on samankaltainen rakenne, joka muodostuu toistuvista monomeeriryhmistä. Polymeereillä on kuitenkin erilaisia ominaisuuksia riippuen niiden ketjujen pituuksista ja funktionaalisista ryhmistä. Näitä yksilöllisiä rakenteita pystytään selvittämään FTIR-tekniikan avulla. [1, s. 194–195.]

Tekniikalla voidaan tunnistaa kuidun kuuluvan johonkin kuituryhmään, kuten polyesteereihin tai akryyleihin. Kahta saman tyyppin kuitua voi olla kuitenkin vaikea erottaa toisistaan, kuten kahden eri valmistajan samaa polymeeria. Kuitujen muokkauksella on vaikutusta spektriin, ja kaikkia vaikutuksia ei tunneta. Tästä syystä kuitujen tunnistuksessa yleensä käytetään hyväksi tunnettujen kuitujen vertailuspektrejä. [1, s.194–196.]

3.5.1 ATR

ATR-tekniikassa (*Attenuated total reflection*) kokonaisheijastus tapahtuu kiteessä, jonka muoto on katkaistu prisma. Tekniikassa säde ei läpäise näytettä vaan se heijastuu takaisin kuljettuaan lyhyen matkan näytteessä. [16, s. 102.] ATR-tekniikka antaa spektrin näytteen pinnasta eli se on ns. pinta-analyttinen metodi.

ATR-spektroskopiaan vaikuttavia tekijöitä ovat

- kiteen ja näytteen taitekerroin (kaava: Harrick approximation)
- tulokulma
- spektrialue
- kiteen ja näytteen kontakti
- näytteen pinta, kova/pehmeä. [17.]

Kiteen taitekerroin vaikuttaa siihen, kuinka syväälle säteily etenee näytteessä. Mitä suurempi taitekerroin kiteellä on, sitä lyhyemmän matkan säde kulkee näytteessä. Säteen tulokulma näytteeseen vaikuttaa siihen, minkälainen heijastus saadaan aikaan ja myös siihen, kuinka syväälle säde kulkeutuu näytteeseen. [17.] Tämä voidaan johtaa Harrickin kaavasta:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\eta_1[\sin^2\theta - (\eta_2/\eta_1)^2]^{1/2}}$$

jossa d_p on säteilyn tunkeutuvuus

η_1 ja η_2 ovat näytteen ja kiteen taitekertoimet

λ on aallonpituus

θ on tulokulma

Kaava osoittaa, että säteilyn tunkeutuvuus on riippuvainen kahden materiaalin taitekerroimista, säteilyn aallonpituudesta ja säteen tulokulmasta. [11, s. 203.]

Kiteen ja näytteen täytyy olla hyvässä kontaktissa keskenään, jotta säteily osuu kunnolla näytteeseen. ATR-tekniikassa matalammalla taajuudella absorboivat ryhmät näkyvät intensiivisempinä kuin transmissiolla mitatessa, jolloin sormenjalkialueen (1500 cm^{-1} – 700 cm^{-1}) piikit kasvavat. Tämä johtuu siitä, että säteen uppoaminen näytteeseen kasvaa, kun aallonpituus kasvaa. [18, s. 4.]

Kuitututkimuksissa ATR-tekniikkaa voi käyttää näytteisiin, jotka ovat liian paksuja mitattavaksi transmissiolla. Etuja perinteiseen IR-tekniikkaan nähden sillä on se, ettei se tuhoa näytteitä eikä se tarvitse näytteiden esikäsitteilyä juuri ollenkaan. [19.]

3.5.2 Muita IR-tekniikoita

Kuituja voidaan mitata myös muilla tekniikoilla, joita käytetään nykyisin vähemmän. Aiemmin mainitut transmissio- ja heijastustekniikka ovat käytetyimmät menetelmät kuitujen mittauksissa. [18.]

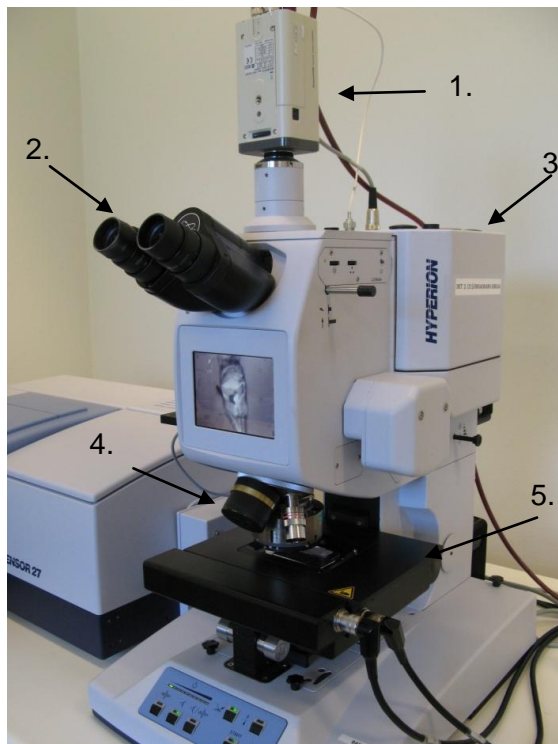
R/A-tekniikassa (*Reflectance-absorbance*) litistetty tai liuottimella liuotettu näyte asetetaan kiillotetulle metallipinnalle. Säteily läpäisee näytteen ja heijastuu metallin pinnasta takaisin näytteeseen toisen kerran. Mittauksesta saadaan niin sanottu kaksoisläpäisy-transmissio. [1, s. 203; 20, s. 116.]

DRIFTS-tekniikassa (*Diffuse reflectance absorption spectroscopy*) IR-säteily heijastetaan näytteeseen hajaheijastuksena. Valon ja näytteen vuorovaikutus näkyy huomattavina muutoksina spektrissä. [20, s. 116.]

Kuituja on analysoitu aiemmin myös menetelmällä, jossa kuitu liuotetaan sopivalla liuottimella ohueksi filmiksi ja mitataan IR:llä. Kuidusta on voitu myös muodostaa läpikuultavan aineen kanssa (esim. KBr) ohuita levyjä, jotka on mitattu IR:llä. [20, s. 116–117.]

3.5.3 Laitteisto ja parametrit

Laitteistoon kuuluu Brukerin Tensor 27-spektrometri ja Hyperion FTIR -mikroskooppi. Mikroskoopissa on kaksi MCT-detektoria (*Mercury cadmium telluride*), laajakaista (*broadband*) 4000 cm^{-1} – 450 cm^{-1} ja kapeakaista (*narrowband*), 4000 cm^{-1} – 780 cm^{-1} . Detektorien jäähdyttämiseen käytetään nestemäistä typpeä. Mikroskoopissa on 4x-, 14x- ja ATR (20x)-objektiivit. ATR-kide on germaniumia. Germaniumin spektrialue (transmissio) on 5000 cm^{-1} – 550 cm^{-1} . [17, 21.] Kuvassa 5 on FTIR-laitteisto.

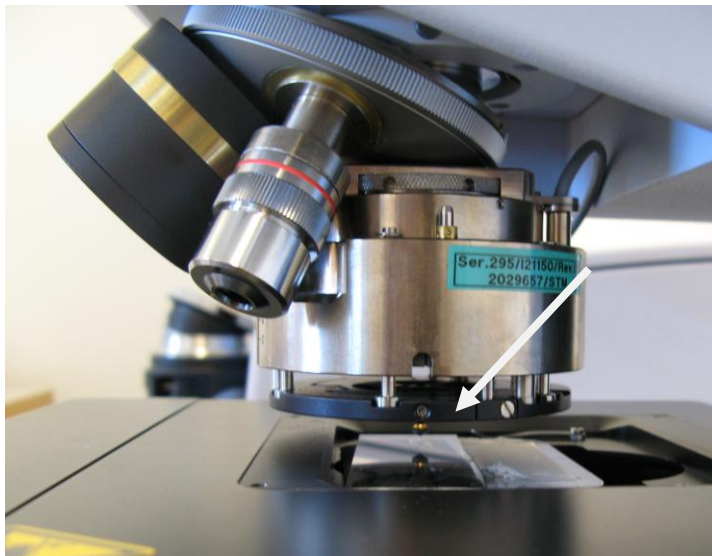


Kuva 5. FTIR-laitteisto yhdistettynä mikroskooppiin: 1. kamera 2. okulaarit 3. detektori 4. revolveri 5. näytöpöytä.

Kuituja mitatessa spektrit voidaan ajaa alueella 4000 cm^{-1} – 450 cm^{-1} (laajakaista) ja/tai 4000 cm^{-1} – 780 cm^{-1} (kapeakaista). IR-tekniikalla mitatessa kuituja mittauksen pyyhkäisymäärä päätetään tapauskohtaisesti. Normaalisti käytetään 50 pyyhkäisyä (*scan*) tai jos mittausaukon koko on pieni, käytetään 100 pyyhkäisyä. Pyyhkäisymäärää lisäämällä muutetaan signaali-kohina-suhdetta eli saadaan pois taustakohinaa. ATR-tekniikalla tavallinen pyyhkäisymäärä on 32. Resoluutio on molemmilla tekniikoilla 4 cm^{-1} .

Laitteen energia (*amplitude*) tarkistetaan jokaisen mittauskerran alussa ja säädetään mahdollisimman korkeaksi. Energia ei saa kuitenkaan olla liian suuri, jos se on suurempi kuin 28 000 tapahtuu detektorin ylisaturoituminen [22]. Mittausaukon koko vaikuttaa detektorin saaman signaalin laatuun, jolloin pienemmillä mittausaukoilla täytyy käyttää suurempia pyyhkäisymääriä. Normaali energia ilman mittausaukon rajoittimia on 20 000–25 000.

Transmissiolla mitatessa mittausaukon koko on normaalisti 50 μm x 50 μm . Aukkoko-koa voidaan kuitenkin muuttaa kuidun paksuuden mukaan. Näyte on mitattavissa aukkokoon pinta-alan ollessa 2500 μm^2 –100 μm^2 . ATR-tekniikassa ei käytetä juurikaan mittausaukon rajoittimia, mittausalue on tällöin kiteen halkaisija eli 100 μm^2 . Kuvassa 6 on ATR-objektiivi ja kide nuolen osoittamassa kohdassa.



Kuva 6. FTIR-laitteen revolveri, alaslaskettuna ATR-objektiivi.

Kide painetaan näytteen päälle paineella 1–5 (0,8–8 N) [21]. Kuitunäytteeseen osuminen voi olla haastavaa tapauksessa, jossa kuitu on erittäin kihara. Osuma on hyvä tarkistaa mittauksen jälkeen kuidun pinnasta.

3.5.4 Näytteiden esikäsittely

FTIR:llä läpimittausta tehdessä kuidun olisi hyvä olla litteä, jolloin siitä saa paremman spektrin. Litistäminen tekee kuidun pinnasta tasaisemman. Litistämistapoja on muutamia ja yksinkertaisin niistä on metallirullan käyttö. Metallirulla on kynän kokoinen ja sen päässä on kiillotettu, karkaistu teräsruilla. Rullaus tapahtuu karheaa pintaa, esimerkiksi objektilasia vasten. Kuitu muuttuu rullatessa hauraaksi, jolloin se pitää varovasti siirtää mittausalustalle. Mittausalustana voidaan käyttää esimerkiksi metallilevyä, jossa on reikä keskellä. Rullattu kuitu kiinnitetään reikään kaksipuolisten teippien avulla. Toinen kuitunäytteen litistämistapa on litistää kuitu kahden timantin välissä ja mitata kuitu timantin läpi. [11, s. 199–201.] Näytteenkäsittelytapa valitaan usein näytteen luonteen mukaan. Jos kuitu on erittäin pieni ja mahdoton litistää, käytetään timantteja.

Käytännössä transmissiomittauksia varten kuidun esikäsittely voi olla esimerkiksi seuraava: ensin kuitu litistetään varovasti metallirullalla karhennettua objektilasia vasten. KBr-tablettipidikkeeseen laitetaan kaksi teippiä, joiden väliin litistetty kuitu asetetaan. Kuvassa 7 on näytteenkäsittelyvälineistö.

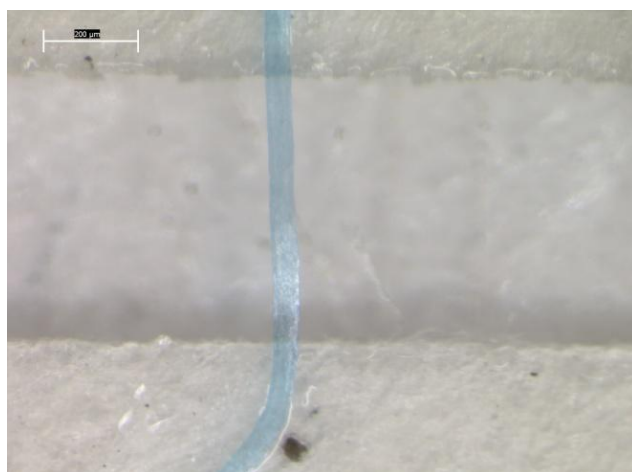


Kuva 7. Näytteenkäsittelyvälineistö: metallirulla, toiselta puolelta karhea objektilasi, KBr-tablettipidike, teippi sekä muut apuvälineet.

