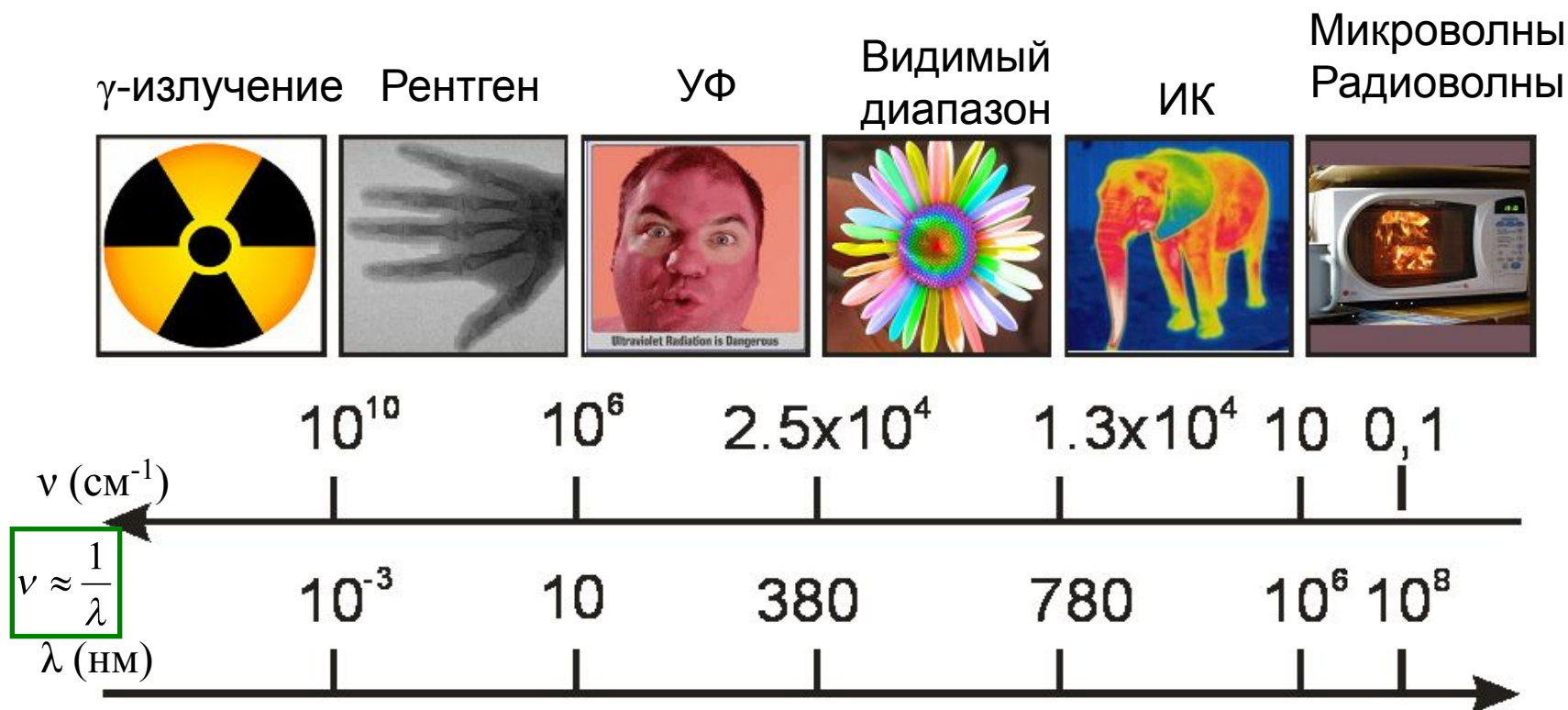


***Молекулярная спектроскопия
при исследовании объектов
СПТЭ***

Электромагнитное излучение

$$E = h\nu$$



Области инфракрасного излучения



Обертона
Водородная связь
Составные частоты
основных колебаний

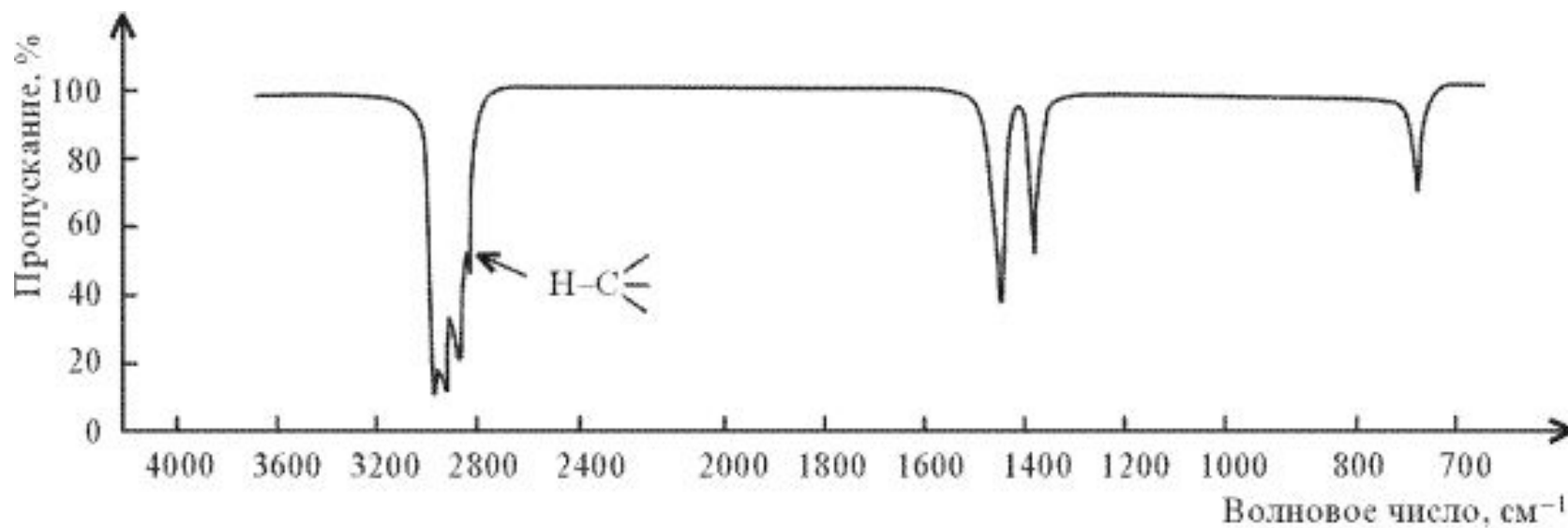
Основные частоты.
«Область отпечатков
пальцев»

Связи М-Х
Вращательные
переходы

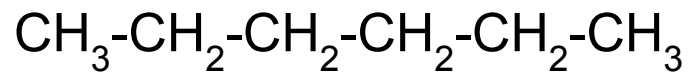
Инфракрасные спектры. Частоты колебаний

650	1300	1500	1800	2000	2300	2800	4000
Деформационные колебания							
Скелетн. Валентн. Колебания	Колебания		Колебания		Колебания		
C-C, C-O, C-N,...	C=C, C=O, C=N,...		C≡C, C≡N,...		C-H, O-H, N-H,...		
← Отпечатки пальцев	→ Область колебаний функциональных групп						

