

## ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИХ ДОКАЗІВ

УДК 343.982.327:677.014.84:677.014.62

**Г.О. Скрипко**, кандидат технічних наук,  
провідний експерт Науково-дослідного  
експертно-криміналістичного центру при  
УМВС України в Миколаївській області

**В.В. Приступа**, головний експерт  
Державного науково-дослідного експертно-  
криміналістичного центру МВС України

### ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОЛІЕФІРНИХ ВОЛОКОН ЗА ОЗНАКАМИ, ВСТАНОВЛЕНИМИ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Наведено аналіз ІЧ-спектрів 26 зразків поліефірних волокон і ниток різних текстильних матеріалів, а також ідентифікаційні ознаки, за якими можна проводити їх ідентифікацію.

*Ключові слова:* поліефірні волокна, ІЧ-спектроскопія, інтерферограма, область спектра, характеристичні смуги поглинання, функціональна група, ідентифікаційні ознаки, інтенсивність, хвильове число.

Представлен анализ ИК-спектров 26 образцов полиэфирных волокон и нитей различных текстильных материалов, приведены идентификационные признаки, по которым можно проводить их идентификацию.

An analysis of infrared spectra of 26 examples of polyester fibers and yarns, that were selected from different textile material assortment is submitted in the article. Identification features were determined during analysis. Due to these features an identification of polyester fibers and yarns can be done inside a type. Intensity of characteristic strips of absorption and their shift relative to the mode numbers, which are correspond to them were also referred to mentioned features.

Ефективним методом діагностики волокон за видом волокноутворюючого полімеру та їх ідентифікації на сьогодні є ІЧ-спектроскопія [1]. Можливість застосування методів ІЧ-спектроскопії для дослідження волокон пов'язана з тим, що спектр, отриманий у вигляді інтерферограми, відображає молекулярну будову

волоконотворюючого полімеру, яка є індивідуальною для кожної високомолекулярної сполуки [2; 3].

Для визначення характеру змін у молекулярній будові полімеру внаслідок його фізичної модифікації або старіння спектр, отриманий одним із методів ІЧ-спектроскопії, необхідно інтерпретувати. Розшифрування ІЧ-спектра базується на визначенні кореляційного зв'язку між смугами поглинання в отриманому спектрі та функціональними групами макромолекули.

ІЧ-спектр, що характеризує молекулярну будову одного з найпоширеніших поліефірних (далі — ПЕ) волокон — поліетилентерефталату (далі — ПЕТ), наведено на рис. 1 [1].

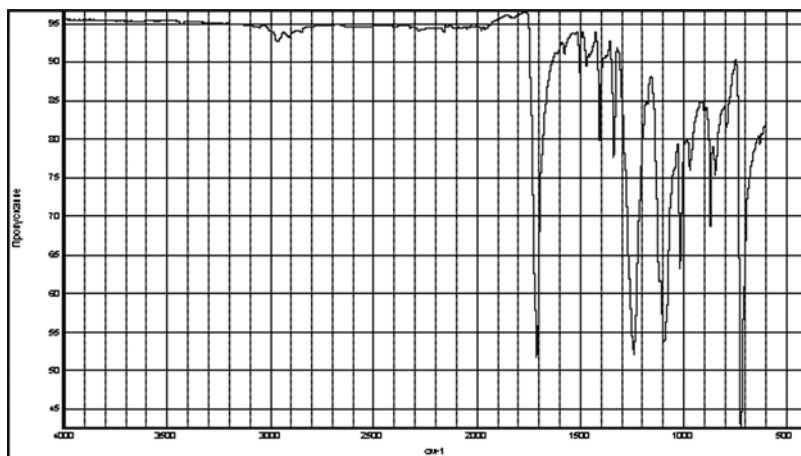
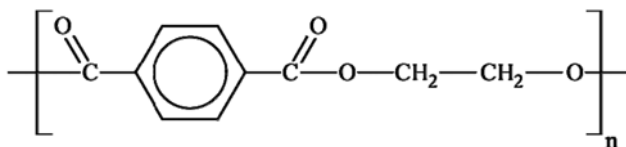


Рис. 1. ІЧ-спектр поліетилентерефталату

Структурна формула ПЕТ, як довели результати досліджень [4], має такий вигляд:



На підставі аналізу літературних джерел [2; 5; 6] проведено інтерпретацію смуг поглинання у середній області ІЧ-спектра ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  —  $600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Як доводить аналіз області спектра  $2000 \text{ cm}^{-1}$  —  $600 \text{ cm}^{-1}$ , вона містить велику кількість смуг поглинання. До найінтенсивніших з них належать чотири, які відповідають хвильовим числам  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $725 \text{ cm}^{-1}$ .