Näytteen litistämisenä rullan asentoon ja painamiseen on tärkeä kiinnittää huomiota. Kaikki kuidut eivät kestä kovaa painamista, vaan katkeavat herkästi. Liika rullaaminen saa aikaan kuituun ns. peilipinnan, joka näkyy spektrissä pohjaviivan aaltoiluna (interferenssi-ilmiö). Tällaisessa tapauksessa kuidun pinta heijastaa säteilyä takaisin. Toisena ääripäänä kuitu jää liian paksuksi, jolloin se absorboi liikaa säteilyä. [11, s.184, 201.] Tällöin spektrin piikit ikään kuin katkeavat kesken.

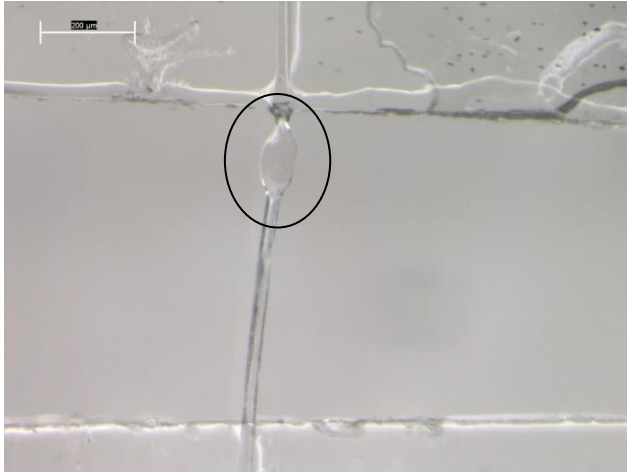
ATR-tekniikalla mitatessa näyte ei juuri tarvitse esikäsitteilyä, mikä nopeuttaa ja helpottaa kuitumittauksia [19]. ATR-tekniikan etu transmissiomittauksiin nähden on juuri näytteen esikäsitteilyn helppous. Kuidun voi asettaa sellaisenaan tavalliselle objektilasille. Koska esikäsitteilyä ei tarvita, tekniikka on omiaan vaikeille kuiduille, kuten polyamidille, jota on erittäin vaikea saada litistymään kunnolla transmissiomittauksia varten. Käytännössä esikäsitteilyssä näytekuitu asetetaan objektilasille kaksipuolisten teippien väliin. Mittausta tehdessä lasin alle kannattaa asettaa jonkinlainen pehmuste, esimerkiksi teipin pala, jotta lasi ei hajoa kiteen paineesta. [11, s. 205].

Kuvissa 8 ja 9 on esimerkkikuituja mitattuna IR- ja ATR-tekniikalla. Sininen kuitu on litistetty transmissiomittauksia varten. Vaalea kuitu on mitattu ATR-tekniikalla.



Kuva 8. Metallirullalla litistetty polyesterikuitu. Mitta-asteikon pituus on 200 μm .

Kuvan 8 kuitu on asetettuna teippien väliin, jotka ovat kiinni KBr-tablettitelineessä. Kuiten näytteen esikäsitteilystä havaitaan, transmissiomittauksia varten kuitu tuhoutuu, eikä sitä voi käyttää myöhempisiin tutkimuksiin. Yleensä litistetyt kuidut hävitetään mittausten jälkeen.


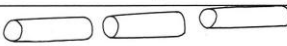



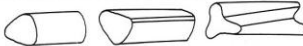

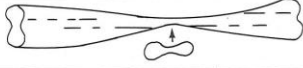

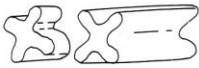

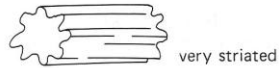



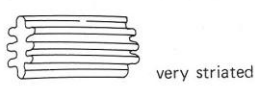


Kuva 9. ATR-tekniikalla mitattu olefiinikuitu. Mitta-asteikon pituus on 200 μm .

Kuvassa 9 kuitu on asetettuna kaksipuolisen teipin väliin ja mitattu ATR-tekniikalla. Kuidun pinnasta voidaan havaita ATR-kiteen jättämä jälki (ympyröity kuvaan). Kuidusta tuhoutuu vain pieni osa, joten loppukuidulle voi tehdä jatkotutkimuksia.

3.6 Poikkileikkaukset

Tekokuitujen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa erinäisten muotojen avulla. Muodot vaikuttavat muun muassa kuidun pehmeeseen, himmeeseen tai kiiltoon, keveyteen ja tuuletukseen. Tällaisia muokattuja kuituja kutsutaan muotokuiduiksi tai profiloiduiksi kuituiksi. Kuiduista voidaan tehdä myös onttoja, jolloin ne ovat kevyempiä ja niissä on enemmän liikkumatonta ilmaa, mikä parantaa lämmöneristystä. [2, s. 36.] Kuvassa 10 on erilaisten synteettisten kuitujen poikkileikkauksia ja pitkittäismuotoja.

Single-orifice designs	Shape of fibre (cross sectional and longitudinal views)
Round 	
Trilobal 	
Trilobal 	
Dogbone or Dumbbell 	
'LOBED' (4 LOBES) 	
OCTALOBAL 	
IRREGULAR 	
MULTI-LOBED OR SERRATED 	

Kuva 10. Tekokuitujen poikkileikkaus- ja pitkittäismuotoja [1, s. 104].

Kuvassa näkyvät leikkaukset ovat nimeltään pyöreä (*round*), trilobaalinen (*trilobal*), koiranluumainen (*dogbone*), tetralobaalinen (*tetralobal*), oktalobaalinen (*octalobal*), epäsäännöllinen (*irregular*) ja multilobaalinen (*multilobal*). Muita muotoja ovat mm. polygonaalinen, (*polygonal*), pentalobaalinen (*pentalobal*), maapähkinämäinen (*peanut*) ja donitsimainen (*donut*) [7, s. 258–260]. Lisäksi kuitujen poikkileikkauksissa voi näkyä reikiä tai kahta eri polymeeria [2, s. 36].

Kuidun pintaa voidaan käyttää tunnistuksen apuvälineenä. Poikkileikkauksista saadaan lisätietoa kuidun rakenteesta ja ominaisuuksista eli saadaan näkyviin pinnan muoto ja kuitukerrokset. Tekokuiduille voidaan valmistaa teoriassa minkäläinen poikkileikkaus tahansa. Tästä syystä poikkileikkausmuotoja on paljon erilaisia ja ne ovat hyviä erityisominaisuuksia vertailun ja tunnistamisen kannalta. [2, s. 33, 282.]

Poikkileikkausten suorittamiseen on useita eri tapoja. Kuidut ovat haastavia poikkileikattavia pienen kokonsa takia. Muutamia poikkileikkaustekniikoita tarkastellaan luvussa 4.

4 Poikkileikkausmenetelmien testaus

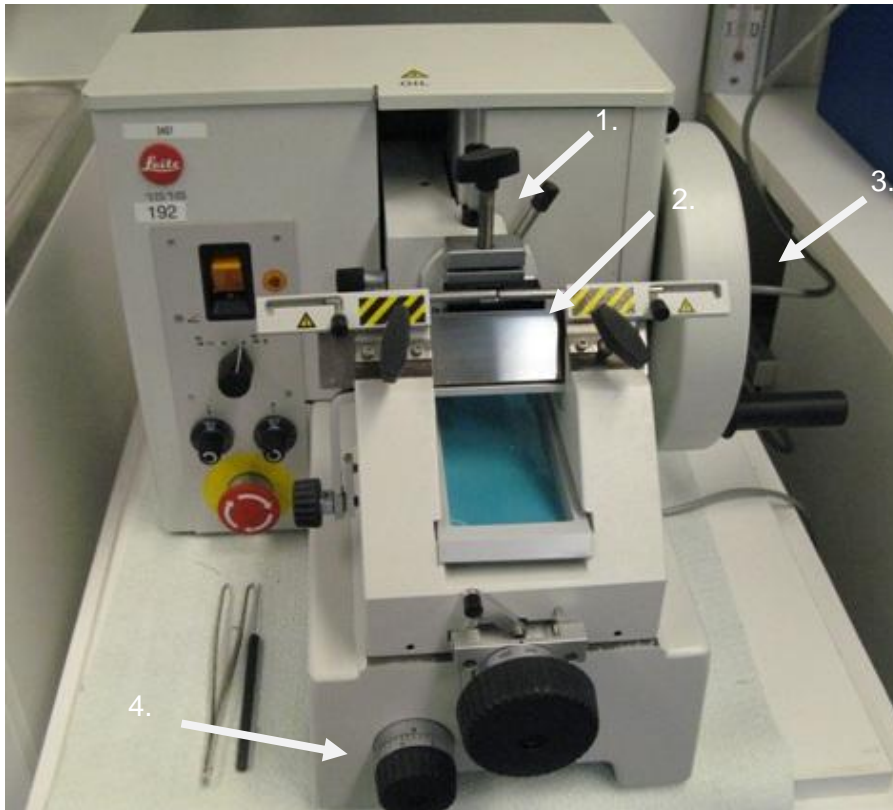
Alan kirjallisuudessa ja julkaistuissa artikkeleissa on mainittu lukuisia eri tapoja, miten kuidun poikkileikkaus voidaan suorittaa. Tähän työhön niistä valittiin muutamia, joita kokeiltiin ja sovellettiin saatavilla oleville materiaaleille.

Kuidun poikkileikkauksen tekemiseksi tarvitaan sopiva väliaine. Väliaineen on oltava riittävän kovaa, jotta kuitu säilyttää muotonsa, mutta leikattavuuden on säilyttävä. Poikkileikkauskokeilut on tehty pääasiassa sinisellä polyesterikuidulla, jonka poikkileikkaus on muodoltaan multilobaalinen.

4.1 Asetaattikalvo väliaineena

Malin Samevall on eritellyt työssään [23] erilaisia karvojen ja tekstiilikuitujen poikkileikkausmenetelmiä. Työssä todetaan, että asetaattikalvo on paras vaihtoehto väliaineeksi, kun tekokuituja leikataan mikrotomilla. Kuitu asetetaan asetaattikalvon päälle ja laitetaan päälle tippa asetonia. Tämän jälkeen päälle asetetaan toinen asetaattikalvo (sandwich-tekniikka) ja annetaan asetonin kuivua. Lopputuloksena on kova kalvokerros, jonka välissä kuitu on. Leikkauksen jälkeen asetaattikalvo liuotetaan pois tipalla asetonia. Tätä menetelmää kokeiltiin ja leikkaamiseen käytettiin mikrotomia, karbiditerää ja partaterää (*razor blade*).

Mikrotomia käytetään yleisesti ohuiden leikkeiden tekemiseen. Leikkeet tehtiin Leitz HM 325 pyöritettävällä mikrotomilla (kuva 11). Laitteella pystyy leikkaamaan eripaksuisia leikkeitä välillä 0,5 ja 60 μm . Kuidulle kokeiltiin 5 μm :n, 8 μm :n, 10 μm :n, 12 μm :n ja 15 μm :n paksuisia leikkeitä.



Kuva 11. Mikrotomi: 1. näytepidin, 2. terä, 3. käsipyörä, 4. leikkeen paksuuden säädin.

5 μm :n paksuiset leikkeet olivat läpikuultavan ohuita ja menettivät muotoaan. Tästä syystä tehtiin paksumpia leikkeitä. Liitteen 1 kuvassa on 5 μm :n paksuinen polyesterileike leikattuna mikrotomilla.

Karbiditerällä leikataan pieniä näytteitä käsin. Terää pystytään liu'uttamaan näytteen päällä. Tätä varten asetaattikalvo piti saada pystyyn, mihin käytettiin IR-laitteen näytetelinettä, jolla kalvon pystyi kiristämään ruuveilla kiinni oikeaan asentoon. Leikkaamiseen käytettiin S. T. Japan Europe GmbH:n valmistamaa karbiditerää. Leikkeitä tehtiin painamalla terää eri voimakkuuksilla.

Kirjassa *Color Atlas and Manual of Microscopy for Criminalists, Chemists, and Conservators* [7, s. 33] esitetään tekniikka, jossa muovialustaan tehdään reikä, jonka läpi vedetään kuituja ja leikataan partaterällä. Kuidut jäävät reikään poikkileikkausmuoto ylöspäin. Tekniikkaa sovellettiin asetaattikalvoon, johon tehtiin samalla tavalla reikä ja vedettiin tuppo kuituja. Terää pyrittiin liu'uttamaan kalvon päällä 30 °:n kulmassa. Partaterällä kokeiltiin myös leikata pelkkää asetaattikalvoa niin, että kuitu oli kalvojen välissä. Tämä suoritettiin stereomikroskoopin alla.

4.2 Kynsilakka väliaineena

Journal of Forensic Sciences julkaisi vuonna 1987 artikkelin [24], jossa kuitujen poikkileikkaukseen on käytetty pipetin kärkiä ja väliaineena Pro-texx:ia (ainetta käytetään mikroskooppipreparaattien teossa). Tekniikassa pipetin kärkeen asetetaan kuitu, ja leveämmästä päästä tiputetaan väliainetta muutama pisara. Kärki jätetään kapea pää alaspäin kuivumaan. Aineen kuivuttua pipetin kärjestä leikataan partaterällä ohuita leikkeitä, jotka asetetaan objektilasille.

