

М.Б. Руденко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ АКРИЛОВЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ЭМАЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ЦЕЛЯХ ПРОИЗВОДСТВА ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

В статье оценивается возможность использования инфракрасной (ИК-) спектроскопии для установления очага возгорания автотранспортных средств по степени термического разрушения автомобильных эмалей кузовов автотранспортных средств. Вывод делается на основании исследования акриловых автоэмалей различных производителей.

Ключевые слова: пожарно-техническая экспертиза, очаг возгорания, ИК-спектроскопия, акриловые автоэмали, автотранспортные средства.

М. В. Rudenko

RESEARCH THE EXTENT OF THERMAL DESTRUCTION OF AN ACRYLIC AUTOMOBILE ENAMELS BY THE METHOD OF IR- SPECTROSCOPY WHILE IMPLEMENTING FIRE-TECHNICAL EX- AMINATION

The aim of the article is to estimate the possibility of the usage of IR- Spectroscopy in order to locate vehicle's inflaming, the analysis being based on the examination of the thermal destruction of an acrylic automobile enamels of vehicle's bodies. The conclusion is being made on studying various producers' acrylic autoenamels.

Key words: fire-technical examination, the location of inflaming, IR-spectroscopy, acrylic autoenamels, vehicle.

Ранее нами проводились исследования термического разрушения грунтовых акриловых покрытий кузовов автотранспортных средств методом ИК-спектроскопии в целях производства пожарно-технической экспертизы [1]. Представляется интересным выполнить аналогичные исследования с акриловыми лакокрасочными покрытиями кузовов автотранспортных средств для получения информации термического разрушения указанных объектов в

целях производства пожарно-технической экспертизы.

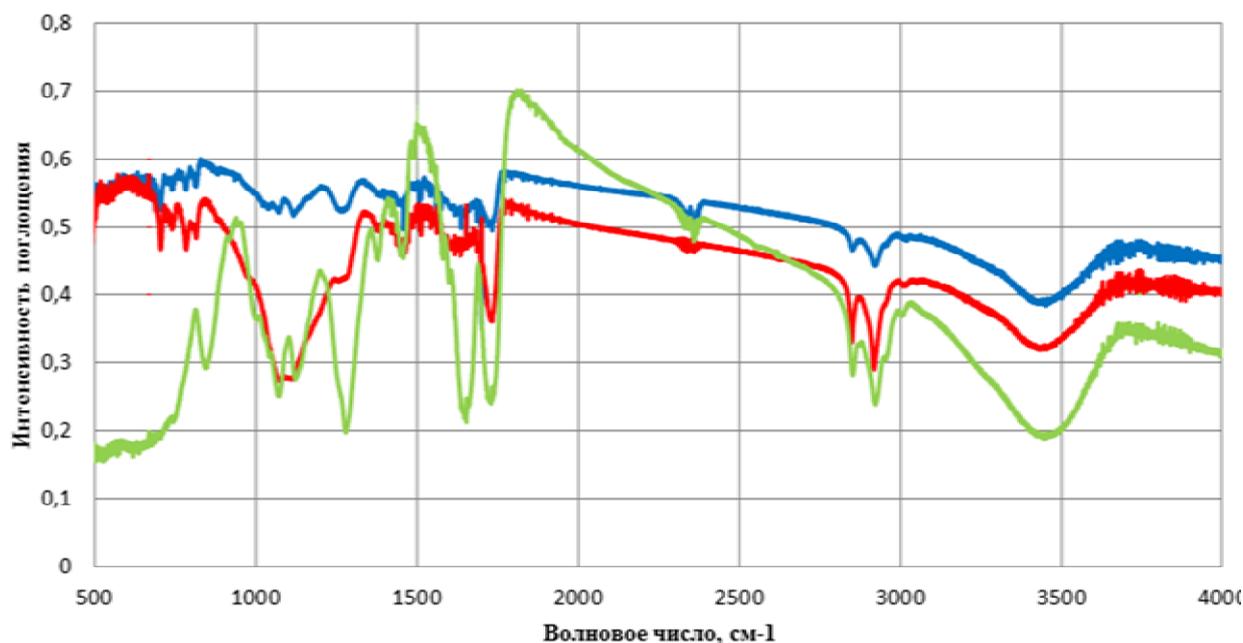
Современные автоконцерны в нашей стране и за рубежом используют широкое разнообразие автоэмалей для покрытия кузовных деталей автомобиля. Наиболее широкое применение в этой области нашли акриловые автоэмали, которые обладают хорошей укрывистостью и устойчивостью к атмосферным воздействиям.