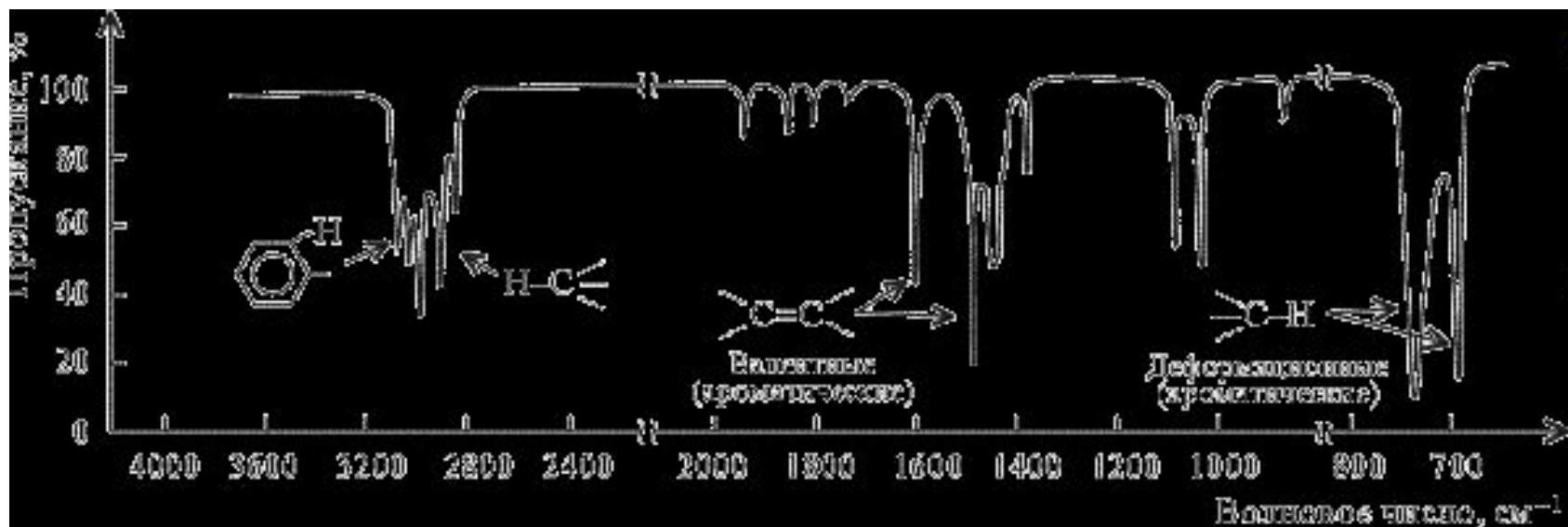
Инфракрасные спектры



ИК-спектр н-гексана



Инфракрасные спектры



ИК-спектр толуола



Количественный анализ

закон Бугера—Ламберта—Бера

$$D = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

D – оптическая плотность

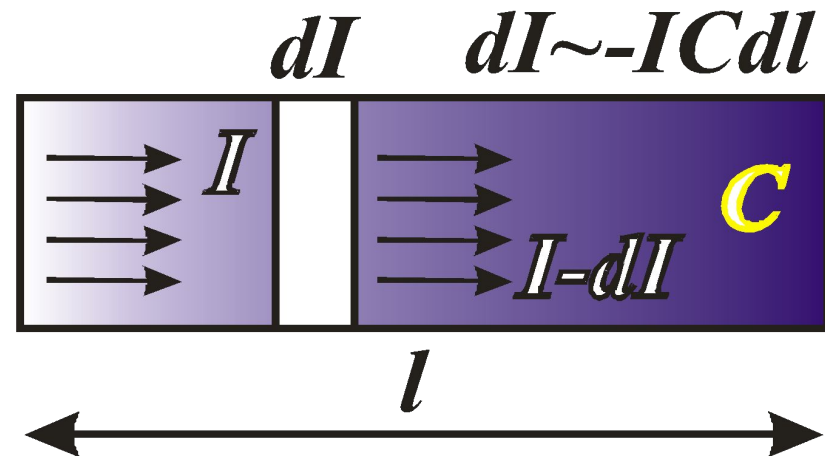
I, I_0 – интенсивность излучения

ε – коэффициент экстинкции

(характеризует интенсивность поглощения излучения. Чем труднее проходит свет, тем выше ε)

C – концентрация

l – длина кюветы



ИК-спектроскопия. Техника эксперимента



$$D = -\log T$$

ИК-спектроскопия. Аксессуары



Держатель таблеток



Пресс-форма



Пресс для
изготовления
таблеток

ИК-спектроскопия. Аксессуары



Приставка многократного
нарушенного полного
внутреннего отражения
(МНПВО)

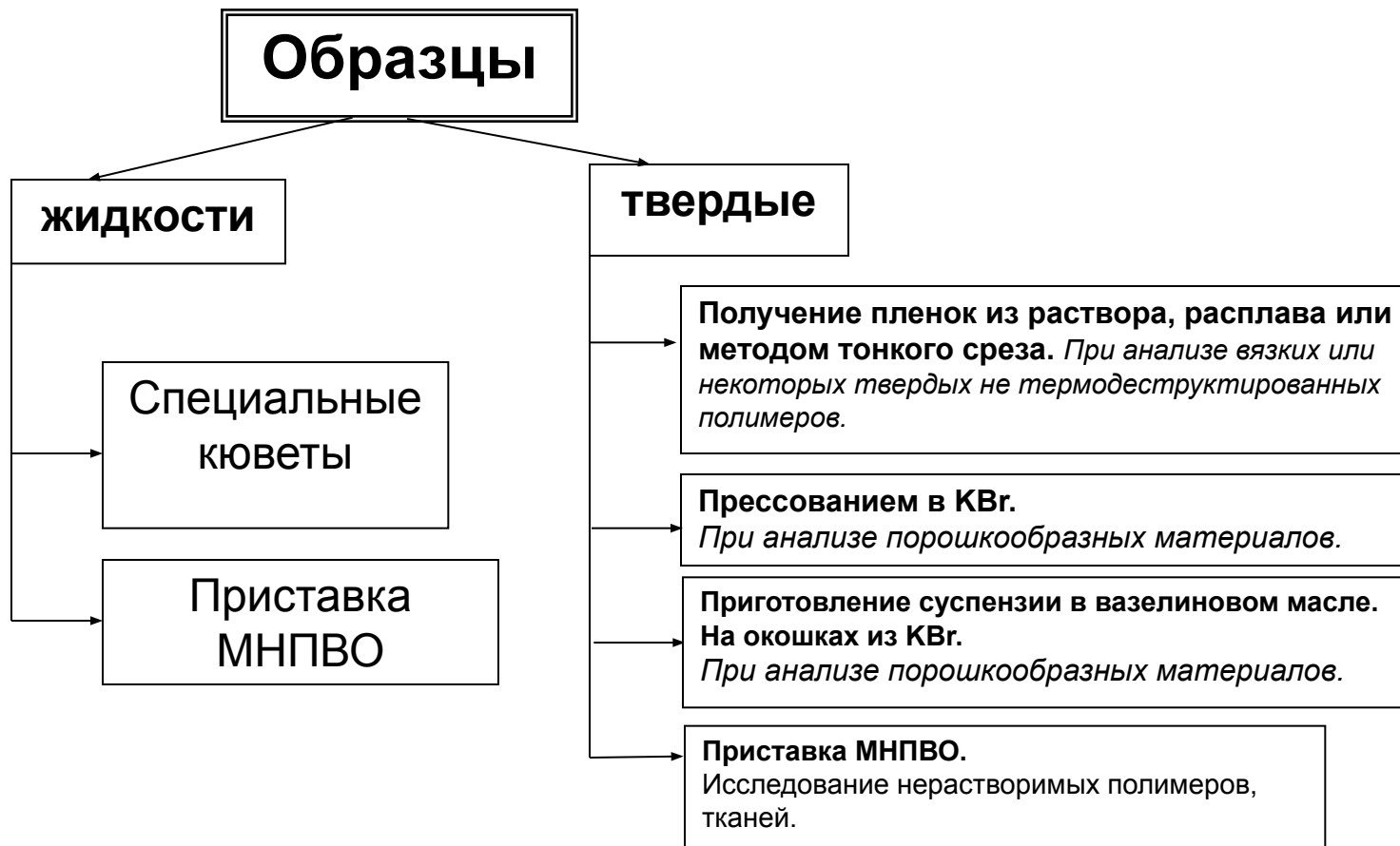


Кювета жидкостная разборная



Кювета газовая

Пробоподготовка



Метод ИК-спектроскопии позволяет:

- 1) устанавливать природу (функциональный состав) изъятых с места пожара веществ и материалов:
 - каменных неорганических, изготовленных безобжиговым методом на основе цемента, извести, гипса (бетон и железобетон, силикатный кирпич, штукатурка, теплоизоляционные материалы и т. д.);
 - органических и композитных материалов и их обгоревших остатков (полимерных материалов, лакокрасочных покрытий, тканей и др.);
 - легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, использованных при поджогах;
 - антипирированных покрытий.
- 2) решать идентификационные задачи при исследовании твердых и жидких веществ и материалов;
- 3) давать качественную оценку температуры и степени термического разложения материала по внешнему виду спектра – наличию в нем соответствующих полос поглощения и их интенсивности;
- 4) производить количественную оценку степени термического поражения проб материалов для выявления зон термических поражений на месте пожара, используя спектральные критерии.

Материалы с цементным и известковым связующим

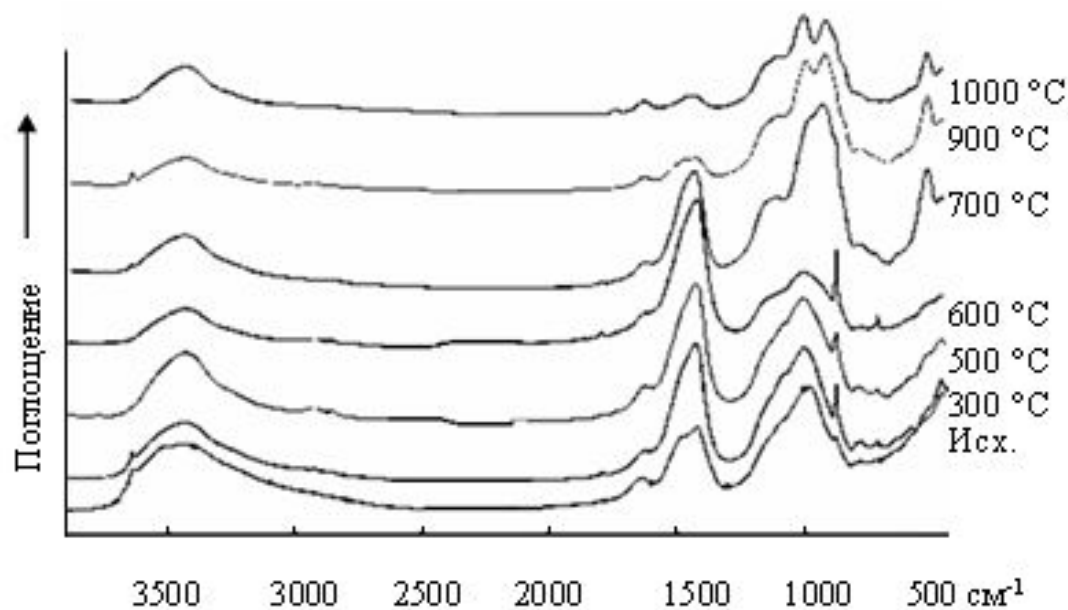
Составы на основе извести и кварца – кальциевые гидросиликаты, имеют общую формулу:



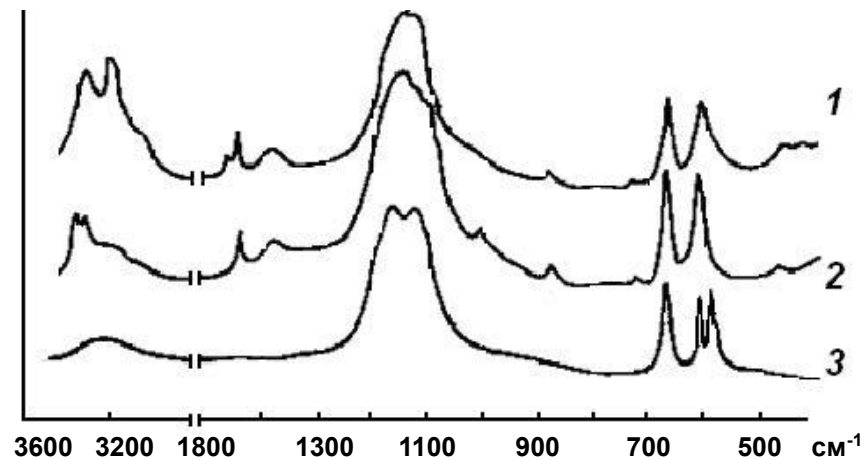
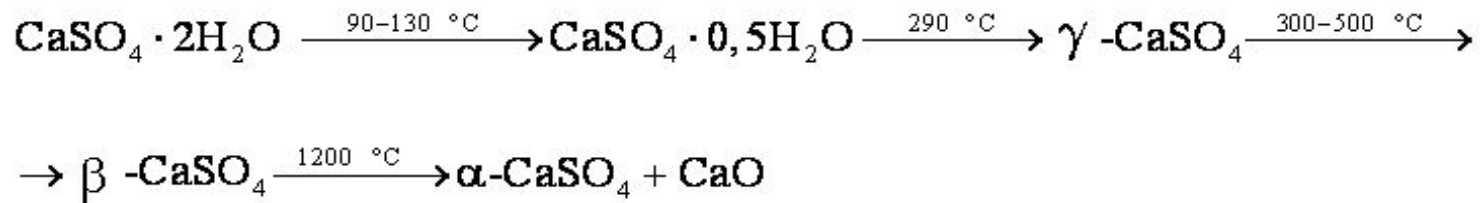
Состав портландцементного клинкера:

- трехкальциевый силикат ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) - 42-60 %;
- двухкальциевый силикат ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) - 15-35 %;
- трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - 5-14 %;
- четырехкальциевый алюмоферрит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) - 10-16 %.

ИК-спектры ячеистого бетона при разных температурах нагрева



Материалы с гипсовым связующим



**ИК-спектры проб гипса различной степени гидратации
(ИК-спектрофотометр ИКС-29):**

1 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\gamma\text{-CaSO}_4$

Полосы поглощения гипса при различных температурах нагрева

Гидрат. форма	T, °C	ИК-полосы, см ⁻¹											
		3610	3560	1625	1450	1100	1020	880	676	670	612	604	596
CaSO ₄ · 2H ₂ O	20-120	-	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+	-
CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	200	+	+	+	+	+	+	+	П	+	П	+	-
	300	+	+	+	+	+	+	+	+	+	П	+	-
γ-CaSO ₄	400	-	-	+	+	-	П	+	+	П	+	-	+
	500	-	-	+	+	-	П	+	+	П	+	-	+
	600	-	-	П	+	-	-	+	+	-	+	-	+
β-CaSO ₄	700	-	-	П	П	-	-	-	+	-	+	-	+
	800	-	-	П	-	-	-	-	+	-	+	-	+
	900	-	-	П	-	-	-	-	+	-	+	-	+

П - плечо

Расчет критерия S

$S = D_x / D_y$, где D – оптическая плотность полосы поглощения X или Y

Для расчета критерия S рассматривают полосы, изменяющиеся при нагревании в противофазах.

Например:

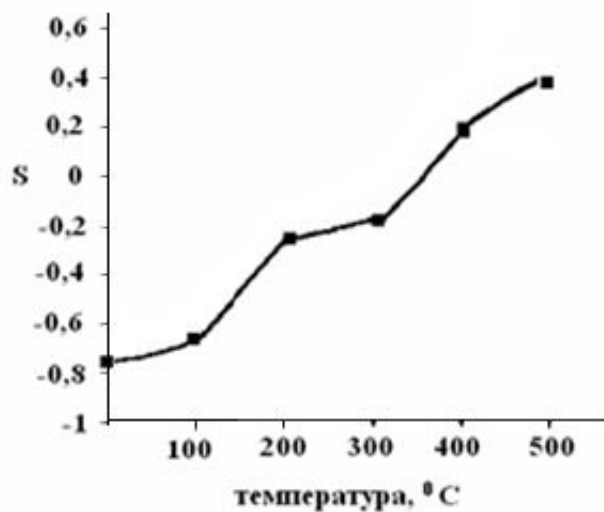
- для бетона:

$$\begin{aligned} S_1 &= D_{1020} / D_{1080} & S_2 &= D_{875} / D_{1080} \\ S_3 &= D_{1020} / D_{1430} & S_4 &= D_{930} / D_{1430} \text{ и др.} \end{aligned}$$

- для гипса:

$$\begin{aligned} S_1 &= (D_{612} + D_{596} - D_{604}) / D_{1150} - D_{3610} / D_{3560} \\ S_2 &= (D_{676} - D_{670}) / D_{1150} - D_{3610} / D_{3560} \\ S_3 &= (D_{612} + D_{596} - D_{604}) / D_{670} \end{aligned}$$

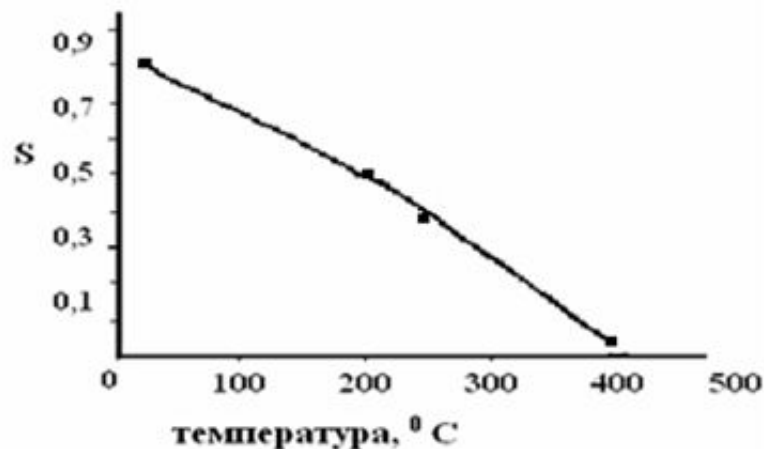
Зависимость спектрального критерия S от температуры