Menetelmää sovellettiin ja väliaineena pipetin kärkiin laitettiin muutama tippa kynsilakkaa. Kynsilakkaa kokeiltiin, koska se kovettuu kuivuessaan hyvin. Käytettyjä lakkoja olivat: Rimmelin Pro Super Wear (kirkas), Rimmelin 60 Seconds (punainen), Maybelline New Yorkin Mini Colorama numerot 23 (Dark Chocolate) ja 36 (Crystal Clear).

Kuidut asetettiin pipetin kärkeen ja laajemmasta päästä tiputettiin muutama pisara kynsilakkaa. Aine pysyi kärjen sisällä pintajännityksen avulla. Kuivuminen kesti kuitenkin yli kuusi tuntia, minkä takia hankittiin kynsilakan kuivattamiseen tarkoitettua pikakuivat- tajaa Nail Tekia. Sitä laitettiin muutama pisara lakan päälle.

Kynsilakkoja kokeiltiin myös pisarana kuidun päälle. Objektilasille asetettiin kuitu, jonka päälle tiputettiin pisara kynsilakkaa. Tuoreet läpinäkyvät kynsilakat kuivuivat leikatta- vaan kuntoon noin kahdessa tunnissa, värillisillä lakoilla meni yli kuusi tuntia. Pisaroi- den leikkaaminen tapahtui partaterällä. Leikkeistä täytyi tehdä erittäin ohuita, jotta ne eivät lähteneet liikkumaan glyserolissa. Nail Tek lyhensi pisaroiden kuivumisaikaa yh- teen tuntiin läpinäkyvillä lakoilla.

Kynsilakan kuivumista nopeutettiin myös lämpölevyn avulla. Pari pisaraa läpinäkyvää kynsilakkaa asetettiin objektilasin päälle ja laitettiin lasi lämpölevylle. Lämpö nostettiin 60 °C:seen ja 15 minuutin päästä kynsilakka oli kuivunut leikattavaan muotoon. Liit- teessä 1 on kuva onnistuneesta poikkileikkauksesta, jossa väliaineena on kynsilakka.

4.3 Entellan New väliaineena

Entellan New on kestopreparaattien tekoaine, ja sen liuotin on ksyleeniä. Se kovettuu kuivuessaan hyvin, joten sitä päätettiin kokeilla väliaineena pipetin kärkiin. Sen ajateltiin pysyvän paremmin kärjen seinämissä kiinni kuin kynsilakka.

Kuidut asetettiin pipetin kärkeen ja Entellan New:ta lisättiin muutama pisara niin, että kuidut peittyivät. Kärjet jätettiin kuivumaan ylösalaisin. Kuivumiseen meni yli kuusi tuntia, jonka jälkeen leikkeet leikattiin partaterällä stereomikroskoopin alla. Liitteessä 1 on kuva tekniikalla tehdystä polyesterin poikkileikkauksesta.

4.4 Laminointi

Laminointia voidaan käyttää poikkileikkausten tekemiseen. Kuidut asetetaan normaalille laminointimuoville ja laminoidaan laminointilaitteella. Tämän jälkeen kuidut leikataan käsin partaterällä stereomikroskoopin alla.

Menetelmää kokeiltaessa huomattiin, että leikkaus täytyi saada menemään koh-tisuoraan kuitua kohden. Tästä syystä suoritus vaati harjoittelua. Laminointikalvo on melko kovaa materiaalia ja havaittiin, että terällä suoraan painaminen oli paras keino sen leikkaamiseen. Sahaavalla liikkeellä kalvo vain hajosi. Liitteessä 1 on polyesterikuitu, josta on tehty poikkileikkaus laminointitekniikalla.

Vaaleille kuiduille yritettiin keksiä tummempaa pohjaa, jotta kuitu erottuisi paremmin. Kalvon väliin kokeiltiin sinistä muovipussin palaa (polyeteeniä), mustaa kynsilakkaa ja mustaa permanent-tussia.

5 IR- ja ATR-mittaukset

Työssä käytettiin Microtrace-vertailukokoelmaa, joka sisältää eri valmistajien valmistamia tekokuituja. Näistä mitattiin spektrit ATR-tekniikalla jokaista kuitutyyppiä yhdestä viiteen kappaletta. Kuitujen spektrejä verrattiin Keskusrikospoliisin Microtrace IR-spektrikokoelman spektreihin. Liitteessä 2 on taulukko, jossa lueteltu ATR-tekniikalla mitatut kuidut.

Näyte asetettiin kahden kaksipuolisen teipin väliin lasille, kuten kohdassa 3.5.4 on esitetty. Mitattavan lasin alle sijoitettiin pehmusteeksi säämiskän pala, jotta kidettä painaessa alusta antaisi hieman periksi. Ajoalueena käytettiin laajakaistaa eli 4000 cm^{-1} – 450 cm^{-1} ja pyyhkäisymäärä oli 32. Taustana oli ilma.

Kiteen painamisessa käytettiin pääasiassa painetta yksi, mutta jos spektri näytti huonolta, kokeiltiin painetta kaksi. Tämä ei tuonut juuri muutosta spektreihin. Elastaania (*spandex*) kokeiltiin mitata paineella kolme, jolloin piikit muuttuivat huomattavasti intensiivisimmiksi. Elastaani on erittäin pehmeää, mistä johtui, että kide pystyi painautumaan syvemmälle kovemmassa paineessa.

Piikkien huonosta intensiteetistä johtuen kokeiltiin mittausaukon rajoittimia. Kolme kuitua, akryyli, polyesteri ja polyamidi mitattiin $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ aukkokokoolla. Tällöin energia laski 26 000:sta 2600:een, mikä aiheutti suurta taustakohinaa. (Energia on normaalisti n. 23 000–25 000). Paremman signaalikohinasuhteen saamiseksi mitattiin 100 pyyhkäisyllä.

Microtrace-vertailukokoelman tekokuitujen lisäksi mitattiin ENFSI:n (*European Network of Forensic Science Institutes*) lähettämiä vuoden 2012 testin kuituja. Mitatut kuidut olivat polytrimetyleenitereftalaatti (*polytrimethylene tereftalate*, PTT), polymaitohappokuitu (*polylactic acid*, PLA) ja bikomponenttikuitu polyesteri/polytrimetyleenitereftalaatti (*polyester/polytrimethylene tereftalate*, PET/PTT). Kuidut mitattiin molemmilla tekniikoilla. Transmissiomittauksia varten näytteet litistettiin metallirullalla ja asetettiin KBr-tablettitelineeseen teippien avulla. Transmissiolla mitatessa käytettiin aukkokokoja $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ tai $60\text{ }\mu\text{m} \times 60\text{ }\mu\text{m}$ ja 100 pyyhkäisyä. ATR-tekniikalla mitattiin ilman mittausaukon rajoittimia pyyhkäisymäärällä 32.

ATR-spektrissä piikkien intensiteetit kasvavat pidemmällä aallonpituuksilla verrattaessa transmissiospektriin [20, s. 207]. Eroja varten laitteen ohjelmistossa on sovellus, joka laskee Harrickin kaavan avulla heijastusspektrin transmissiospektriiksi. Sovellusta kokeiltiin muutamien polyesterikuitujen ja polymaitohappokuidun spektreille.

6 Tulokset

6.1 Poikkileikkausmenetelmien toimivuus

Kokeiluja poikkileikkausmenetelmiä arvioitiin kuitututkimuksien näkökulmasta. Huomioita kiinnitettiin erityisesti menetelmien soveltuvuuteen kuitututkimuksissa ajallisesti ja suorituksen helppouden perusteella. Menetelmiä kokeiltaessa tuli ilmi muitakin tutkimusten kannalta tärkeitä asioita, joita tulisi ottaa huomioon parasta menetelmää valittaessa. Nämä olivat leikkeiden kerättävyys ja kuitujen palautettavuus.

Leikkeet ovat hyvin pieniä, joten poikkileikkausten suoritus olisi hyvä pystyä tekemään stereomikroskoopin alla. Kuidun palautettavuus väliaineesta on tärkeää, jotta sille voi tehdä jatkotutkimuksia. Palautettavuus tarkoittaa käytännössä sitä, että kuidun loppuosa, jota ei ole leikattu, olisi samassa kunnossa kuin ennen näytteenkäsittelyn aloittamista. Toisin sanoen väliaineen täytyy olla poistettavissa kuidun ympäriltä.

6.1.1 Asetaattikalvo väliaineena

Mikrotomilla oli hankala saada oikeanpaksuisia leikkeitä, niin että ne olisivat menneet lasille oikein. 5 µm:n paksuiset leikkeet olivat liian ohuita ja paksumpien leikkeiden kanssa ongelmaksi muodostui leikkeiden saaminen lasille oikein päin. Leikkeitä piti tehdä suuri määrä, että edes yksi kappale olisi onnistunut ja saatu lasille oikein. Mikrotomin ongelmana vaatimuksien kannalta oli leikkeiden kerääminen, koska leikkaamista ei pystynyt suorittamaan stereomikroskoopin alla. Leikkeet tipahtivat vapaana terän päälle, josta niitä oli vaikea poimia. Tällainen menetelmä ei ole sopiva kuitututkimuksen luonteen kannalta, jossa materiaalia on vähän ja usein vain yksi kuitu.

Karbiditerällä asetaattikalvon leikkaaminen vaati suurta taitoa ja vakaata kättä, sillä painamisella oli suuri merkitys leikkeiden paksuuteen. Leikkeistä täytyi saada mahdollisimman ohuita, jolloin painaminen tietyllä vahvuudella oli vaativaa. Lisäksi terää piti pystyä työntämään suoraan, jotta leikkeistä tuli suorina. Terä kohtasi saman ongelman kuin mikrotomi, sillä leikkaamista ei pystynyt suorittamaan stereomikroskoopin alla niin, että leikkeet olisivat koko ajan näkyvillä.

Poikkileikkaustekniikka, jossa asetaattikalvoon tehtiin reikä, ei soveltunut yksittäisten kuitujen leikkaamiseen. Tekniikka vaati monta kuitua, ja lisäksi kuidut eivät leikatessa pysyneet paikallaan, joten menetelmä ei ollut toimiva.

Asetaattikalvo oli aivan liian kovaa leikattavaksi partaterällä. Kuitenkin asetaattikalvo oli hyvä väliaine, kun leikkeitä tehtiin mikrotomin kanssa. Tosin liuotusvaiheessa asetaattikalvo ja asetoni aiheuttivat lasille tummentumia, joka oli enemmän esteettinen haitta. Asetoni saattaa myös liuottaa joitakin kuituja (esimerkiksi asetaattikuitua).

6.1.2 Kynsilakka väliaineena

Kynsilakat eivät sopineet väliaineena pipetinkärkitekniikkaan, sillä ne eivät tarttuneet muovin seinämään. Kynsilakat toimivat paremmin pisarana kuidun päällä. Leikkaukset pystyi suorittamaan stereomikroskoopin alla. Värilliset kynsilakat eivät sopineet kuitujen poikkileikkauksiin. Niiden väriaineet estivät kuidun näkymisen, vaikka tarkoituksena oli saada kuitu paremmin näkyviin. Lisäksi värillisillä lakoilla oli huomattavasti pidempi kuivumisaika kuin värittömillä.

Nail Tek ei toiminut kovetusaineena, sillä se reagoi Maybelline New York 36:n kanssa aiheuttaen tummentumia ja aineen pehmenemisen. Lämpö toimi hyvin kynsilakkojen kuivumisajan lyhentämiseksi. Lämpölevyllä kynsilakan kuivumisen menevän ajan pystyi lyhentämään 15 minuuttiin.

Kuitututkimuksissa olisi tärkeää, että leikatun kuidun pystyisi palauttamaan vielä niin, että sille voisi tehdä tutkimuksia. Kynsilakan voi poistaa kuidun ympäriltä asetonilla. Asetoni ei tosin sovi kaikille kuiduille, sillä se liuottaa niitä.

6.1.3 Entellan New väliaineena

Entellan New toimi erinomaisesti pipetinkärkitekniikassa. Työn pystyi tekemään kokonaisuudessaan stereomikroskoopin alla. Tekniikan etu oli poikkileikkausten kerättävyys ja leikkeiden saaminen objektilasille oikein päin. Tosin väliaineen kuivuminen vei liian pitkään asetettuihin vaatimuksiin nähden.

Entellan New:n pystyy laimentamaan ksyleenillä, eli kuidun pystyy mahdollisesti palauttamaan väliaineesta. Tätä ei kokeiltu, joten puhtaan ksyleenin vaikutusta kuituihin ja palautuksen toimivuutta ei tiedetä.

6.1.4 Laminointi

Laminointi kuitujen poikkileikkauksiin toimi hyvin. Laminointikalvo oli väliaineena hie- man kovaa, mutta leikkeet onnistuivat hyvin, kun leikkauksen sai menemään koh- tisuoraan kuitua kohden. Laminointikalvolla poikkileikkausten tekeminen oli kaiken kaikkiaan helppo suorittaa. Tekniikka oli nopea ja leikkeet oli helppo kerätä stereomik- roskoopin alla. Lisäksi ne oli helppo asettaa oikein päin objektilasille. Laminointikalvo- jen erottaminen toisistaan on mahdollista, jolloin kuidun voi palauttaa laminointikalvolta.