Степень термического разрушения лакокрасочных покрытий ку-

зовов автотранспортных средств оценивалась для установления очага возгорания и направления путей распространения пламени по автотранспортному средству.

В качестве образцов для исследований были отобраны лакокрасочные покрытия различных

На исследование направлялись соскобы предварительно нанесенной на металлические пластины и высушенной автоэмали. При исследовании термического воздействия на автоэмали окрашенные пластины выдерживались в муфельной печи при установленной



производителей: акриловая автоэмаль «DAP», производство США, акриловая автоэмаль «ABRO», производство США и акриловая автоэмаль «MOTIP», производство Голландия.

экспериментом температуре. Соскобы подготавливались к исследованию методом ИК-спектроскопии, снимались на фоне спектра KBr таблетки [8].

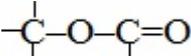
Рис. 1. ИК-спектр нативных образцов лакокрасочных покрытий (по месту 3500 см⁻¹ сверху вниз: автоэмаль «DAP», США; автоэмаль «ABRO», США; автоэмаль «MOTIP», Голландия)

Результаты ИК-исследований нативных образцов автоэмалей (рис. 1) сведены в таблице 1, в которой представлены функциональные группы химических соединений и их положение в спектральной картине [9, 10, 12].

Таблица 1

Идентификация функциональных групп химических соединений лакокрасочных покрытий по результатам ИК-исследований

Функциональные группы химиче-	Волновое число, см ⁻¹		
	краска «ABRO»,	Краска «DAP»,	Краска «MOTIP»,

	ских соединений	США	США	Голландия
1.	Валентные колебания О-Н групп	4000-2700	4000-2700	4000-2700
2.	Валентные антисимметричные С-Н колебания метильных групп, валентные антисимметричные С-Н колебания метиленовых групп.	2800-2700 незнач.	2800-2700 значит.	2800-2700 средние
3.	Валентные колебания Si-H	-	-	2410-2380 незнач.
4.	Валентные С=C колебания олефинов, деформационные О-Н колебания воды	1750-1700 незнач	1750-1700 значит.	1750-1700 значит.
5.	С...С колебания ароматического кольца	1750-1500 незначит.	1750-1450 значит.	1750-1450 значит.
6.	Деформационные антисимметричные колебания метильных групп, деформационные симметричные (ножничные) колебания метиленовых групп. Полоса поглощения валентных С...С колебаний ароматического кольца	+	+	1450-1400
7.	Валентные симметричные колебания сложноэфирных групп 	-	1300-1220 средние	1300-1200 значит
8.	Валентные колебания С-О (одинарные sp^2 , sp^3 связи С-О)	-	1250-1170 незначит.	-
9.	Валентные $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O}$ колебания сложноэфирных групп.	-	-	1150-1100 незнач
10.	Деформационные симметричные колебания метильных групп. Полосы поглощения метильных групп – CH_3 , $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	+	1150-1000 незначит.	1150-1000 значит.
11.	Внеплоскостные деформационные колебания триазинового кольца.	800-750 незначит.	800-750 незначит.	800-750 незначит.
12.	Валентные колебания С-Н ароматических углеводов	800-600	800-600	-

Полученные результаты указывают на одинаковую природу исследуемых автоэмалей, что подтверждается схожим набором значительно проявляющихся функциональных групп химических соединений.

ИК-спектр нативных образцов лакокрасочных покрытий позволяет

предположить наличие в них ацетона, толуола, ароматических гидрокарбонатов, алифатических дистиллятов нефти.

Для оценки степени термического разрушения лакокрасочных покрытий их подвергали термическому воздействию. Последствия

термического воздействия на краску оценивалась по степени разрушения связей функциональных групп химических соединений, которые отличаются друг от друга типом и кратностью, а, следовательно, и химической прочностью. Исследуемые образцы подвергались тепловому воздействию в 100°C, 200°C, 300°C, и 400°C продолжительностью 5 мин. Было установлено, что одноименные функциональные группы химических соединений лакокрасочных покрытий различных производителей обладают схожей термической устойчивостью к одной и той же величине теплового воздействия. В подтверждение этому рассмотрим термическое разрушение отобранных образцов автоэмалей.

На рис. 2 можно видеть характер изменения ИК-спектров лакокрасочного покрытия автоэмали «ABRO» при различном термическом воздействии.