Зависимость спектрального критерия

$S = (D_{612} + D_{596} - D_{604}) / D_{668}$ от температуры

для материалов на основе пвс

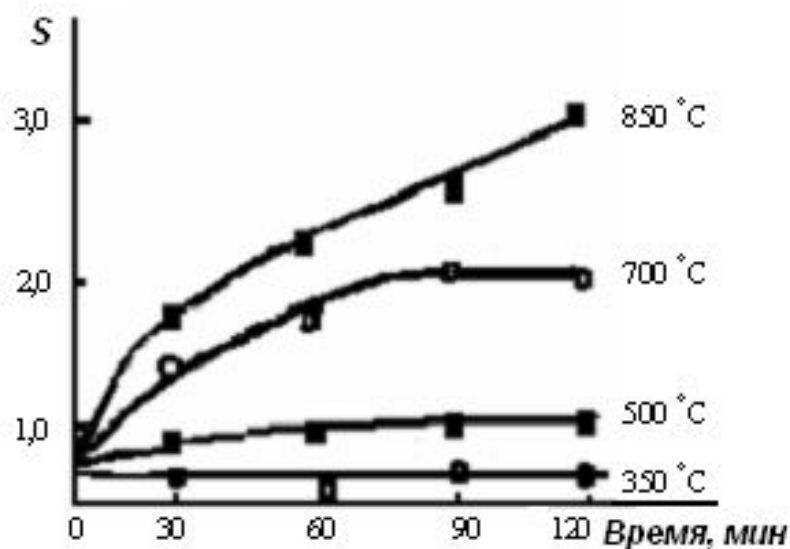


Зависимость спектрального критерия

$S = D_{1735} / D_{2939}$ от температуры для покрытия

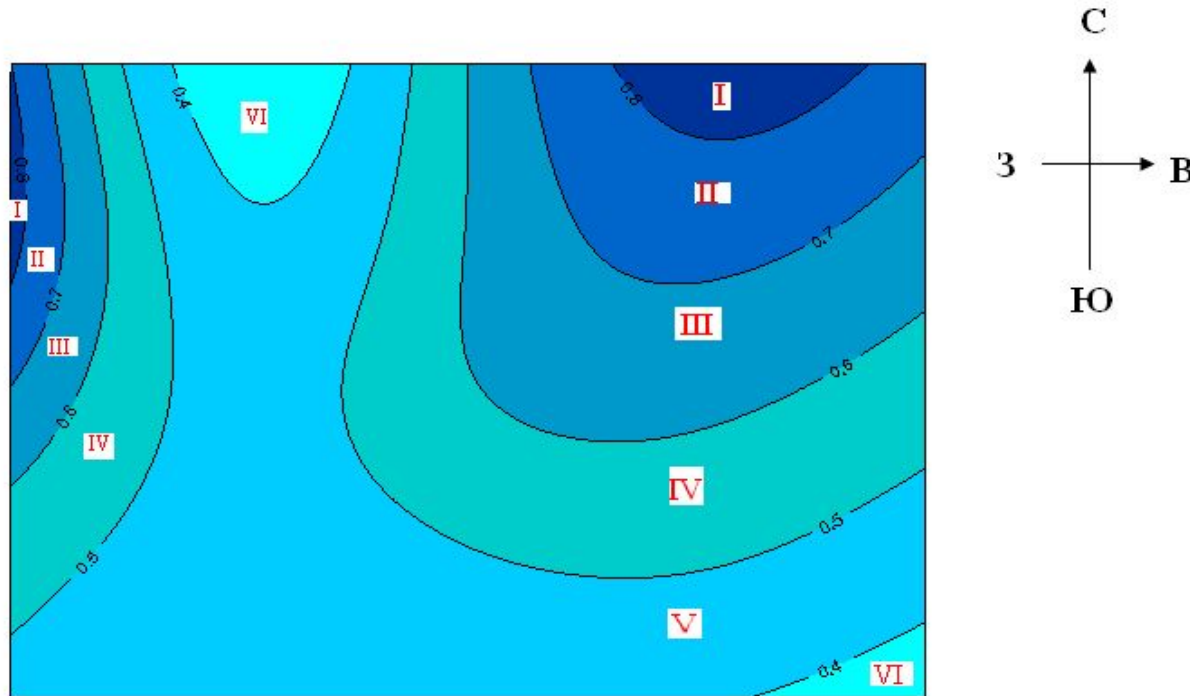
грунта-эмали «Palitra».

Зависимость спектрального критерия S от времени нагрева



Зависимость спектрального критерия $S_7 = D_{520} / D_{460}$ от температуры и длительности нагрева цементного камня

Зоны термических поражений (стен склада)



Спектральный критерий: S: I - > 0.8 ; II - $0.7 < S < 0.8$; III - $0.6 < S < 0.7$;
IV - $0.5 < S < 0.6$; V - $0.4 < S < 0.5$; VI - < 0.4

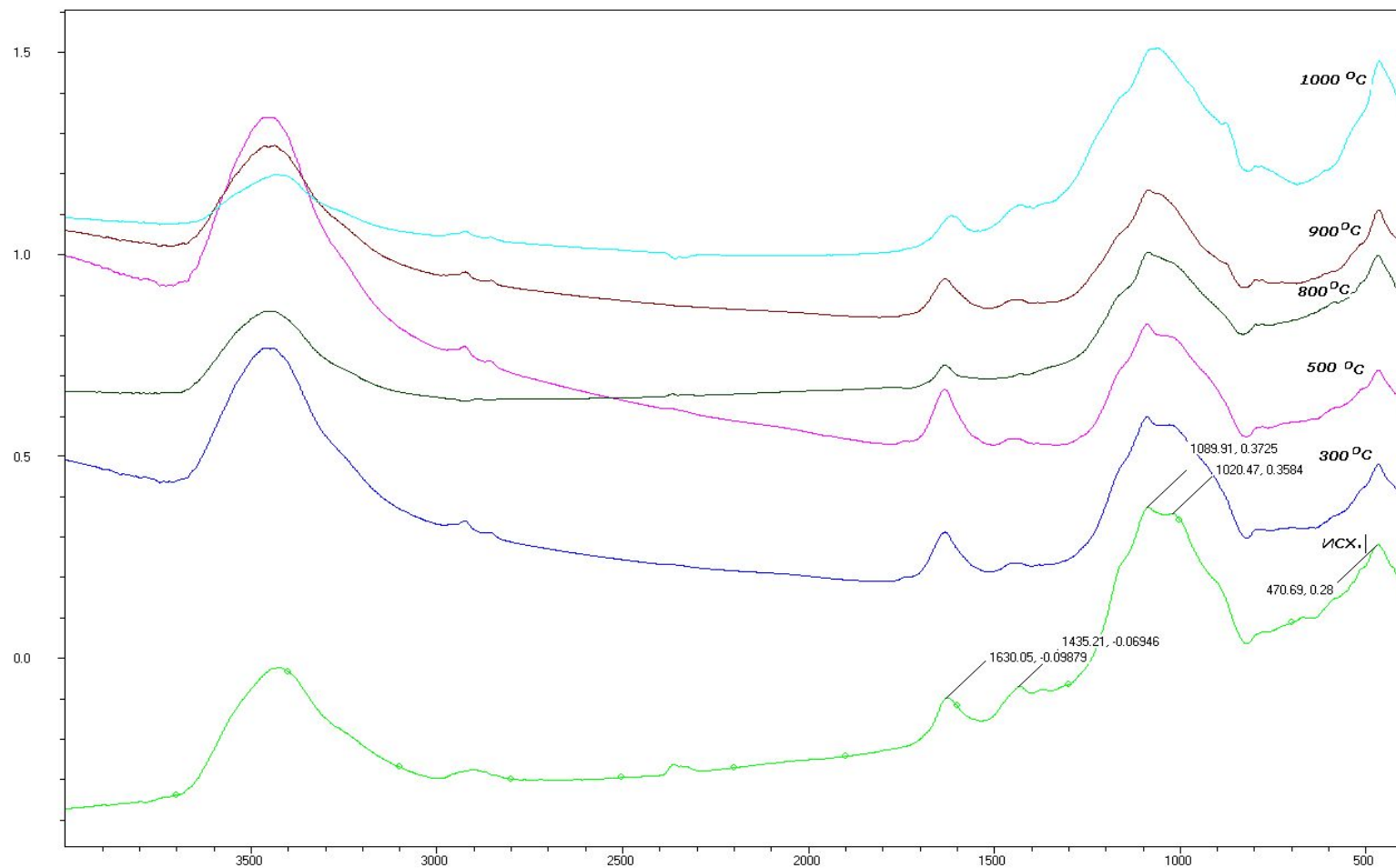
Неорганические теплоизоляционные материалы

Минеральная вата: *каменная, шлаковая, базальтовая и др.*

Производят *вытягиванием волокон из силикатного расплава.*

Состав: *оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , SO_2) и связующее (до 20%(масс.): фенолоспирты, хлоропреновый латекс, карбамидные смолы, битум нефтяной, соли алюминия с аммиачной водой и силаны).*

ИК-спектры базальтовой ваты при разных температурах нагрева



Полимерные материалы

полимеры

```
graph TD; A[полимеры] --> B[Термопластичные:]; A --> C[Термореактивные:];
```

Термопластичные:

термическому разложению полимера при нагревании предшествует стадия плавления. По химической структуре это преимущественно вещества, макромолекулы которых имеют линейное строение, с отсутствием или минимальным количеством поперечных связей (сшивок).

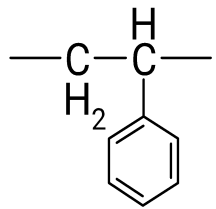
Термореактивные:

имеют разветвленную (сетчатую) структуру с поперечными сшивками; они не способны плавиться при нагревании и разлагаются, минуя эту стадию, с образованием летучих веществ и угольного (коксового) остатка.