Laminointikalvon taustan tummentamisyriytykset eivät onnistuneet. Polyeteenin ja tussin kanssa laminointikalvon kerrokset eivät kiinnittyneet toisiinsa. Kynsilakka oli liian sot- kuinen, eikä kuitu erottunut lakasta. Liitteessä 1 on vaalea asetaattikuitu ja vaalea bi- komponenttikuitu laminointikalvon kanssa leikattuna. Kuvista voi nähdä, että kuidun erottaa riittävän hyvin pelkältä laminointikalvolta ilman tummennusta.

6.2 IR- ja ATR-spektrien vertailu

Mittausvaiheessa huomattiin, ettei joitakin kuitutyyppisiä pysty mittaamaan ATR-tekniikalla. Jos kuitu oli erityisen kova, kide ei saanut kunnon kontaktia sen kanssa, jolloin spektristä ei tullut hyvä. Kiteen osuminen näytteeseen tarkistettiin jokaisen mittauksen jälkeen painaumasta. Paineen lisäämisellä ei ollut vaikutusta akryylin ja polyamidin spektreihin, mutta polyesterin ja elastaanin spektrit olivat huomattavasti parempia suuremmalla paineella. Paineen vaikutus kuituun on siis tapauskohtainen. Tiedot työssä käytetyistä kuidusta on koottu liitteeseen 2. Liitteessä on myös maininnat kaikkien mitattujen kuitujen mitattavuudesta ATR-tekniikalla.

Spektreistä valittiin muutamia esimerkkejä ja kuitututkimuksissa yleisimmin esiintyviä tai oleellisia kuituja tarkempaan tarkasteluun. Yleisimmät kuidut ovat akryyli, polyamidi, polyesteri, viskoosi, ja polyolefiini.

Liitteessä 3 olevissa spektreissä ovat selluloosamuuntokuidut asetaatti, lyocell, modaali ja viskoosi (*rayon*). Asetaatti on ainoa selluloosamuuntokuiduista, jonka pystyy erottamaan muista, koska sillä on voimakas asetaattipiikki 1739 cm^{-1} :ssa. Muut selluloosakuidut ovat spektraalisesti liian lähellä toisiaan, jotta kuidun laatu voidaan varmuudella määrittää. Selluloosakuituja ei pysty erottamaan toisistaan (asetaattia lukuun ottamatta) IR-tekniikallakaan. ATR-tekniikka ei siis ole tässä suhteessa epätarkempi tekniikka.

Liitteenä 4 on kuva elastaanista (*spandex*) mitattuna IR- ja ATR-tekniikalla. IR-tekniikalla elastaania on vaikea mitata, koska sitä ei pysty litistämään. Spektrit ovat usein huonoja johtuen kuidun liiasta absorptiosta. ATR-tekniikalla mitattuna spektrissä piikit erottuvat paremmin ja näin ollen se on informatiivisempi kuin normaali transmisiospektri. Molemmilla tekniikoilla elastaani on kuitenkin tunnistettavissa.

Akryylin transmissio- ja ATR-spektrit ovat liitteenä 5. Akryylille tunnusomainen $\text{-C}\equiv\text{N}$ -sidoksesta tuleva piikki näkyy 2243 cm^{-1} :ssa. Akryylille tyypillinen karbonyyliryhmän absorptiosta syntyvä terävä piikki näkyy 1732 cm^{-1} :ssa. ATR-tekniikalla mitatussa spektrissä tämä ja muut piikit ovat erittäin pieniä verrattuna transmissiolla mitatun spektrin samaisiin piikkeihin. Tämän ajateltiin johtuvan hajavalosta, joten spektri mitattiin pienellä aukkokoolalla, mutta sillä ei ollut merkitystä lopputuloksille. Huono spektri voi johtua huonosta kontaktista tai kuidun pinta-aineista. ATR-spektri on hyvin mitäänsanomattoman näköinen, mutta siinä on kuitenkin havaittavissa akryylin tunnusomaiset piikit. ATR-spektrin skaalaaminen koko kuvaan antaa parempaa informaatiota, sillä liitteenä oleva ATR-spektri skaalautuu IR-spektrin mukaan.

Polyamidin (*nylon*) ATR- ja IR-spektrit ovat liitteenä 6. Polyamidi sopii ATR-mittauksiin hyvin näytteen esikäsittelyn puolesta. Polyamidia on vaikea litistää transmissiomittaus- ta varten, minkä takia sen IR-spektriin eivät ole erottunut alueen 1730 cm^{-1} – 900 cm^{-1} piikit kunnolla. ATR-spektrissä piikit ovat erottuneet tuolle alueelle paremmin, mutta 3000 cm^{-1} alueella ATR-spektri on hieman huonompi. Polyamidille tyypillinen N-H-venytys näkyy normaalisti alueella 3100 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} . IR-spektrissä tämä alue 2800 cm^{-1} :iin asti on paljon intensiivisempi. Polyamidi sopii mitattavaksi molemmilla tekniikoilla, mutta ATR-tekniikalla sormenjälkialueesta saa parempaa informaatiota.

Polyesterin ATR- ja IR-spektrit ovat liitteenä 7. Spektrien erot eivät ole niin huomattavia kuin muilla kuitutyypeillä, ja ne ovat hyvin samanlaiset. 3000 cm^{-1} :n tienoilla piikit eivät näy ATR-spektrissä niin intensiivisinä kuin IR-spektrissä. Lisäksi ATR-spektrissä osasta piikeistä jää haarautuneisuus puuttumaan ja ne ovat muutenkin matalia. ATR-spektri on tunnistettavissa polyesteriksi, sillä on tyypilliset piikit alueilla 1650 cm^{-1} – 1850 cm^{-1} (C=O) ja 1000 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} (C-O). Lisäksi paradisubstituoidut polyesterit antavat spesifisen piikin n. 730 cm^{-1} :ssä. [11, s. 209–214.] Liitteessä olevan polyesterin spektreissä näkyy luvulla 727 cm^{-1} terävä piikki, joka johtuu luultavasti tästä substituutiosta.

Polyolefiinin ATR- ja IR-spektrit ovat liitteenä 8. Spektri on polypropeenista, joka kuuluu polyolefiineihin. ATR-spektrissä alue 2900 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} jää huomattavasti matalammaksi, kuten myös piikit 1455 cm^{-1} ja 1375 cm^{-1} . Sormenjälkialueella ATR-spektrissä piikit jäävät todella mataliksi. Kuidun ATR-spektri on tunnistettavissa olefiiniksi ja spektrin piikit näkyvät selkeämmin ilman IR-spektrin skaalausta.

Polytrimetyleenitereftalaatin ATR- ja IR-spektrit ovat liitteenä 9. Spektreissä on nähtävissä suuri ero 3000 cm^{-1} :n kohdalla. IR-spektrissä tällä alueella näkyy merkittävinä kaksi piikkiä, jotka ovat ATR-spektrissä hyvin pieniä. Muutkaan piikit eivät alueella 1700 cm^{-1} – 725 cm^{-1} ole yhtä intensiivisiä kuin IR-spektrissä. Kuitu on käytännössä polyesteriä ja ATR-spektrissä ovat havaittavissa polyesterin tyypilliset piikit alueilla 1714 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} . Kuitenkin 3000 cm^{-1} alueen piikki on hyvin pieni ATR-spektrissä, mutta kaikki isoimmat piikit ovat näkyvissä spektrissä. Kuidun IR-spektristä huomaa, ettei kuitu ole litistynyt riittävästi, sillä piikit näyttävät siltä, että ne katkeaisivat kesken. Testin kahden muun kuidun (bikomponenttikuitu PTT/PET ja polymaitohappokuitu, PLA) spektreissä on nähtävissä sama ilmiö: 3000 cm^{-1} kohdalla ATR-spektrin piikit ovat matalia, mutta 2000 cm^{-1} – 700 cm^{-1} alueelle erottuvat tärkeimmät piikit.

Harvinaisempien kuitujen polyarylaatti (*polyarylate*) ja polyakrylaatti (*polyacrylate*) spektrit ovat laadullisesti hyviä ja verrattaessa IR-spektreihin ei näy huomattavia eroja. Sulfarin ja PBI:n (*polybenzimidazole*) ATR-spektreissä piikit eivät näy yhtä intensiivisinä kuin IR-spektreissä. Spektrit ovat erittäin vaatimattomia ja tunnistus ATR-tekniikalla ei välttämättä ole mahdollista.

Kuituja, joita ei voi mitata ATR-tekniikalla, ovat klorokuidut (*Chlorofiber*) ja hiilikuidut (*carbon*). Klorokuidut ovat liian kovaa materiaalia, jotta kide saisi kunnan kontaktin niihin. Hiilikuidut katkeavat kiteen paineesta.

6.3 Kuitujen tunnistettavuus ATR-spektreissä

Kysymyksenä oli, pystyykö ATR-tekniikalla erottamaan kuitutyyppit toisistaan. Liitteenä 10 on kaksi kuvaa, joissa on yhteensä kuuden esimerkkikuidun spektrit. Spektrit on sovitettu koko kuvaan. Niistä voidaan havaita, että spektreissä on erilaisia piikkejä, joiden avulla eri kuidut voidaan erottaa toisistaan.

Akryylin, aramidin ja polyesterin voi erottaa toisistaan. Akryylin pystyy erottamaan muista kuitutyypeistä akryyliipiikin ansiosta, joka näkyy n. 2240 cm^{-1} . Akryyleista saa suhteessa muihin ATR-spektreihin huonon spektrin. Intensiiviset piikit näkyvät heikosti, mutta ne ovat niin tunnusomaisia akryylille, että kuitu on tunnistettavissa spektristä. Polyesterin tunnistaa sen terävästä karbonyyliipiikistä n. 1700 cm^{-1} , C-O –sidoksesta 1240 – 1270 cm^{-1} . Aramidin amidisidoksien tuplapiikit näkyvät noin 1640 cm^{-1} ja 1530 cm^{-1} . [11, s. 210–215.]

Polyamidin (*nylon*), olefiinin ja polyesterin voi myös erottaa toisistaan. Polyolefiinin tunnistaa sen laadusta riippuen vahvasta absorptiosta n. 3000 cm^{-1} . Polyamidin amidisidokset näkyvät alueilla n. 1640 cm^{-1} ja 1530 cm^{-1} . Polyamidissa ja aramidissa on molemmassa amidiryhmiä, mutta spektrit eroavat toisistaan muilta alueilta. Lisäksi aramidin amidipiikeissä näkyy haarautumista.

Laskusovelluksen, joka muuttaa ATR-spektrit IR-spektrien kaltaisiksi, käyttö ei tuottanut toivottavia tuloksia. Sovellus ei vaikuttanut spektreihin merkittävästi, ja joissakin tapauksissa laskuohjelma teki spektreihin ylimääräisiä, olemattomia piikkejä. Tästä syystä Rikosteknisen laboratorion kannattaa luoda oma kirjasto ATR-spektreille.

Kuitututkimuksessa kuitujen spektrien tutkiminen on vertailua, jossa verrataan näytekuidun ja vertailukuidun spektriä keskenään. ATR-tekniikka vaikuttaisi sopivan tähän tarkoitukseen ja kuitujen tunnistamiseen yleisimmillä kuiduilla, silloin kun näytemateriaalia ei saa tuhota.

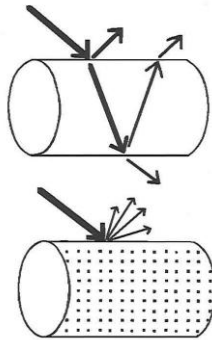
6.4 Häiriöt spektreissä

Kuitujen spektreissä esiintyy helposti häiriöitä, sillä mitattavat näytteet ovat pieniä ja joskus epätasalaatuisia. Mitattujen spektrien häiriötekijöitä on yritetty kartoittaa seuraavassa.

Matalahuippuiset, tylpät piikit voivat olla seurausta näytteestä, joka absorboi liikaa säteilyä. Kuidun voi litistää uudelleen, jolloin ongelman pitäisi kadota, kun kyseessä on normaali IR-mittaus. [1, s. 209.]

Hajasäteily johtuu säteilystä, joka ei osu kuituun. Tämä aiheuttaa spektrin pystysuuntaisen puristumisen, jolloin piikit ovat matalia ja transmittanssi on alle 100 %. [1, s. 211.] ATR-tekniikassa tämä on luultavimmin suurin syy spektrien huonoon laatuun. Tätä yritettiin korjata pienentämällä aukkokoko $50\text{ }\mu\text{m}$ x $50\text{ }\mu\text{m}$ kokoiseksi. Se ei kuitenkaan toiminut kaikissa tapauksissa.

Harhaileva pohjaviiva voi johtua useasta eri ongelmasta. Jyrkkenevä pohjaviiva voi kertoa mikroskoopin vääristä asetuksista, kuten väärin asetetusta taustasta. Pohjavii-
van muutokset voivat myös johtua energian hajaantumisesta. Tätä tapahtuu silloin, kun säteily osuu kuidun epätasaisuuksiin tai himmenteisiin (ks. kuva 12). [1, s. 210.]



Kuva 12. Valon heijastuminen kuidusta [2, s. 37].

Ylempänä kuvassa on kirkas kuitu, jonka läpi valo pääsee. Alempana kuvassa on himmenninaineita sisältävä kuitu. Valo ei pääse kulkemaan kuidun läpi, jossa on himmenninaineita. Säteily heijastuu pois päin kuidusta, jolloin spektrin piikit jäävät pieniksi.