Из анализа картины спектров видно, что термическое воздействие в 100 °C (спектр синего цвета) не оказывает существенного влияния на состояние автоэмали. Данный спектр практически не отличается от спектра нативного образца.

Более высокое термическое воздействие в 200 °C способствует снижению интенсивности сигналов химических связей функциональных групп по месту 3000–2800 см⁻¹, а также в области сигналов ОН-групп (3700–3000 см⁻¹).

На фоне снижающейся интенсивности сигналов в диапазоне 3050–2800 см⁻¹ наиболее устойчивыми к термическому воздействию в 300 °C (спектр зеленого цвета) являются С-Н связи метильных групп (2980 см⁻¹ и 2900 см⁻¹), что их и выделяет в данной области. Указанное тепловое воздействие способствует более четкому проявлению сигналообразующих групп с формированием бинарных вершин в области 1100–1050 см⁻¹ (деформационные симметричные колебания метильных групп, полосы поглощения метильных групп $-\text{CH}_3$, $-\overset{|}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, $-\overset{|}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$). На грани исчезновения находится сигнал, регистрируемый по месту 1300–1250 см⁻¹ (валентные симметричные колебания сложноэфирных групп $-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$). В результате разрушения неустойчивых химических связей в области 900–870 см⁻¹ проявился устойчивый к тепловому воздействию в 300 °C отчетливый пик сигналов триазинового кольца.

Термическое воздействие в 400 °C (спектр фиолетового цвета) значительно снижает интенсивности сигналов спектра, особенно в области 3600–3000 см⁻¹ (колебания О-Н групп), 2950–2900 см⁻¹, 1700–1300 см⁻¹ (метильные, метиленовые группы, С...С связи ароматического кольца). Отмечается слияние пиков сигналов с волновым числом 850–750 см⁻¹ (С-Н связи ароматических углеводородов).