Згідно з інтерпретацією спектра ПЕТ за Г. Міллером та Ю. Віллісом [5], а також довідковими даними [7] і діаграмами Н.Б. Колтупа [2] смуга спектра при  $1710 \text{ cm}^{-1}$  перебуває в області валентних коливань, характеристичних для коливань карбонільної групи  $\text{C}=\text{O}$ . Смуги з частотою поглинання близько  $1245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  інтерпретуються як внутрішньоплощинні деформаційні коливання карбонільної групи у поєднанні з групою  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ . Смуга поглинання в області  $725 \text{ cm}^{-1}$  належить до позаплощинних деформаційних коливань групи —  $\text{CH}$  бензолового кільця.

Крім зазначених смуг поглинання, в аналізованій області спектра ПЕТ помічено низку менш інтенсивних, але чітко виражених смуг з частотою поглинання  $1475\text{ см}^{-1}$ ,  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $975\text{ см}^{-1}$ ,  $850\text{ см}^{-1}$ . Зазначені смуги інтерпретовані з коливаннями групи  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ , яка у кристалічній області має транс-конфігурацію. У цій області також спостерігаються доволі слабкі смуги з хвильовими числами  $1450\text{ см}^{-1}$ ,  $900\text{ см}^{-1}$ , що відповідають цис- (гош-) конфігурації етиленгліколевого угруповання в аморфних ділянках полімеру.

Наявність у спектрі смуг, пов'язаних з кристалічним і аморфним станом полімеру, підтверджують отримані К. Вардом дані про те, що молекула поліетилентерефталату здатна до обертальної ізомерії [5]. Це зумовлює існування двох ротацийних ізомерів, а саме цис- (гош-) і трансізомерів внаслідок різної конфігурації групи  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  [6].

Для повнішого уявлення про ІЧ-спектр ПЕТ у середній області ( $4000\text{ см}^{-1}$  —  $600\text{ см}^{-1}$ ) необхідно провести інтерпретацію смуг, що відповідають коливанням, які спостерігаються у межах хвильових чисел  $1410\text{ см}^{-1}$ ,  $1020\text{ см}^{-1}$ ,  $875\text{ см}^{-1}$ .

Відповідно до даних, наведених М.С. Кулігіною [5], смуги поглинання при хвильових числах  $1410\text{ см}^{-1}$  і  $875\text{ см}^{-1}$  належать до деформаційних коливань зв'язку  $\text{C}-\text{H}$  у групі  $\text{CH}_2$ , а при  $1020\text{ см}^{-1}$  — пов'язані з функціональною групою  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ .

Крім названих вище в ІЧ-спектрі ПЕТ смуг поглинання, важливо зазначити ще про дві слабо інтенсивні, дуже вузькі смуги —  $1580\text{ см}^{-1}$  і  $1500\text{ см}^{-1}$ , які інтерпретуються як «пульсаційні» коливання груп  $\text{C}=\text{C}$  бензольного кільця [7; 2].

У діапазоні  $4000\text{ см}^{-1}$  —  $2000\text{ см}^{-1}$  ІЧ-спектра ПЕТ (рис. 1) спостерігається незначна кількість слабо інтенсивних смуг поглинання, зокрема у межах хвильових чисел  $3000\text{ см}^{-1}$  —  $2800\text{ см}^{-1}$  і  $3420\text{ см}^{-1}$ .

Смуга з піком хвильового числа  $2970\text{ см}^{-1}$  належить до коливань  $\text{C}-\text{H}$  груп бензольного кільця [7; 2], а смуга при  $3420\text{ см}^{-1}$  зумовлює коливання  $\text{C}-\text{H}$  груп, що пов'язані водневими зв'язками [5].