7 Yhteenveto

7.1 Poikkileikkaukset

Opinnäytetyön ensimmäisenä tarkoituksena oli kehittää poikkileikkausmenetelmä teko-
kuiduille. Tekokuitujen poikkileikkausmenetelmälle asetetut vaatimukset olivat aika,
resurssit ja sopivuus kuitututkimuksiin rikosteknisessä laboratoriossa. Lisäksi työtä teh-
dessä tuli ilmi muitakin asioita, kuten leikkeiden kerättävyys ja kuitujen palautettavuus.
Asetettuihin vaatimuksiin nähden tekokuitujen poikkileikkausten suorittaminen la-
minointikalvolla oli kokeilluista menetelmistä paras, sillä se oli huomattavan nopea ja
leikkaaminen tapahtui mikroskoopin alla, jolloin leikkeet eivät kadonneet. Laminointi-
kalvo materiaalina on kovaa, mutta leikattavissa, ja tekniikka on helppo oppia. Kuidut
olivat myös palautettavissa kalvolta, eikä tekniikkaan tarvinnut käyttää kemikaaleja,
mikä taas puolestaan lisäsi sen turvallisuutta.

Värittömien kynsilakkojen käyttäminen väliaineena pisaratekniikassa on myös mahdollinen vaihtoehto poikkileikkausten suorittamiseen. Se on hieman vaativampi tekniikka kuin laminointikalvon käyttö, sillä leikkeiden täytyy olla ohuempia. Materiaalina lakka on helpommin leikattavaa partaterällä kuin laminointikalvo. Tosin kynsilakkojen liuottimien vaikutusta kuituihin ei ole tutkittu.

Henkilölle, joka ei ole aikaisemmin tehnyt kuidun poikkileikkausta, Entellan New:n käyttö pipetinkärkitekniikalla on paras vaihtoehto. Aineen kuivumisessa menee kauan, mutta tekniikalla ei voi epäonnistua, sillä leikkeet ovat helposti kerättävissä ja asetettavissa oikein päin objektilasille. Lisäksi leikkeiden ei tarvitse olla kovin ohuita, sillä pipetin kärjen ansiosta poikkileikkaus menee aina oikein päin. Tosin kuidun palautettavuutta ei tässä yhteydessä tutkittu.

7.2 ATR-tekniikan käyttö kuitututkimuksissa

Opinnäytetyön toisena tarkoituksena oli tutkia ATR- ja IR-spektrien eroja ja ATR-tekniikan sopivuutta kuitumittauksiin. Suurin analyttinen ero ATR-tekniikalla on transmissioon verrattuna pintakemian suurempi vaikutus ATR-spektriin. ATR-tekniikka antaa enemmän informaatiota pintamateriaalista. Tämä voidaan nähdä etuna sekä haittana. Tekniikka antaa enemmän informaatiota päällystettyjen kuitujen pinnasta, mutta samalla ympäristöstä johtuvat kontaminaatiot näkyvät paremmin. Esimerkiksi samasta sohvasta otetut kuidut, jotka on otettu päällyskankaasta ja pohjasta, voivat antaa erilaisen spektrin ATR-tekniikalla mitattuna [11, s. 205–206]. Voi olla, että pintamateriaalin takia muutamien kuitujen ATR-spektrit olivat huonoja. Piikkien huonot intensiteetit voivat myös johtua materiaalin kovuudesta tai pinta-aineista, sillä väriaineet ja kontaktin puute vaikuttavat säteilyn tunkeutuvuuteen haittaavasti.

Spektreissä oli myös visuaalisia eroavaisuuksia. ATR-spektreissä alue 3000 cm^{-1} – 1700 cm^{-1} oli erottunut huomattavasti huonommin kuin transmissiospektreissä, kun taas pidemmällä aallonpituuksilla ATR-spektrien piikit näkyivät paremmin. ATR-spektrien piikkien intensiteetit olivat useimmissa tapauksissa hyvin matalia IR-spektreihin verrattuna. Piikit saadaan kuitenkin näkyviin oikealla skaalauksella ATR-spektreihinkin.

Yleisimmät kuidut akryyli, polyamidi, polyesteri ja polyolefiinit ovat tunnistettavissa ATR-tekniikalla. Viskoosia, joka on myös yleinen tutkimuskohde, ei voi erottaa muista selluloosakuiduista. Viskoosin valmistajasta riippuen vaikuttaisi siltä, että kide ei saa kaikkien viskoosikuitujen kanssa kunnollista kontaktia. Viskoosin tunnistamiseksi tarvitaan muita tekniikoita. Asetaattikuidun voi erottaa muista selluloosakuiduista spesifisistä piikeistä. Selluloosakuidut ryhmänä on helppo tunnistaa spektreistä. Myös joitakin harvinaisia kuituja voidaan tunnistaa, kuten aramidi, polyarylaatti ja polyakrylaatti. Vaikka akryylin spektrin piikkien intensiteetit ovat huonoja, se on helpompi mitata ATR-tekniikalla esikäsitelynsä puolesta, sillä se hajoaa herkästi transmissiomittauksia varten litistäessä.

Vaikeasti litistettävien kuitujen kuten polyuretaanin tai polyamidin mittaukseen kannattaisi käyttää ATR-tekniikkaa, sillä näiden kuitujen piikit erottuvat paremmin ATR-spektrissä kuin transmissiolla mitatessa.

Erittäin ohuista kuiduista voi olla vaikea saada spektriä, sillä säteilystä suuri osa menee näytteestä ohi. Kiteen mittausalue on kuidun osumakohtaan nähden suuri. Tällöin energiasta osa menee hukkaan ja näytteestä saatu informaatio jää suhteessa mittausalueeseen pieneksi. IR-mittauksilla litistetyllä kuidulla on suurempi pinta-ala, jolloin mittauskaukon ei tarvitse olla niin pieni kuin ATR-tekniikassa.

ATR-spektreissä oli havaittavissa piikkien haarautuneisuudessa puutteita ja muutoksia verrattuna IR-spektreihin. Rutiinikuitutyössä verrataan spektrien piikeistä myös niiden haarautuneisuutta mahdollisten erojen löytämiseksi, mutta lausunnoissa ei ilmoiteta muuta kuin kuidun laatu. Näin ollen mittausten menetelmän ei tarvitse olla niin tarkka, että pienimmät haarautuneisuudet näkyisivät tarkemmin kuin ATR-tekniikassa.

ATR on sopiva mittaustekniikka kuitututkimuksille. Näytteen esikäsitely helpottuminen nopeuttaa tutkimusprosessia ja kuidun säilyvyys on suuri etu tulosten myöhemmän tarkastelun kannalta. Tosin kaikki kuidut eivät ole mitattavissa ATR-tekniikalla, mutta sama ongelma on myös IR-tekniikalla.

8 Lopuksi

Poikkileikkausmenetelmän kehitys onnistui ja tekniikasta tehtiin pienimuotoinen koulutus ja ohjeistus henkilökunnalle. Poikkileikkauksen sisällytystä kuitututkimusprosessiin täytyy miettiä, sillä tutkimukset suoritetaan tietyssä järjestyksessä. Kuitua kuluu leikkauksen tekemiseen, joten sen voisi tehdä ATR-mittauksen jälkeen. IR-mittauksen jälkeen poikkileikkaus ei ole mahdollinen, sillä litistetylle kuidulle ei voi tehdä leikkausta. Poikkileikkauksen sisällyttäminen tutkimusprosessiin edellyttäisi siis ATR-tekniikkaan siirtymistä kuitujen laatumittauksissa. Toisinaan kuitu on niin pitkä, että sen voi puolittaa, jolloin toiselle osalle voi suorittaa poikkileikkauksen ja toiselle muita tutkimuksia.

ATR-tekniikkaa pystyy käyttämään tekokuitujen tunnistuksessa, mutta kaikki kuidut eivät ole mitattavissa tällä tekniikalla. Kuitujen pintakäsittely vaikuttaa merkittävästi mitattavuuteen, ja näitä kaikkia tekijöitä ei tunneta. ATR-tekniikan käyttäminen kuitututkimuksessa kannattaisi aloittaa asteittain. Kuidut voisi ensin mitata ATR-tekniikalla, ja jos spektrit eivät ole hyviä, kuidut voidaan vielä litistää ja mitata transmissiolla

Poikkileikkausmenetelmän kehittämisen myötä ajateltiin bikomponenttikuidun tunnistamisen olevan mahdollista poikkileikkauksen avulla. Poikkileikkausmenetelmän käyttö bikomponenttikuitujen tunnistukseen ei kuitenkaan ole täysin varma keino. Liitteessä 1 on bikomponenttikuidun (PTT/PET) poikkileikkaus, jossa näkyy reunalla ohut kerros, joka mahdollisesti on toista polymeeria. Polarisoinnin avulla komponentteja ei voinut erottaa toisistaan. Tekniikalla ei pysty näkemään kuidun rakenteesta eri polymeerejä, jos ne eivät ole selvästi erivärisiä tai polarisoi selvästi eri tavalla [6].

Bikomponenttikuidun tunnistamista varten suositellaan *Infrared Chemical Imaging*-tekniikkaa. Tekniikalla luodaan kuidun rakenteesta kolmiulotteinen kuva, jossa näkyy intensiteettien ja taajuuksien muutoksia. [6.] Työssä käytetyssä FTIR-laitteessa on tämä ohjelma, jota voitaisiin jatkossa kokeilla bikomponenttikuitujen tunnistamiseen. Toinen mahdollinen vaihtoehto on laboratoriossa sulamispisteen mittaaminen, sillä kuidun komponenttien sulamispisteet ovat eri (PTT 230 °C ja PET 254 °C) [25, s.20].

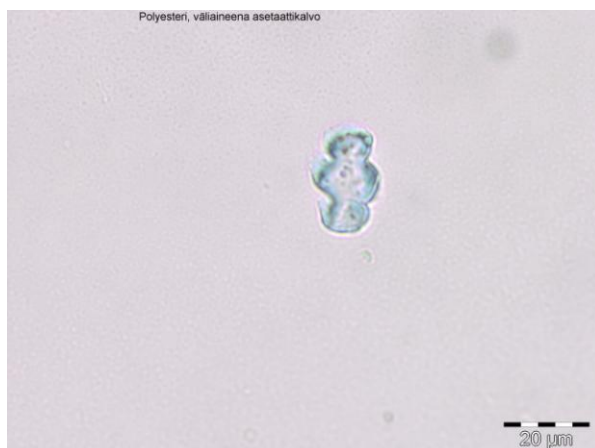
Lähteet

- 1 Robertson, James. 1992. *Forensic Examination of Fibers*. Melksham: Simon & Scuster International Group.
- 2 Boncamper, Irma. 2011. *Tekstiilioppi, kuituraaka-aineet*. Hämeenlinna: Hämeen Ammattikorkeakoulu.
- 3 Finatex, tekstiili ja vaateteollisuus Ry. Muuntokuidut. Verkkodokumentti. <<http://www.finatex.fi/index.php?mid=7&pid=70>>. Luettu 8.10.2012.
- 4 Virtuaaliammattikorkeakoulu. 2006. Synteettiset tekokuidut. Verkkodokumentti. <<http://www.virtuaaliamk.fi/opintojaksot/030507/1086702266491.htm>>. Luettu 26.9.2012.
- 5 Federal Trade Commission. 2011. Rules and Regulations Under the Textile Products Identification Act, 16 CFR Part 303.
- 6 Forensic Analysis of Bicomponent Fibres Using Infrared Chemical Imaging. 2006. Flynn, Katherine; O'Leary, Robyn etc. *Journal of Forensic Sciences* 2006; 51 (3) s. 586–603.
- 7 Petraco, Nicholas & Kubic, Thomas. 2004. *Color Atlas and Manual of Microscopy for Criminalists, Chemists, and Conservators*. Boca Rator: CRC Press.
- 8 De Forest, Peter R.; Gaensslen, R. E. etc. 1983. *Forensic Science, An Introduction to Criminalistics*. New York: McGraw-Hill.
- 9 Rantala, Immo & Lounatmaa, Kari. 1998. *Biologinen Valomikroskopia*. Helsinki: Yliopistopaino.
- 10 The Textile Institute. 1975. *Identification of Textile Materials*. Seventh edition. Portsmouth: Crosvenor press.
- 11 Robertson, James & Grieve, Michael. 1999. *Forensic Examination of Fibres*. Second edition. Padstow: Taylor & Francis.
- 12 Orgaanisen kemian jaosto. 2005. Mitä on UV-spektroskopia? Verkkodokumentti. <<http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaaninenkemialabraopas/metodit/reakseuranta/UV/UV.htm>> Luettu 21.7.2012.
- 13 Häyrinen, Erkki. 1957. *Tekstiilikuitujen ja -tuotteiden arvostelu ja tutkiminen*. Porvoo: WSOY.
- 14 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). 2007. Verkkodokumentti. <<http://www2.cemr.wvu.edu/~wu/mae649/ftir.pdf>> Luettu 18.10.12
- 15 McMurry, John. 2008. *Organic Chemistry*. Seventh edition. Belmont: Brooks/Cole.
- 16 Jaarinen, Soili; Niiranen Jukka. 2005. *Laboratorion analyysitekniikka*. 5., uudistettu painos. Helsinki: Edita.