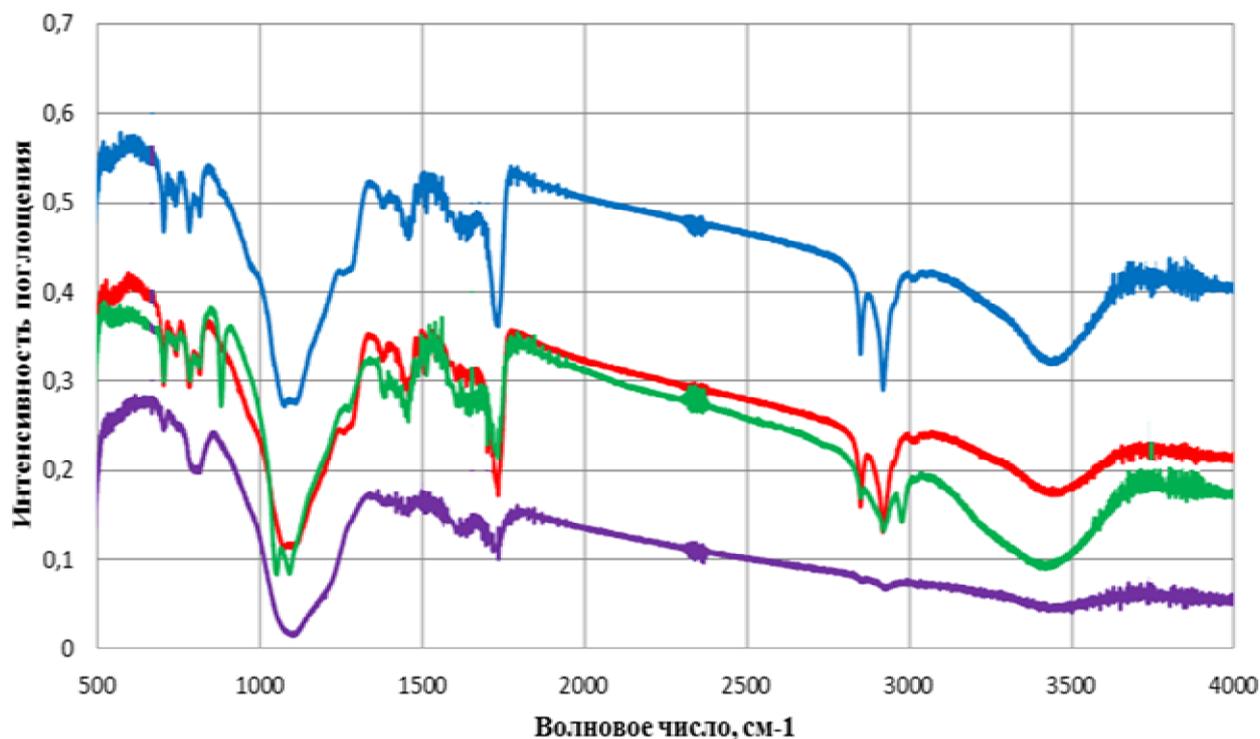


Рис. 2. Результаты ИК-исследований термического разрушения автоэмали «ABRO», США (на позиции диаграммы 2500 см^{-1} сверху вниз: 100°C , 200°C , 300°C , 400°C)

Как и в случае с предыдущим лакокрасочным покрытием образец голландского производства «MOTIP» (рис. 3), подвергшийся термическому воздействию в 100°C (спектр синего цвета), практически не проявляет деструкции материала.

Степень теплового воздействия в 200°C практически не изменяет спектральную картину образца. Однако наблюдается снижение интен-

сивности сигналов в области $2950\text{--}2800\text{ см}^{-1}$.

Пребывание автоэмали при температуре 300°C (спектр зеленого цвета) регистрирует полное отсутствие сигналов в области $1050\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (метильные группы $-\text{CH}_3$, $-\overset{\text{I}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, связи триазинового кольца), снижается общая интенсивность всех сигналов.

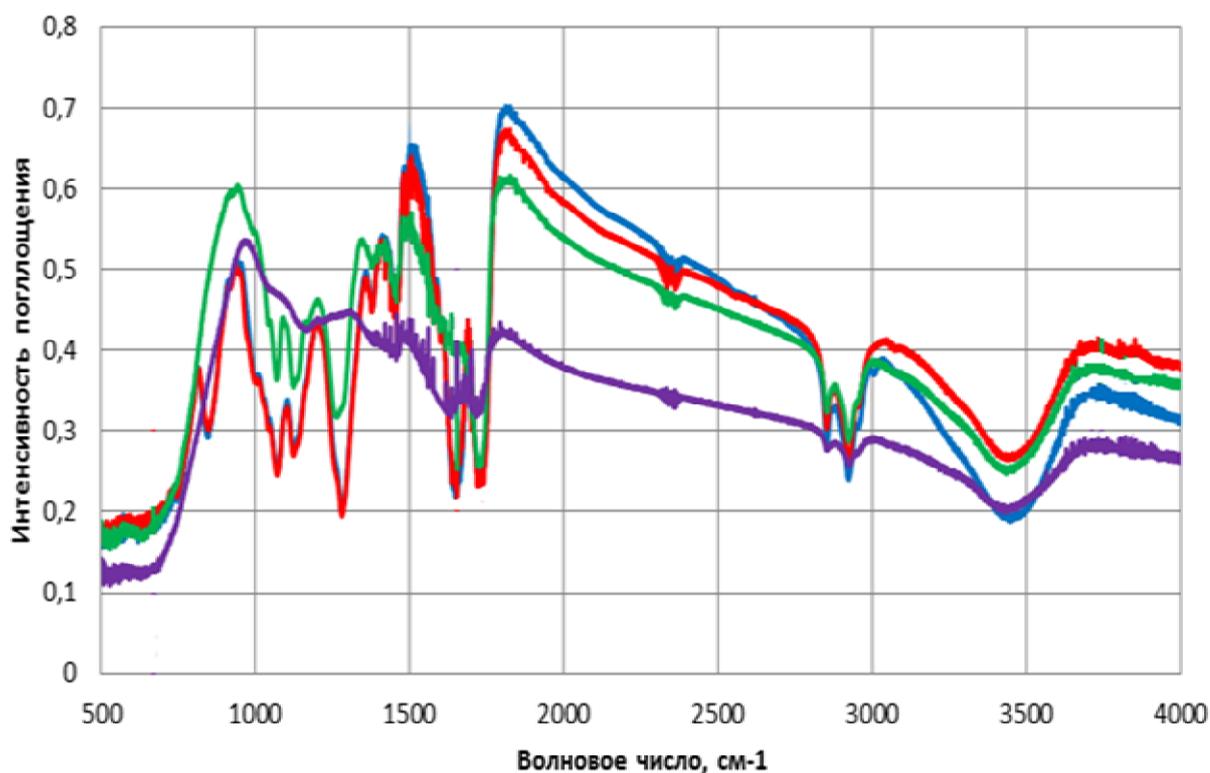


Рис. 3. Результаты ИК-исследований термического разрушения лакокрасочного покрытия «MOTIP», Голландия (на позиции 2000 см^{-1} диаграммы сверху вниз: 100°C , 200°C , 300°C , 400°C)