Расчет спектрального критерия для некоторых полимерных материалов

Полимер (полимерный материал)	Спектральный критерий
Полиэтилен	D_{1723}/D_{2853}
Поливинилхлорид	D_{2940}/D_{1640}
Полипропилен	D_{1723}/D_{2853}
Целлюлоза	D_{2926}/D_{1650}

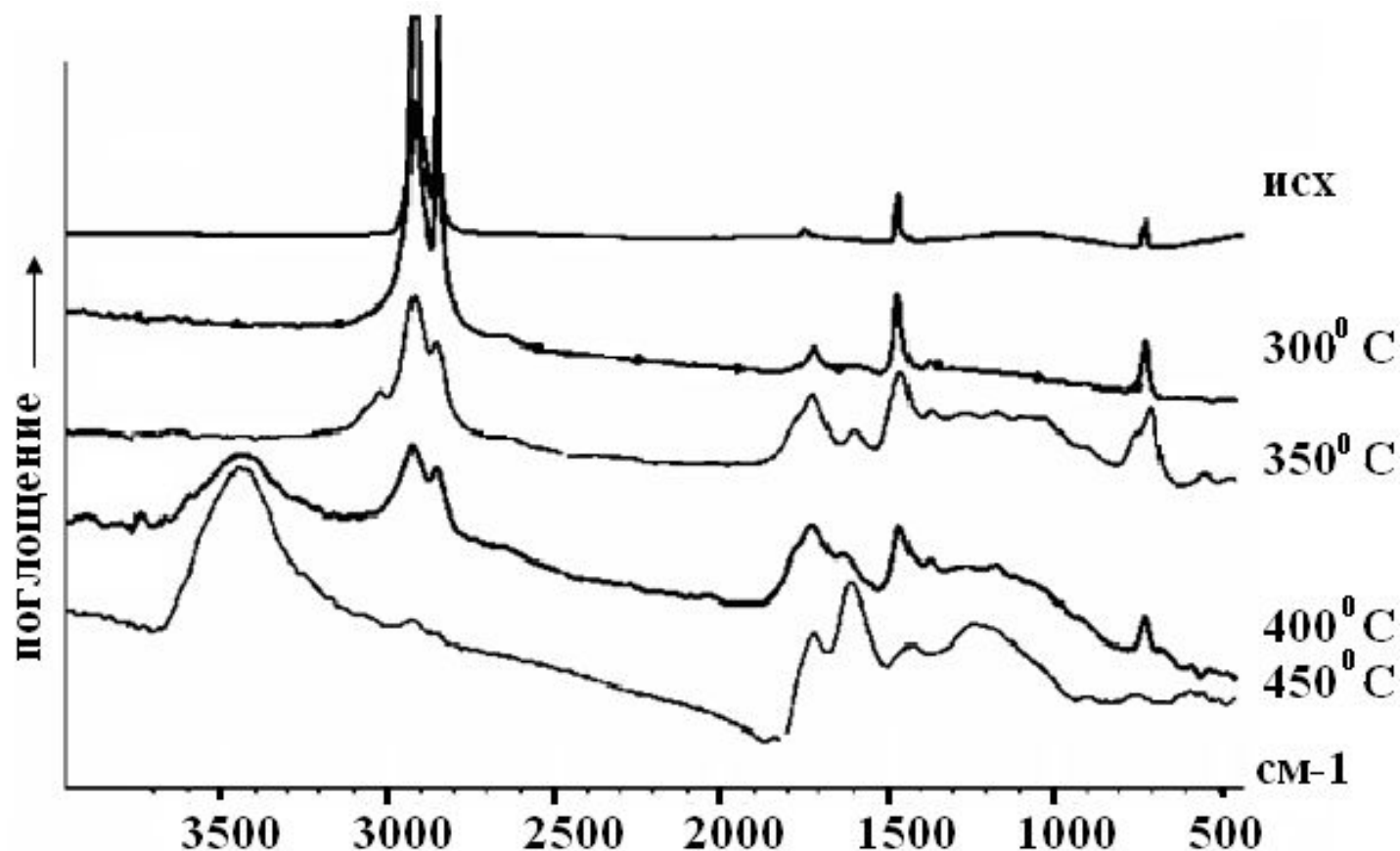
Структурные формулы и свойства полимеров

Полимер	Строение звена	Тип полимера	Полосы в ИК-спектрах, см ⁻¹	Т _{нач. дестр.} , °С	Растворители
				Полосы в ИК-спектрах, см ⁻¹	
Полиэтилен (ПЭ)	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	Термопласт	2920, 2850, 1460, 731, 720 (разл. колеб. —C-H группы)	290	Трихлорэтилен, при нагревании: ксилол, дихлорэтан, тетрахлорметан и др.
				1700-1750; 1200-1100; 1685; 3559-1245	
Полистирол (ПС)		Термопласт	добавл. полосы бенз. кольца: 3059, 3026(C-H); 1600, 1500 (C=C), 1120, 1070, 760, 690(замещ.)	299	Дихлорэтан, трихлорметан, тетрахлорметан, диоксан, бензол
				1685; 1720(аром. альдегид. группы); 1600 и 950-1100 (карбонизация)	
Поливинилхлорид (ПВХ)	$\begin{array}{c} \text{—C—CH—} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	Термопласт	2968, 2917, 2853, 1437, 1332, 1250, 965 (разл. колеб. —C-H группы); 688 и 607 (C-Cl)	260	При нагревании: дихлорэтан, диоксан, циклогексанон
				3445, 3060, 1710, 1230, 750 (разл. окисл. соедин.)	

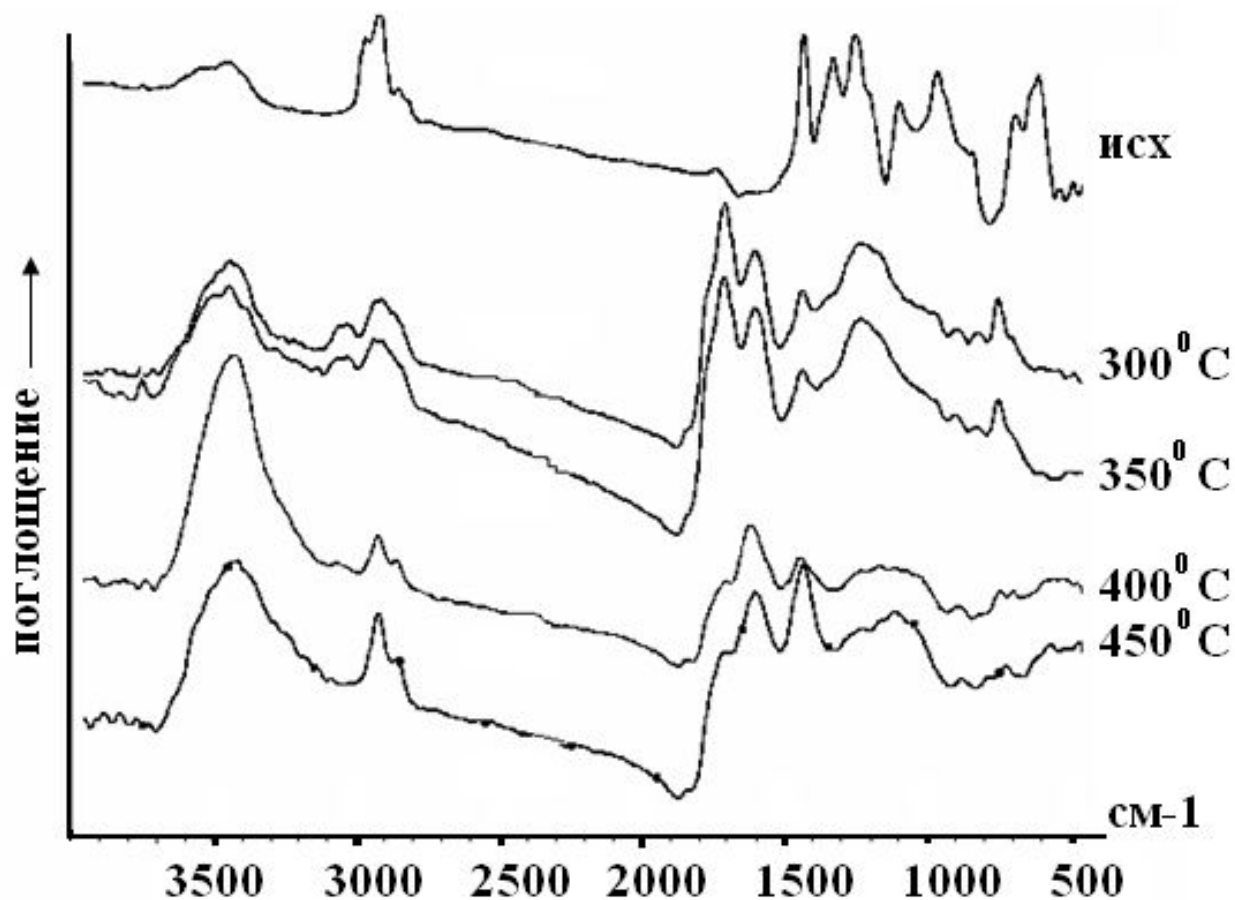
Структурные формулы и свойства полимеров

Полимер	Строение звена	Тип полимера	Полосы в ИК-спектрах, см ⁻¹	Т _{нач. дестр.} , °С	Растворитель и
				Полосы в ИК-спектрах, см ⁻¹	
Полиамид	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O} \\ & & \\ -\text{N}-\text{R}_1-\text{N}-\text{C}-\text{R}_2-\text{C}- \\ & & \\ \text{H} & & \text{O} \end{array}$	Термопласт	3300 (N-H); 1650-1620 (амид I; C=O); 1545 (амид II: сост. uN-H; d C-N; uC=O); 1280-1240 (амид III для втор. ам.)	170-260 3520 (своб. N-H-группа); 1630-1620; 1110-1100 (карбонизация)	В сильнополяр. растворителях
Полиуретан (ПУ)	$-\text{R}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-\text{R}$	Реактопласт или эластомер	3300 (N-H); 1720-1700 (амид I; C=O); 1540-1520 (амид II); 1260-1220 (C-O)	200-300 3425 (своб. N-H-группа); 1630-1620; 1110-1100 (карб.)	Четыреххлористый углерод, этилацетат
Поливинилацетат (ПВА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	Термопласт	2960, 2920, 2853, 1430; 1720 (C=O) и 1240, 1090 (C-O) в сл.эф.гр.	240 3520; 1630-1620; 1110-1100 (карб.)	Этанол, ацетон, дихлорэтан, тетрахлорметан и др.
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	Термопласт	3059, 3026; 1600, 1490, 1450, 720 (аром.); 2920, 2853 (C-H); 1720 (C=O); 1240, 1090 (пр.эф.)	285 1640 (плечо); 1600, 1110-1100 (карбонизация)	При нагревании: фенол, анилин, пиридин