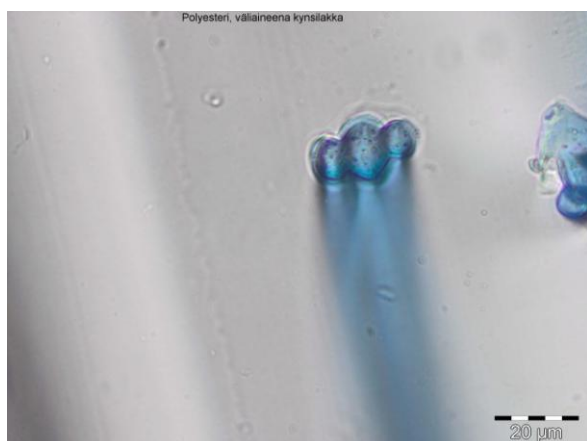
- 17 International training courses 2008: Surface analytics & Sample preparation Part 1. Bruker Optic GmbH Ettlingen. DR Armin Gembus.
- 18 The European Textile and Hair Group. 2012. Best Practise Guidelines for Forensic Examination of Fibres, Infrared Analysis of Textile Fibres. European Network of Forensic Science Institutes.
- 19 Single Fiber Analysis by Internal Reflection Infrared Microspectroscopy. 2001. Liling, Cho etc. Journal of Forensic Sciences 2001; 46 (6) s. 1309–1314.
- 20 The European Textile and Hair Group. 2001. The Manual of Best Practise for the Forensic Examination of Fibres. Wiesbasen: BKA.
- 21 Bruker optic GmbH. 2004. Hyperion, Users manual 1st updated edition.
- 22 Bruker optic GmbH.2008. FT-IR-microscopy: Hyperion + OPUS. Bruker Optics training course.
- 23 Samevall, Malin. 2008. Cross sectional analysis of Textile Fibers. Projektarbete. Linköpings Universitet.
- 24 Barna, Charles E., etc. 1986. Technical Note: A New Method for Cross-Sectioning Single Fibers. Journal of Forensic Sciences Vol. 32 3/1987, s. 761–767.
- 25 Muovit vaatetustekniikassa. 2012. Verkkodokumentti.
<<https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/LAMK/pruju.pdf>> Luettu 11.10.2012.

Poikkileikkauksia (suurennos 64x)

Poikkileikkaus polyesterikuidusta, leikattu mikrotomilla, väliaineena asetaattikalvo



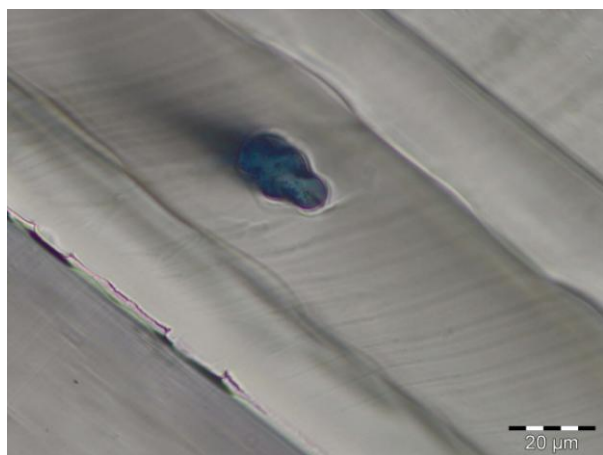
Poikkileikkaus polyesterikuidusta, väliaineena kynsilakka (Rimmel)



Poikkileikkaus polyesterikuidusta, väliaineena Entellan New



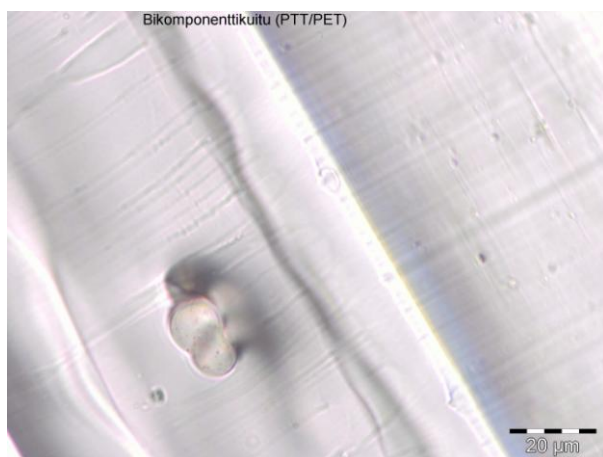
Poikkileikkaus polyesterikuidusta, väliaineena laminointikalvo



Poikkileikkaus asetaattikuidusta, väliaineena laminointikalvo.



Poikkileikkaus bikomponenttikuidusta PTT/PET, väliaineena laminointikalvo

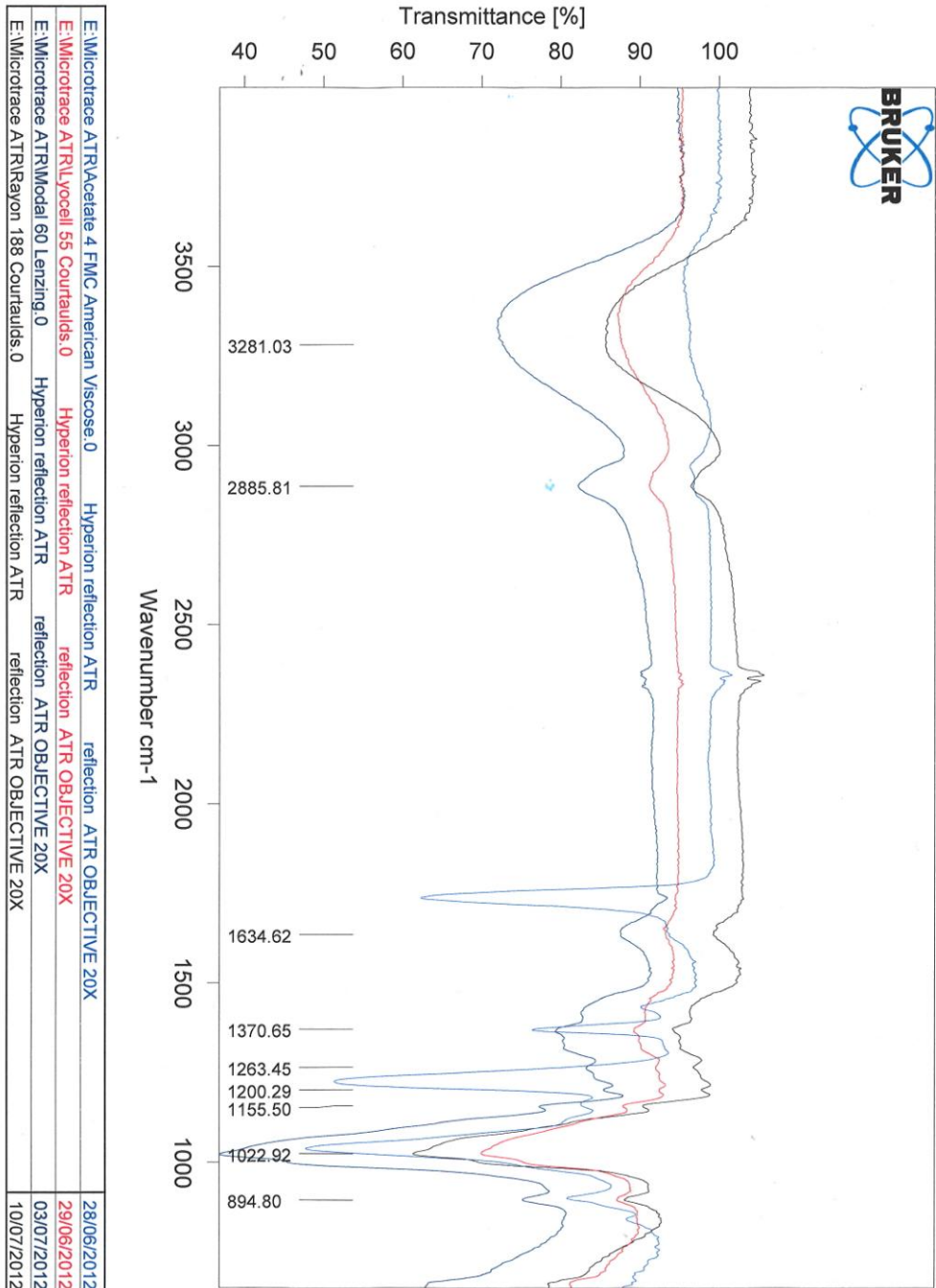


Taulukko ATR-tekniikalla mitatuista kuiduista ja niiden mitattavuus

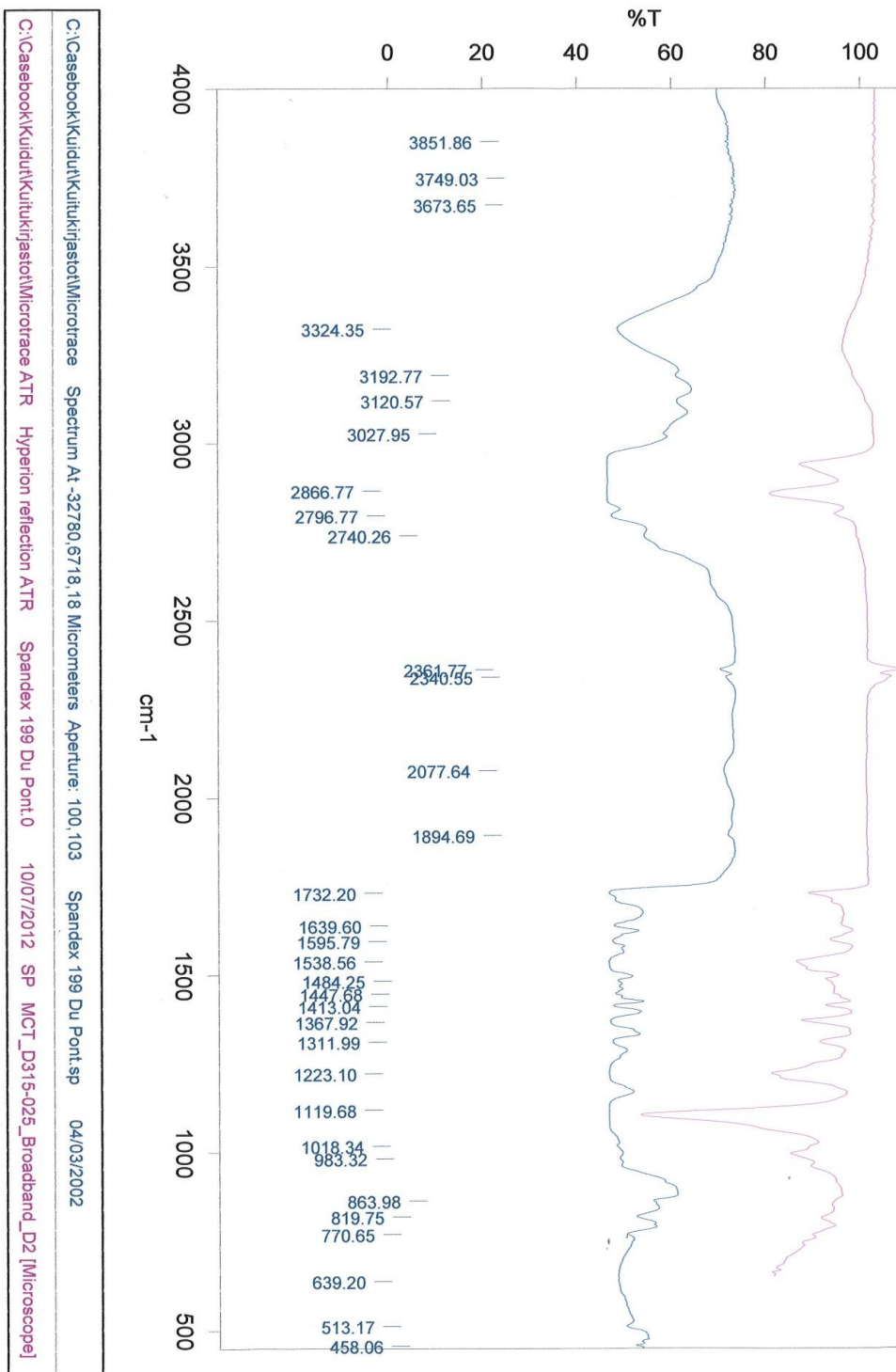
Mitattu kuitu	Microtrace numero	Valmistaja	Huomautukset
Acetate	1	Canadian Celanese	Asetaatista saa tunnistettavan spektrin.
Acetate	2	Celanese	
Acetate	3	Eastman Fibres	
Acetate	4	FMC American Viscose	
Acrylic	5	Asahi Chemical Co.	Akryylista saa huonon spektrin.
Acrylic	8	Bayer	
Acrylic	12	Courtaulds	
Acrylic	13	Cyanamid	
Acrylic	15	Cyanenta SA	
Aramid	49	Du Pont	Aramidista saa tunnistettavan spektrin.
Aramid	50	Du Pont	
Aramid	51	Du Pont	
Aramid	52	Du Pont	
Carbon	53	Toray	Hiilikuitu katkeaa ATR-kiteen paineesta.
Chlorofiber	54	FMC American Viscose	Klorokuiduista ei saa hyvää spektriä.
Chlorofiber	201	Rhone Poulenc	
Lyocell	55	Courtaulds	Lyocell:ia ei voi tunnistaa muista selluloosakuiduista.
Lyocell	56	Lenzing	
Lyocell	187	Courtaulds	
Modacrylic	57	Bayer	Modakryylista saa huonon spektrin.
Modacrylic	58	Eastman Fibres	
Modacrylic	59	Hoechst	
Modacrylic	61	Monsanto	
Modacrylic	62	Snia	
Modal	60	Lenzing	Modaalia ei voi tunnistaa muista selluloosakuiduista.
Nylon	74	Allied Signal Fibres	Polyamidista saa hyvän spektrin.
Nylon	87	BASF	
Nylon	89	Du Pont	
Nylon	104	ICI	
Nylon	106	Monsanto	
Olefin	121	Hercules Inc.	Olefiinista saa tunnistettavan spektrin.
Olefin	122	Hoechst Celanese	
Olefin	123	Philips	
Olefin	126	Shaw Industries	
Olefin	127	Shaw Industries	
PBI	129	Hoechst Celanese	PBI:sta saa huonon spektrin.
Polyacrylate	130	Courtaulds	Polyakrylaatista saa tunnistettavan spektrin
Polyarylate	131	Hoechst Celanese	Polyarylaatista saa tunnistettavan spektrin.