Следующая ступень термического воздействия (400°C , спектр фиолетового цвета) приводит к разрушению связей по месту $1180\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ ($\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}$ связи сложноэфирных групп, валентные колебания С-О), $1350\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (сложноэфирные группы $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}$), практически исчезают сигналы функциональных групп в диапазоне $1500\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ (валентные С...С колебания ароматического кольца), снижается интенсивность сигналов остальных групп.

Анализ изменения картины спектра лакокрасочного покрытия

«DAP» (рис. 4) показывает изменения в интенсивности сигналов, начиная с термического воздействия в 300°C . Так при данном тепловом воздействии отмечается снижение интенсивности полосы поглощения в диапазоне $800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ($\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}$ колебания сложноэфирных групп). При выдерживании образца при температуре 400°C на спектральной картине отмечается снижение интенсивности сигнала по месту $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (С=С колебания олефинов и деформационные О-Н колебания воды).

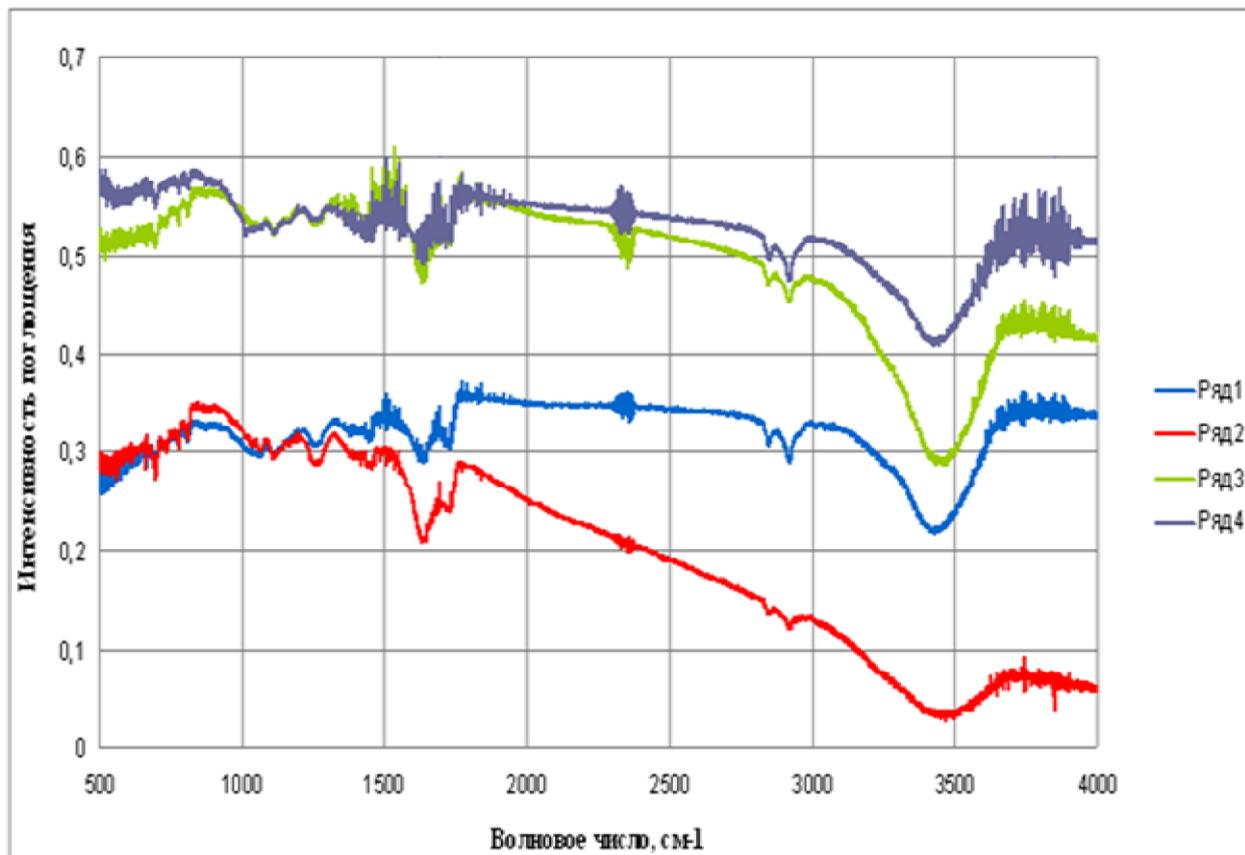


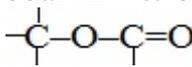
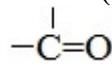
Рис. 4. Результаты ИК-исследований термического разрушения лакокрасочного покрытия «DAP», США (на позиции 3500 см^{-1} диаграммы сверху вниз: 400°C , 300°C , 100°C , 200°C)