Отриманий кореляційний зв'язок смуг поглинання ІЧ-спектра відносно функціональних груп, що входять до складу елементарної ланки ПЕТ, дозволяє під час наукового дослідження виявити ознаки, які вказують на факт фізичної модифікації або старіння полімеру в межах одного виду.

Метою наукової роботи, висвітленню якої присвячено цю статтю, є виявлення ідентифікаційних ознак, які дозволяють проводити ідентифікацію поліефірних волокон (ниток) усередині виду, використовуючи метод ІЧ-спектроскопії.

Для отримання ІЧ-спектрів поліефірних волокон і ниток застосовано комплекс Nicolet iS10 (свідоцтво про повірку робочого засобу вимірювальної техніки від 04.03.2011 р. № 37/0653, видане ДП «Укрметртестстандарт»).

Досліджування проводили за таких умов:

- діапазон реєстрації спектра —  $4000-650\text{ см}^{-1}$ ;
- роздільна здатність —  $4\text{ см}^{-1}$ ;
- кількість сканів — 32.

Реєстрацію спектрів проводили у режимі порушеного повного внутрішнього відбивання (далі — ППВВ) на приставці ППВВ з кристалом  $\text{ZnSe}$ .

Як об'єкти дослідження застосовано 26 зразків з текстильних полотен з гладкою та ворсовою поверхнею, матеріалу готових виробів і виробів, що мають знос.

Порівняльний аналіз отриманих ІЧ-спектрів об'єктів дослідження зі спектром поліетилентерефталату (рис. 1) дозволив дійти висновку, що вони є аналогічними спектру ПЕ волокон (ниток). Однак в окремих спектрах спостерігалось відхилення за такою ознакою, як інтенсивність характеристичних смуг поглинання та їх зміщення стосовно хвильових чисел, яким вони відповідають.

Так, більшість спектрів досліджених об'єктів повністю збігаються зі спектром немодифікованого ПЕТ (рис 1). Це стосується волокон, які використовують для створення суміжної бавовно-поліефірної пряжі, волокон ворсу текстильних матеріалів з торговельними назвами «Полар», «Фліс», «Велсофт», ниток профільованих із січенням «трикутник», які застосовують для виробництва тканин сорочкового та платтяного асортименту.

Водночас порівняння ІЧ-спектра ПЕТ зі спектрами, отриманими з волокон ворсу матеріалів торговельних марок «Велюр», «Бархат», «Махрова», довело, що вони відрізняються за інтенсивністю окремих смуг поглинання як від спектра немодифікованого ПЕТ (рис. 1), так і між собою (рис.2). Зокрема, в ІЧ-спектрі трикотажу «Велюр» спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання при хвильових числах  $1340\text{ см}^{-1}$  і  $975\text{ см}^{-1}$  та одночасне збільшення інтенсивності смуг при  $875\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про ослаблення коливань групи  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  у кристалічній області трас-конфігурації та збільшення деформаційних коливань зв'язку  $\text{C}-\text{H}$  у групі  $\text{CH}_2$ . У спектрі трикотажу «Махрова» виявлено незначне збільшення інтенсивності валентних коливань в області хвильових чисел  $3500-1700\text{ см}^{-1}$ , а саме:  $3420\text{ см}^{-1}$ , що зумовлено валентними коливаннями  $\text{C}-\text{H}$  груп, пов'язаних водневими зв'язками [5], та  $2970\text{ см}^{-1}$ , що зумовлено коливаннями  $\text{C}-\text{H}$  груп бензольного кільця [2; 7]. У спектрі трикотажу «Бархат» спостерігається збільшення як інтенсивності валентних коливань при хвильових числах  $3420\text{ см}^{-1}$  та  $2970\text{ см}^{-1}$ , так і деформаційних коливань в області хвильових чисел  $1340-850\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про збільшення угруповань етиленглікольних груп  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$  у трас-конфігурації.