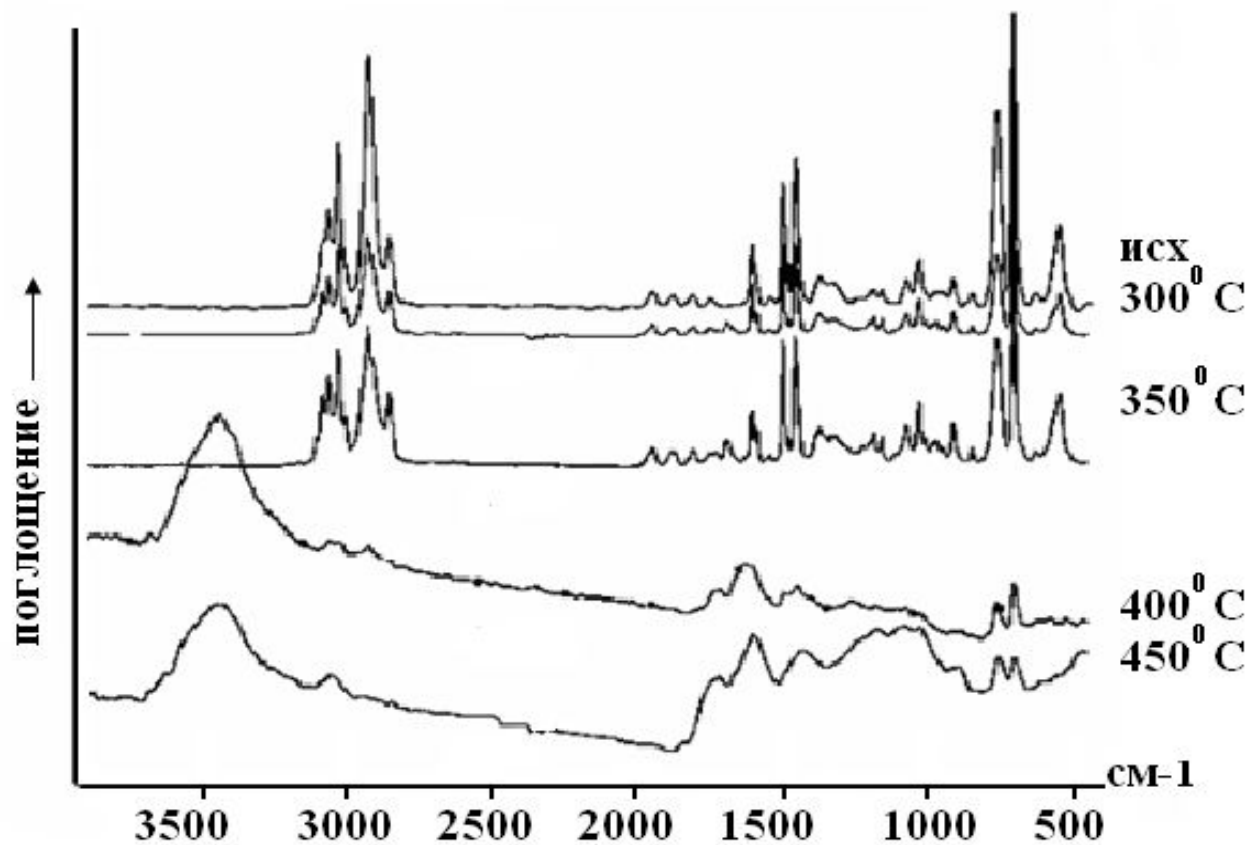
ИК-спектры полиэтилена при различных температурах



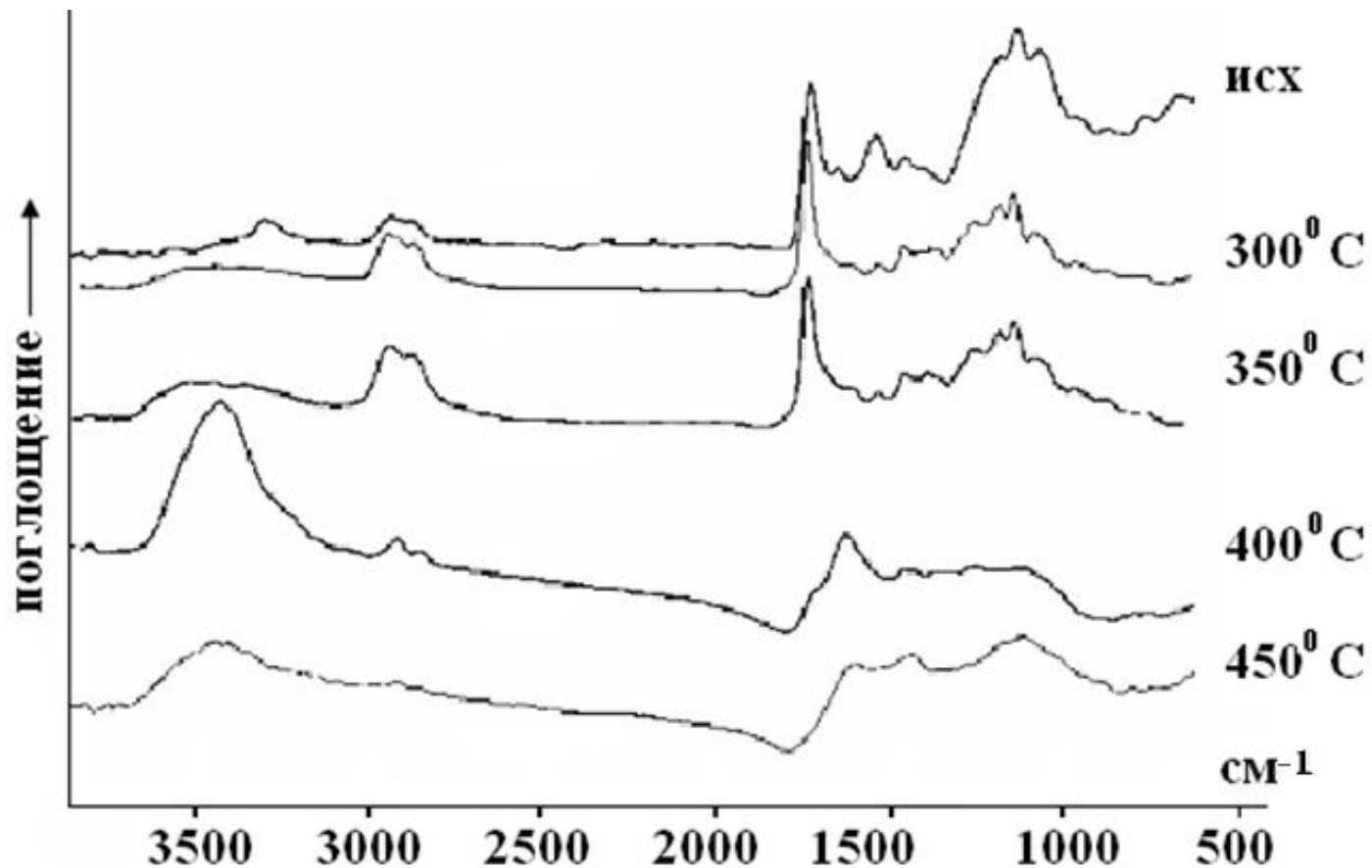
ИК-спектры ПВХ при различных температурах