По анализу изменения картины спектров акриловых автоэмалей можно отметить, что исследуемые образцы, выдержанные при температуре 100°C , не проявляют существенных признаков деструкции материалов (спектры образцов практически не отличаются от нативных).

Термическое воздействие в 200°C приводит к разрушению валентных колебаний С-Н связей ароматических углеводородов ($600\text{--}800\text{ см}^{-1}$).

Более высокое термическое воздействие в 300°C позволяет регистрировать процесс начала разрушения двойных углерод-

кислородных связей $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ сложноэфирных групп ($1150\text{--}1100\text{ см}^{-1}$), симметричных колебаний $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—C—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ сложноэфирных групп ($1300\text{--}1220\text{ см}^{-1}$), связей ароматического кольца $1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$; двойных валентных С=С колебаний олефинов ($1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), что указывает на достаточно высокую устойчивость данных соединений к тепловому воздействию. При данном воздействии начинают разрушаться метильные группы —CH_3 , $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ($1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), группы триазинового кольца ($1050\text{--}800\text{ см}^{-1}$).

Более высокое термическое воздействие в 400 °С подтверждает продолжающийся процесс разрушения двойных связей, на что указывает снижение интенсивности сигналов по месту 1700–1600 см⁻¹ (C=C колебания олефинов), C...C связей ароматического кольца (1500–1350 см⁻¹), колебаний сложноэфирных групп  (1350–1200 см⁻¹), валентных  колебаний сложноэфирных групп (1180–1050 см⁻¹), а также C-H связей ароматических углеводородов (850–750 см⁻¹). При данном воздействии практически завершается разрушение связей метильных, метиленовых групп (1700–1300 см⁻¹), отмечено разрушение O-H связей (3600–3000 см⁻¹).

Таким образом, анализ спектральной картины образцов акриловых автоэмалей способствует установлению по степени термического воздействия на кузова автотранспортных средств очага возгорания и путей распространения пламени. Считаем, что данный метод может давать ощутимые результаты расследования преступлений, связанных с пожарами автотранспортных средств, особенно в тех случаях, когда наблюдается полное выгорание авто или полное выгорание моторного отсека автотранспортных средств.

С целью популяризации данного метода исследования, необходимо формирование более широкой базы автоэмалей, подвергшихся тепловому воздействию, шаг в

направлении создания которой нами был и предпринят.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Использование результатов ИК-спектроскопии при исследовании степени термического разрушения грунтовых акриловых покрытий кузовов автотранспортных средств при производстве пожарно-технической экспертизы // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. 2014. № 2 (69). С. 77–83.
2. Булочников, Н.М. Пожар в автомобиле. Как установить причину?: практическое пособие / Н.М. Булочников, С.И. Зернов, А.А. Ставновенко, Ю.П. Черничук: М.: Флогистон, 2006. С. 86.
3. Чешко, И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования). СПб.: СПБИБП МВД РФ, 1997.
4. Демидов, П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, Шандыба В.А., Щеглов П.П. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1981.
5. Исхаков, Х.И. Пожарная безопасность автомобиля / Х.И. Исхаков, А.В. Пахомов, Я.Н. Каминский. М.: Транспорт, 1987. 87 с.
6. Расследование пожаров: пособие для работников Госпожнадзора. М., 1993. Ч. 2.
7. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
8. ГОСТ 4160-74. Реактивы. Калий бромистый. Технические условия.
9. Атлас спектров для криминалистических подразделений МВД СССР / под ред. В.А. Коптюга. Новосибирск, 1987.
10. Купцов, А. Х., Жижин, Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
11. Москва – интернет портал [Электронный ресурс] // URL: <http://www.linecar.ru>.

12. Екатеринбург – интернет портал [Электронный ресурс] // URL: <http://www.spectros.ru>.