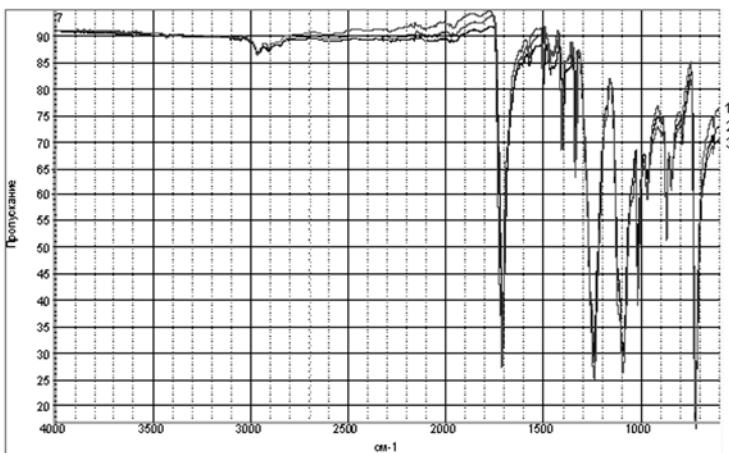


Рис. 2. ІЧ-спектри:

- 1 — волокон ворсу трикотажу «Велюр»; 2 — волокон ворсу трикотажу «Бархат»;  
3 — волокон ворсу трикотажу «Махрова»

Порівняння ІЧ-спектра ПЕТ зі спектром, отриманим з нематованих профільованих (січення «трикутник») ниток костюмної тканини, виявило зменшення деформаційних коливань при хвильових числах  $875\text{ см}^{-1}$  і  $850\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про ослаблення коливань етиленглікольних груп у кристалічній області полімеру.

Водночас порівняння ІЧ-спектрів основних нематованих і сильно матованих профільованих ниток уток з одного зразка платтяного тканини довело, що вони не відрізняються.

Порівняння ІЧ-спектрів ниток, що мають різний ступінь крутіння, виявило:

- збільшення інтенсивності смуги  $3420\text{ см}^{-1}$  та зміщення її у бік менших хвильових чисел — до  $3330\text{ см}^{-1}$ , що зумовлено валентними коливаннями С–Н груп, пов'язаних водневими зв'язками [5];

- збільшення інтенсивності смуги  $2970\text{ см}^{-1}$ , що зумовлено валентними коливаннями С–Н груп бензольного кільця [2; 7];

- зменшення інтенсивності смуг  $1710\text{ см}^{-1}$  і  $1245\text{ см}^{-1}$  (валентні та деформаційні коливання групи С=О),  $1410\text{ см}^{-1}$  і  $875\text{ см}^{-1}$  (деформаційні коливання групи  $\text{CH}_2$ ),  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $975\text{ см}^{-1}$ ,  $850\text{ см}^{-1}$  (деформаційні коливання етиленглікольних груп) (рис. 3).

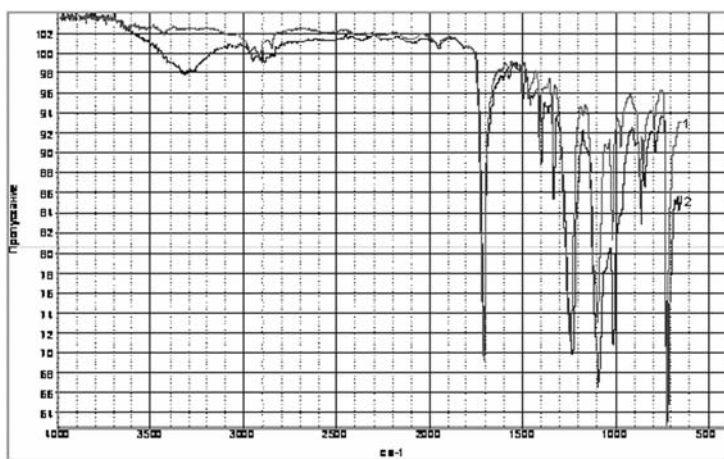


Рис. 3. ІЧ-спектри:

- 1 — ниток слабо кручених, нематованих, профільованих;
- 2 — ниток сильно кручених, матованих, профільованих

В ІЧ-спектрі, отриманому з текстурованих ниток, спостерігається збільшення інтенсивності валентних коливань при хвильових числах  $3420\text{ см}^{-1}$  і  $2970\text{ см}^{-1}$  і зменшення деформаційних коливань при хвильових числах  $1410\text{ см}^{-1}$ ,  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $1245\text{ см}^{-1}$  (групи  $\text{CH}_2$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ , С=О).