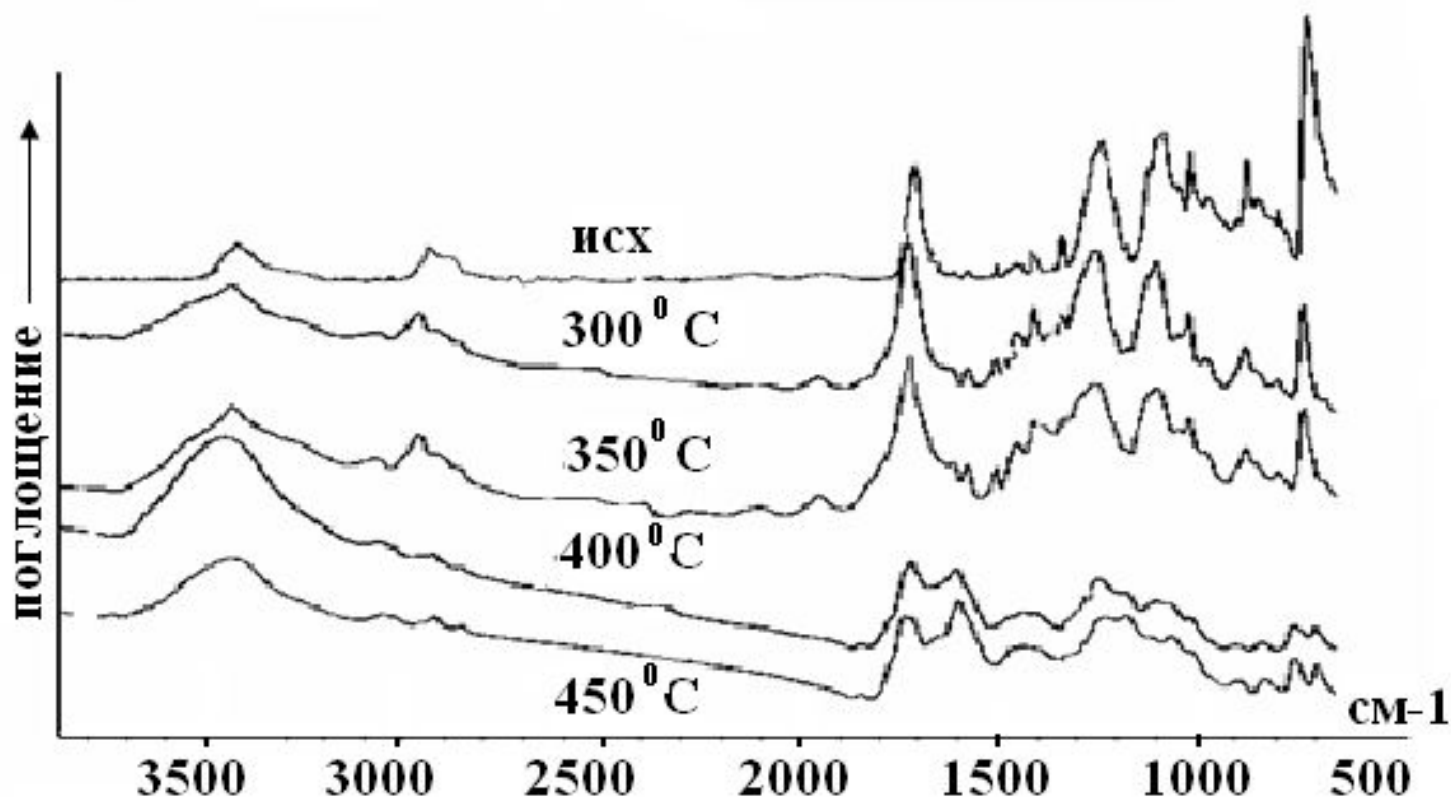
ИК-спектр полистирола при различных температурах



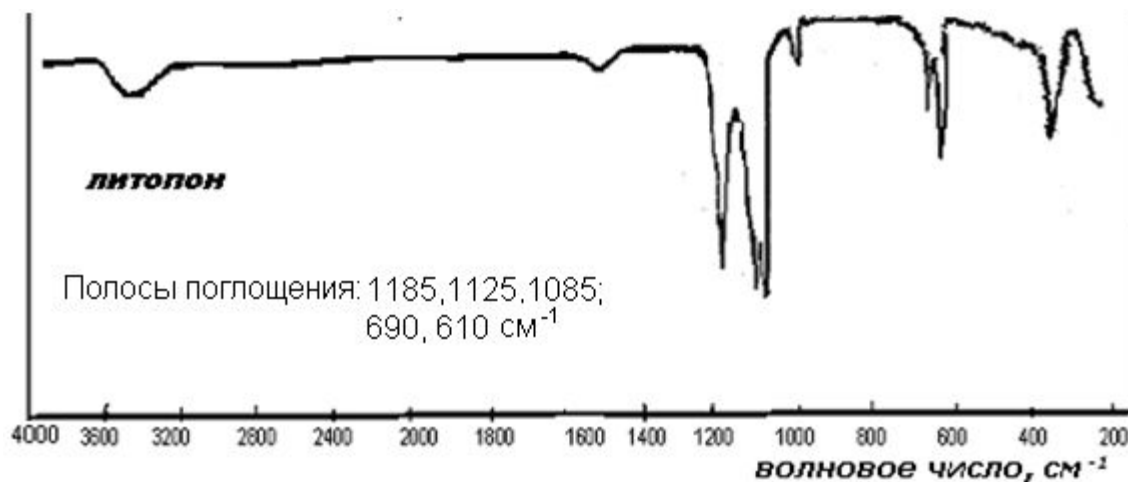
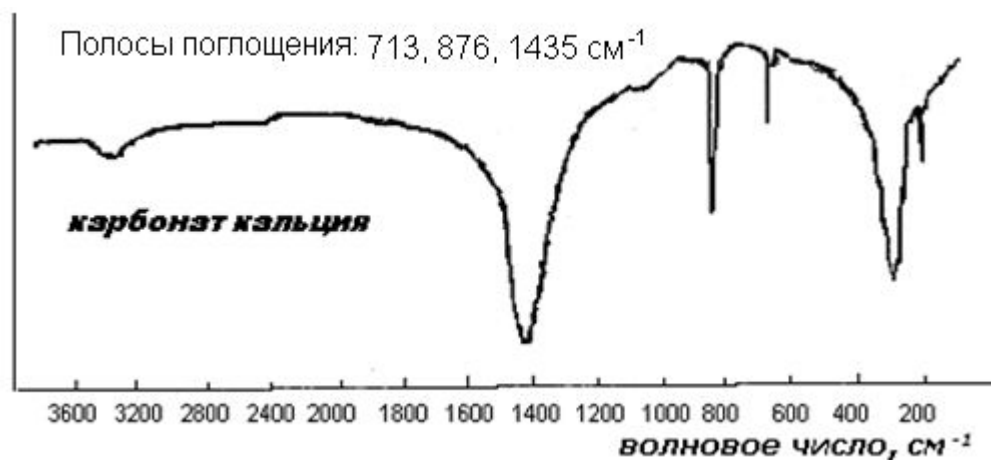
ИК-спектр пенополиуретана (поролона) при различных температурах



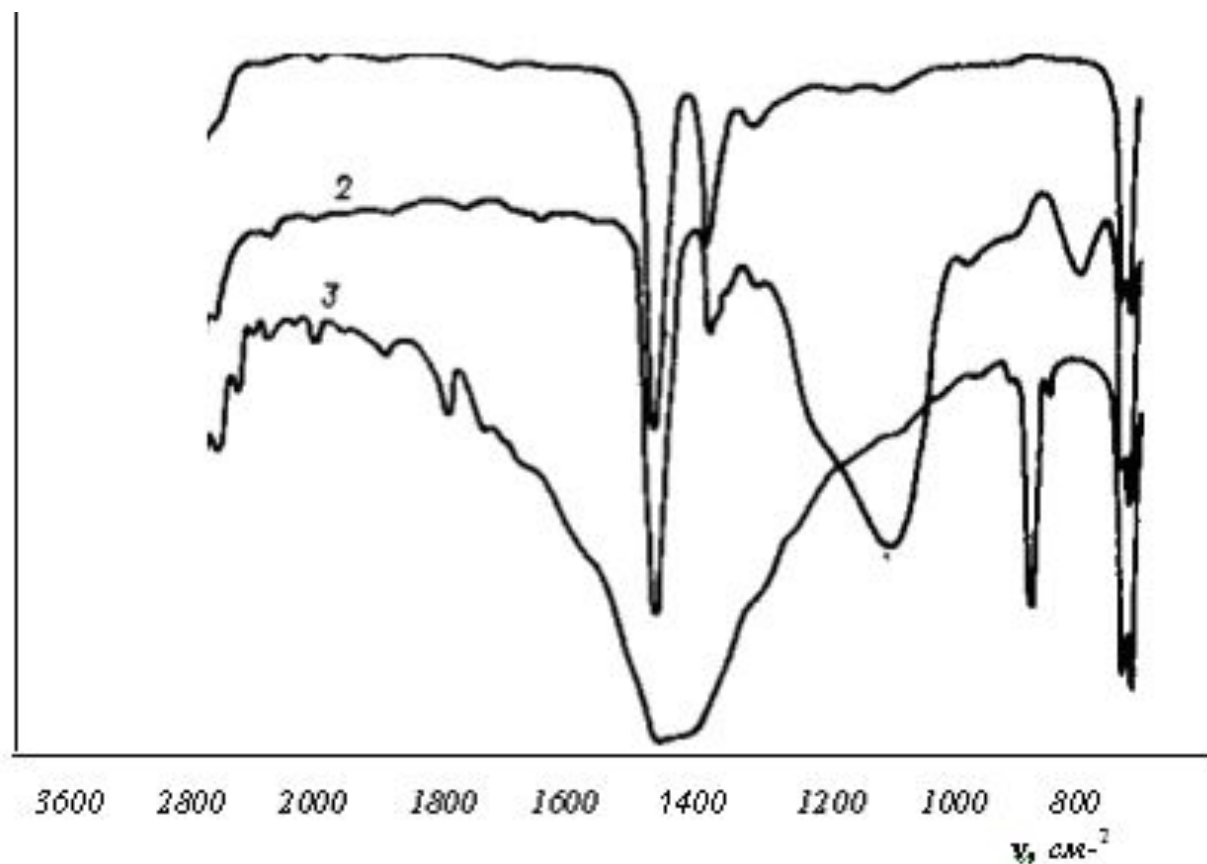
ИК-спектр ПЭТФ при различных температурах