Polyester	132	Albany International	Polyesteristä saa hyvän spektrin.
Polyester	133	Allied Signal Fibres	
Polyester	135	Bayer	
Polyester	136	Du Pont	
Polyester	159	Hoechst	
Rayon	186	Acordis Fibres	Kuidusta saa huonon spektrin.
Rayon	188	Courtaulds	Viskoosia ei voi tunnistaa muista selluloosakuiduista.
Rayon	191	FMC American Viscose	
Rayon	197	Hoechst AG	
Rayon	198	Lenzing AG	Kuidusta saa huonon spektrin.
Spandex	199	Du Pont	Elastaanista saa hyvän spektrin.
Sulfar	200	Amoco	Kuidusta saa huonon spektrin.

Selluloosamuuntokuitujen ATR-spektrit

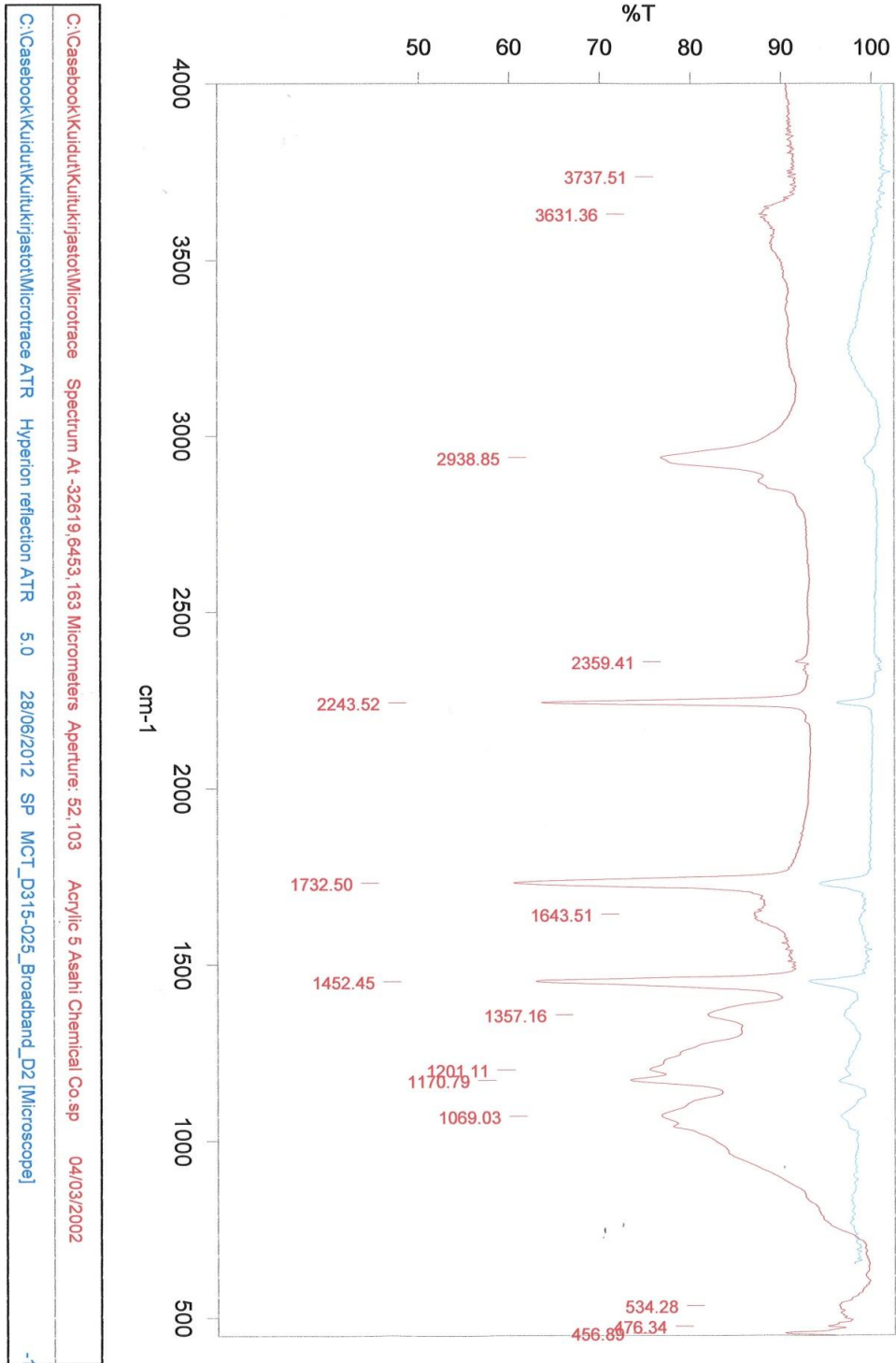


Spandexin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

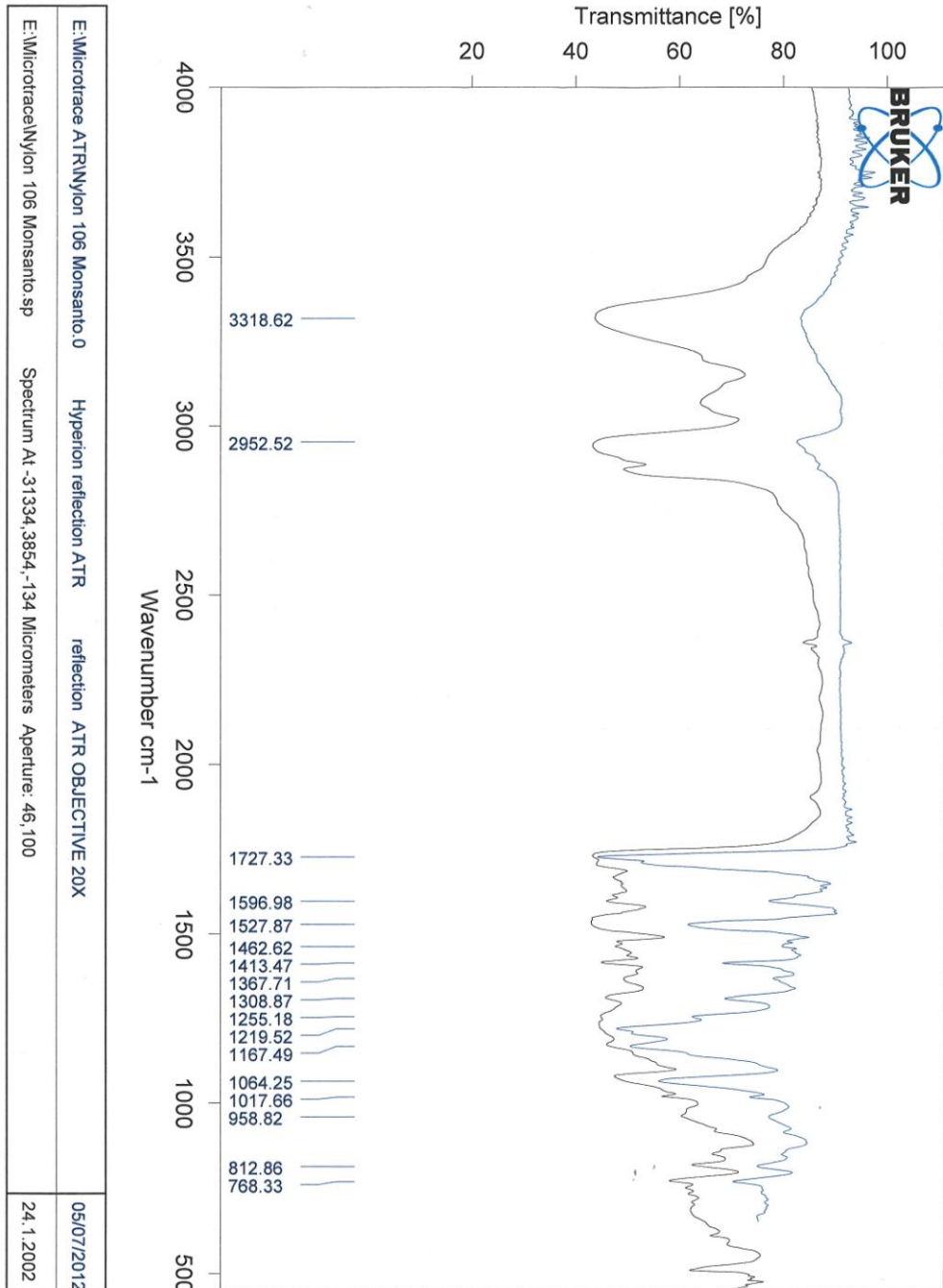


C:\Casebook\Kuidur\Kuitukirjasto\Microtrace Spectrum At-32780,6718,18 Micrometers Aperture: 100,103 Spandex 199 Du Pont.sp 04/03/2002
 C:\Casebook\Kuidur\Kuitukirjasto\Microtrace ATR Hyperion reflection ATR Spandex 199 Du Pont.0 10/07/2012 SP MCT_D315-025_Broadband_D2 [Microscope]

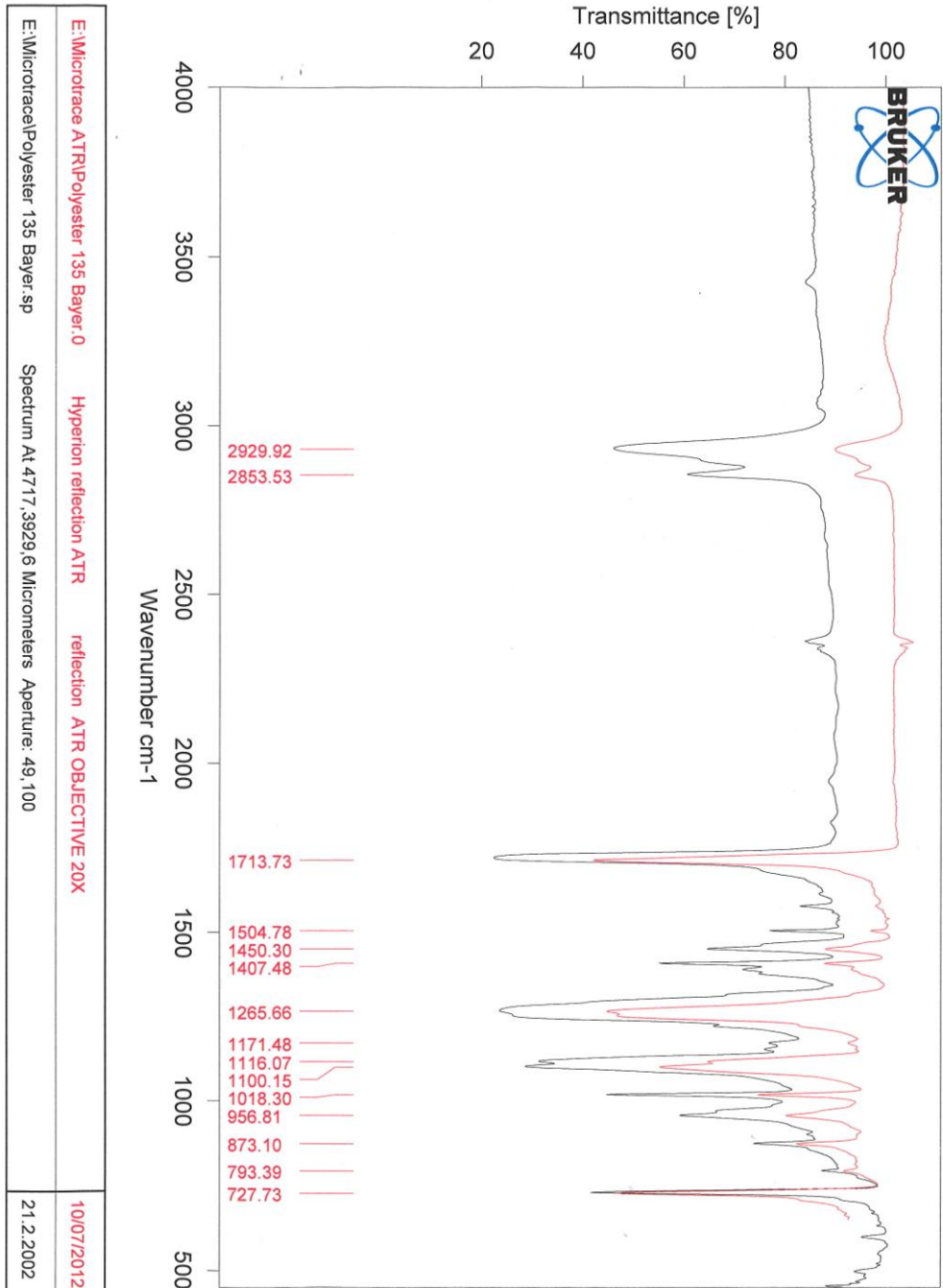
Akryylin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit



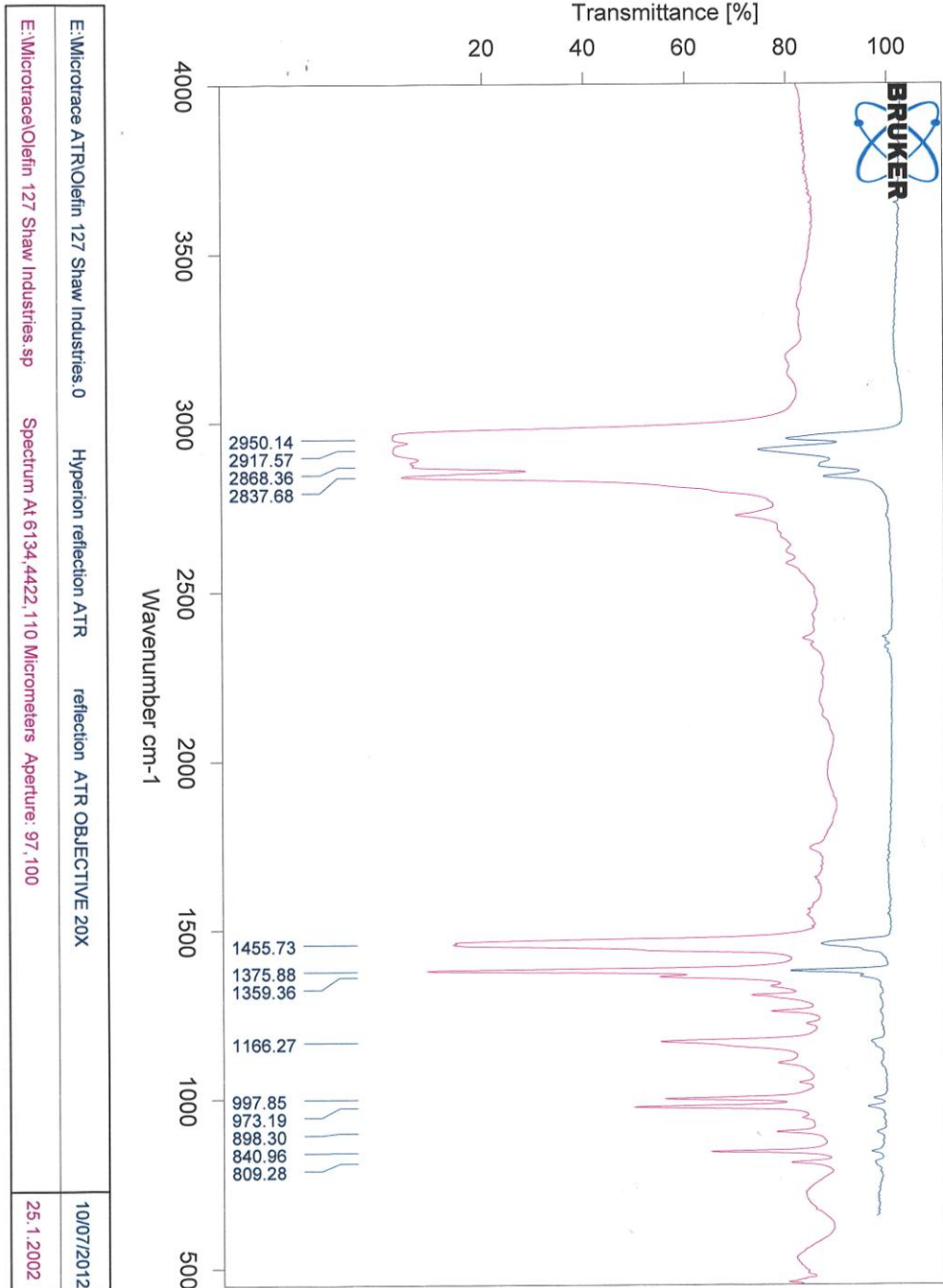
Polyamidin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit



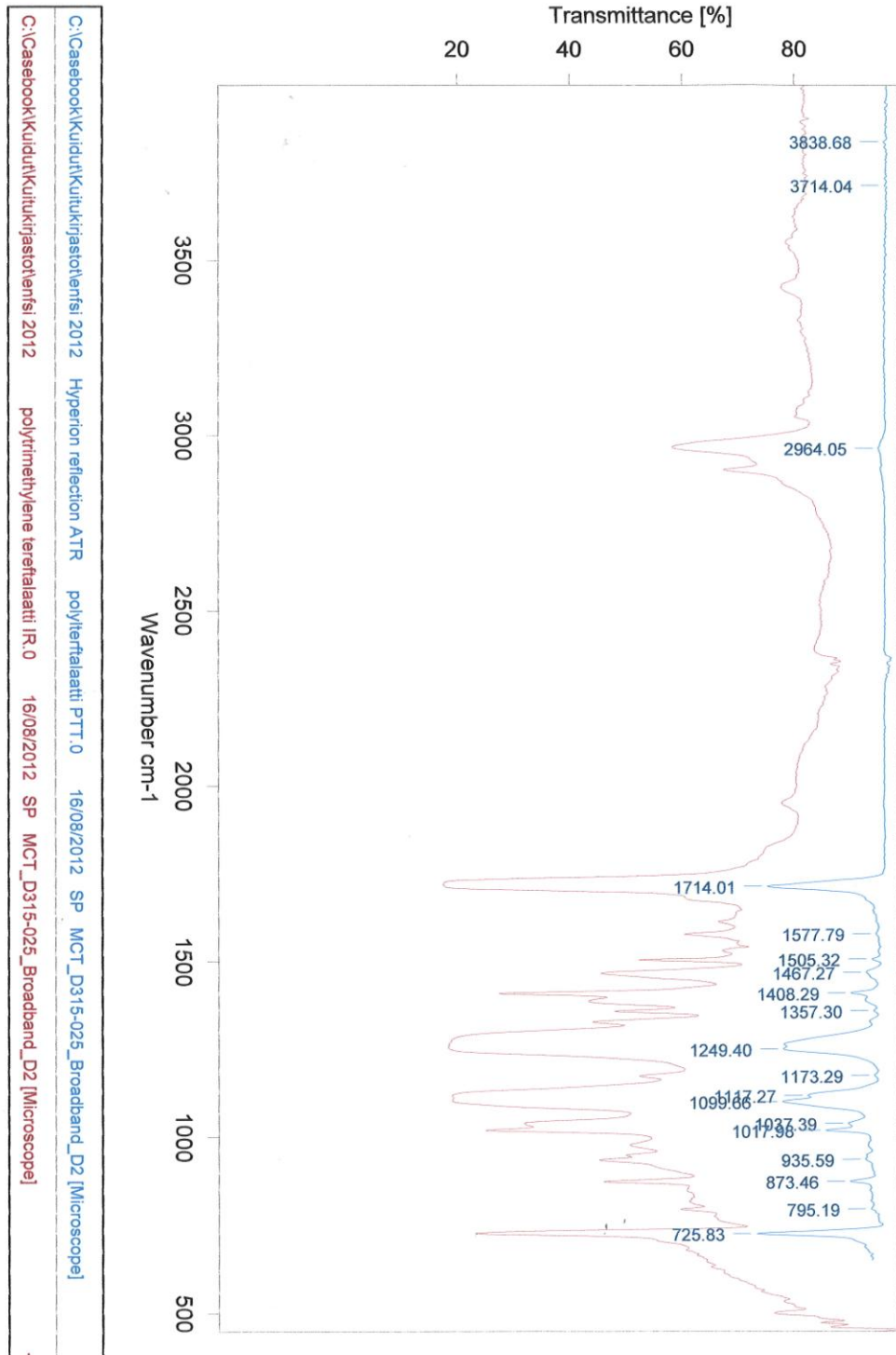
Polyesterin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit



Polyolefiinin ATR- ja IR-tekniikalla mitatut spektrit

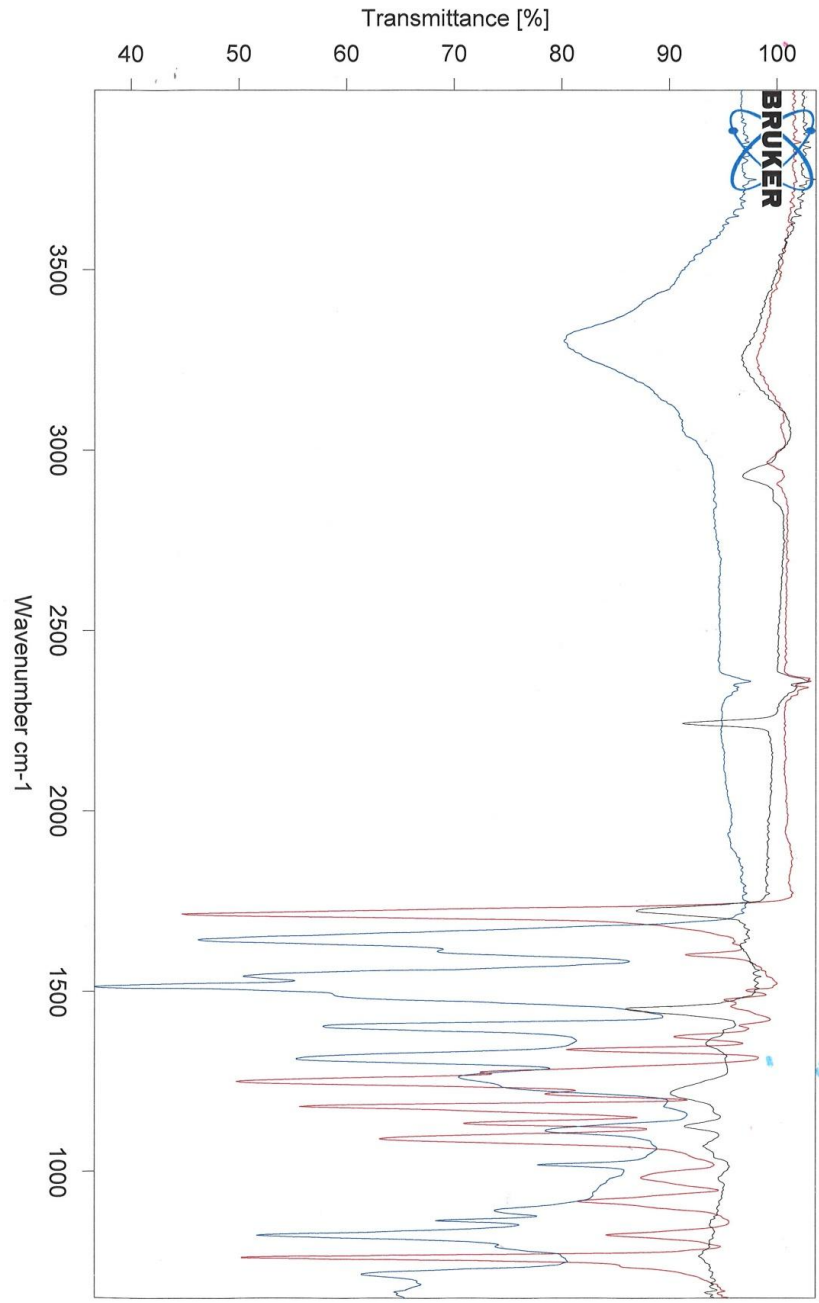


Polytrimetyleenitereftalaatin IR- ja ATR-spektrit



C:\Casebook\Kuidut\Kuitukirjasto\lenksi 2012 Hyperion reflection ATR polyterfalaatti PTT.0 16/08/2012 SP MCT_D315-025_Broadband_D2 [Microscope]
C:\Casebook\Kuidut\Kuitukirjasto\lenksi 2012 polytrimethylene tereftalaatti IR.0 16/08/2012 SP MCT_D315-025_Broadband_D2 [Microscope]

ATR-spektrien vertailu. Kuvassa akryylin, aramidin ja polyesterin ATR-spektrit



E:\Microtrace ATR\Cyanamid.0	Hyperion reflection ATR	reflection ATR OBJECTIVE 20X	28/06/2012
E:\Microtrace ATR\Aramid 49 Du Pont.0	Hyperion reflection ATR	reflection ATR OBJECTIVE 20X	28/06/2012
E:\Microtrace ATR\Polyester 133 Allied Signal Fibers.0	Hyperion reflection ATR	reflection ATR OBJECTIVE 20X	10/07/2012

ATR-spektrien vertailu. Kuvassa nylonin, olefiinin ja polyesterin ATR-spektrit