ИК спектры некоторых наполнителей

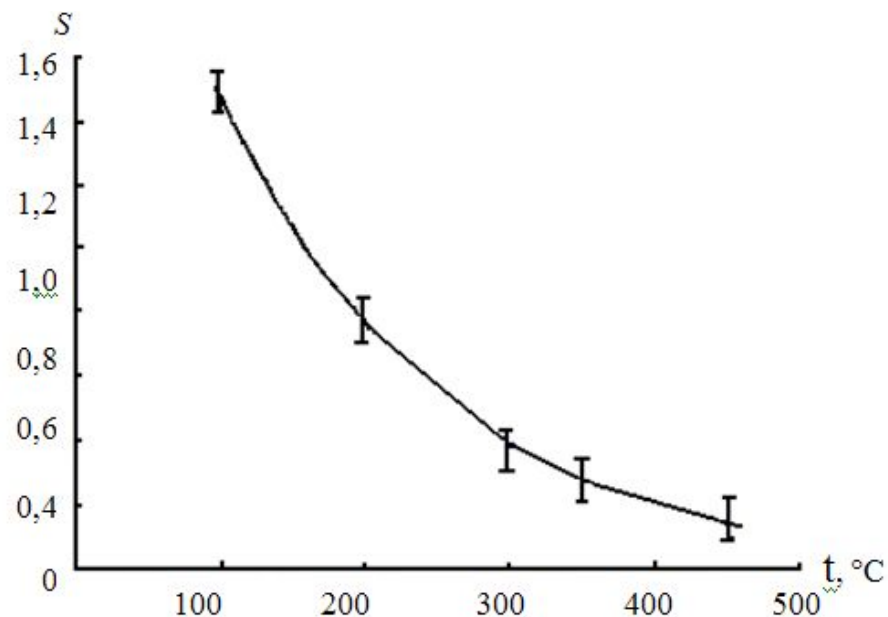
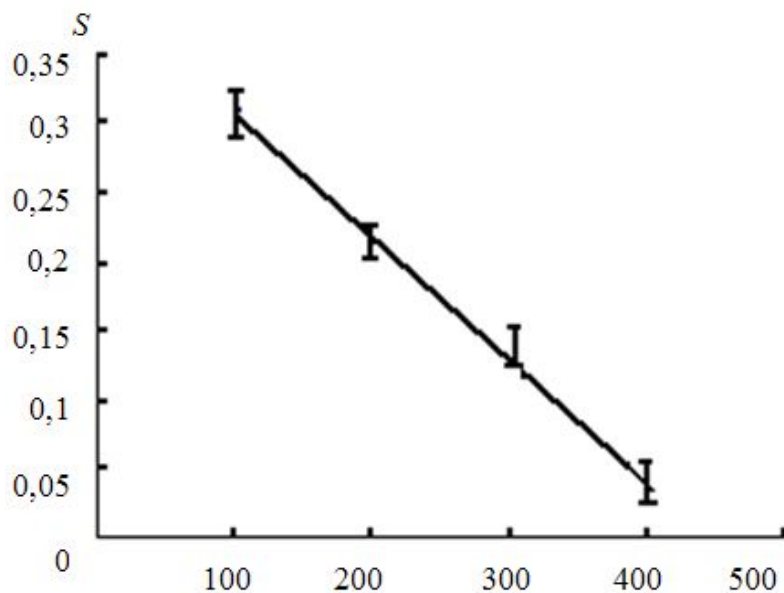


Сравнение ИК-спектров исходного ПЭ и ПЭ с наполнителями



1 - исходный ПЭ; 2 - ПЭ с добавкой SiO_2 ; 3 - ПЭ с добавкой мела

Зависимость спектральных критериев S от температуры для некоторых полимеров



*а – ватин (целлюлоза), $S = D_{2940}/D_{1650}$;
б – линолеум ПВХ на тканевой основе, $S = D_{2940}/D_{1650}$*

Лакокрасочные материалы

Состав покрытия:

- **Пленкообразователь** (более 50 %) – полимер природный или синтетический, способный формировать адгезированную пленку (покрытие)
- **Пигмент** (до 5 %). Бывают неорганические (диоксид титана, оксид цинка, литопон, охра и т.д.) и органические (фталоцианиновые, антрахиноновые, азокпигменты, диазокпигменты)
- **Наполнитель** (тальк, мел и пр. до 30 %)
- **Пластификатор** (2-10%) – органические вещества для придания высохшим ЛКМ эластичности (фталаты, фосфаты, касторовое масло и пр.)
- **Добавки** содержатся в незначительных количествах (2-8%) – различные отвердители, эмульгаторы, стабилизаторы, ускорители, инициаторы и др.

Классификация ЛКП

По типу пленкообразователя ЛКМ различают:

а) на поликонденсационных смолах:

алкидно-уретановые (АУ); глифталевые (ГФ); кремнийорганические (КО); карбамидные или мочевиновые (МЧ); меламиновые (МЛ); полиуретановые (УР); пентафталевые (ПФ); полиэфирные насыщенные (ПЛ); полиэфирные ненасыщенные (ПЭ); фенольные (ФЛ); фенолоалкидные (ФА); эпоксиэфирные (ЭФ); эпоксидные (ЭП); этрифталевые (ЭТ) и др.

б) на полимеризационных смолах:

нефтеполимерные (НП); каучуковые (КЧ); поливинилхлоридные (ХВ); полиакриловые (АК); поливинилацетатные (ВА) и др.

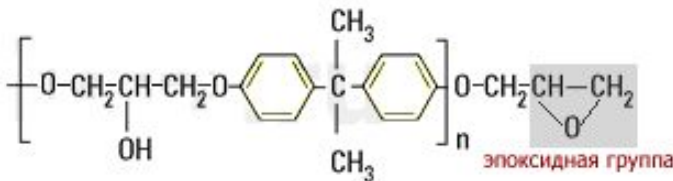
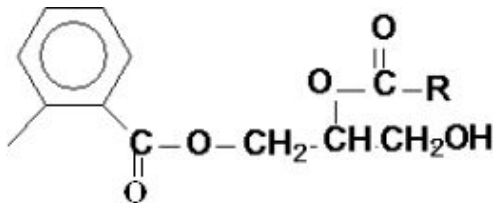
в) на природных смолах:

битумные (БТ); канифольные (КФ); янтарные (ЯН); масляные (МА); шеллачные (ШЛ);

г) на эфирах целлюлозы:

этилцеллюлозные (ЭЦ); нитроцеллюлозные (НЦ); ацетилцеллюлозные (АЦ); ацетобутиратцеллюлозные (АБ).

Структурные формулы пленкообразующих в ЛКМ и характеристические полосы поглощения

Тип пленкообразователя	Строение звена	Полосы в ИК-спектрах, см ⁻¹
Эпоксидная смола (ЭП)		1600, 1500, 1450 (бенз. кольцо); 1280, 1180-1130 (-C-O-); 910, 860(эпоксид-гр. в исх.)
Полиэфирная смола (ПЭ, ПЛ)	$-O-R_2-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$	1750-1730 (-C=O); 1300-1260, 1180-1130 (-C-O-)
Алкидная смола (ПФ, ГФ)		1600, 1500, 1450 (бенз. кольцо); 1750-1730, 1300-1260, 1180-1130 (слож.эфир.)
Масляный (МА)	$\begin{array}{l} CH_2-O-COR \\ \\ CH-O-COR_1 \\ \\ CH_2-O-COR_2 \end{array} \quad R: \begin{array}{l} =CH-CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$	2960, 2920, 2850, 1460, 1380 (C-H); 1750-1730; 1300-1260; 1180-1130 (сл.эфир.)

Структурные формулы пленкообразующих в ЛКМ и характеристические полосы поглощения

Тип пленкообразователя	Строение звена	Полосы в ИК-спектрах, см ⁻¹
Полиакрилатный (АК)	$ \begin{array}{c} R_1 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ O=C-O-R_2 \\ R_1=H, CH_3, CN... \end{array} $	2960, 2920, 2850, 1460, 1380(C-H); 1750-1730(C=O); 1300-1200, 1190-1020(C-O) (сл.эф.гр.)
Поливинилацетатный (ПВА)	$ \begin{array}{c} H \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ O=C-O-CH_3 \end{array} $	2960, 2920, 2850, 1445, 1375 (C-H); 1720(C=O); 1245(C-O-C), 1124(C-O) (сл.эф.гр.)
Нитроцеллюлозная смола (НЦ)	осн. функциональн. группы: $ \begin{array}{ccc} -N^+-O & & -N^+=O \\ & & \\ C-O- & & \end{array} $	2940, 2850 (C-H); 1660(-N=O); 1300-1260 (очень острая в отл. от эфирной) 1120, 1070 (-C-O-)