Смуга поглинання  $3420\text{ см}^{-1}$  ІЧ-спектра волокон тканини, що мала певний знос, зміщується у бік менших хвильових чисел — до  $3330\text{ см}^{-1}$  разом зі збільшенням її інтенсивності. Також спостерігається збільшення інтенсивності смуги при  $2970\text{ см}^{-1}$ , зменшення інтенсивності смуг при  $1710\text{ см}^{-1}$ ,  $1245\text{ см}^{-1}$ ,  $1410\text{ см}^{-1}$ ,  $875\text{ см}^{-1}$ ,  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $975\text{ см}^{-1}$ ,  $850\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про розорієнтацію структурних елементів полімеру (рис 4).

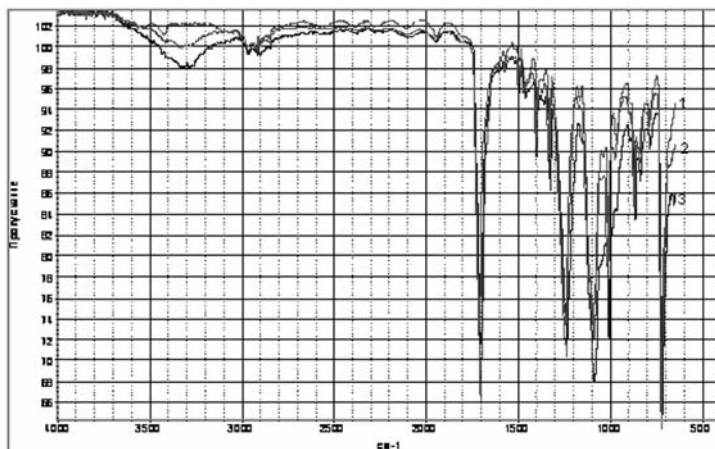


Рис. 4. ІЧ-спектри:

1 — ниток текстурованих; 2 — ниток кручених; 3 — волокон, що мають знос

В ІЧ-спектрі, отриманому з мікрОВОЛОКОН (мікрофібри), порівняно зі спектром ПЕ ниток, спостерігаються збільшення інтенсивності в області хвильових чисел 3600—2500  $\text{cm}^{-1}$  і зміщення піку 3400  $\text{cm}^{-1}$  вправо до 3300  $\text{cm}^{-1}$ , піку 2970  $\text{cm}^{-1}$  до 2920  $\text{cm}^{-1}$ , зменшення інтенсивності смуги при 1710  $\text{cm}^{-1}$  та поява нових смуг поглинання при 1640  $\text{cm}^{-1}$  та 1540  $\text{cm}^{-1}$ , а також зменшення інтенсивності смуг в області хвильових чисел 1410—850  $\text{cm}^{-1}$ .

Виявлені під час аналізу відмінності в ІЧ-спектрах досліджених об'єктів дозволяють припустити, що зменшення інтенсивності смуг поглинання при хвильових числах 1340  $\text{cm}^{-1}$ , 975  $\text{cm}^{-1}$ , 850  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про зменшення угруповань етиленглікольних груп у кристалічній області полімеру. Крім того, зменшення інтенсивності при хвильових числах 1245  $\text{cm}^{-1}$  (деформаційні коливання групи С=О), 1410  $\text{cm}^{-1}$  та 875  $\text{cm}^{-1}$  (деформаційні коливання групи СН<sub>2</sub>) спостерігається одночасно зі збільшенням інтенсивності смуг поглинання при 3420  $\text{cm}^{-1}$ , зумовлених валентними коливаннями водневих зв'язків, та при 2970  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням С–Н груп бензольного кільця. При значному збільшенні (понад 4 %) інтенсивності смуг поглинання спостерігається зміщення хвильових чисел 3420  $\text{cm}^{-1}$ , 2970  $\text{cm}^{-1}$  у бік менших значень — 3330—3300  $\text{cm}^{-1}$ , 2920  $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Згідно з теорією І. Деханта про зв'язану воду [3] збільшення валентних коливань С–Н груп в області хвильових чисел 3330—3300  $\text{cm}^{-1}$ , 2920  $\text{cm}^{-1}$  вказує на збільшення в структурі полімеру водневих зв'язків з водою.

Отже, аналіз ІЧ-спектрів відібраних зразків ПЕ волокон і ниток дозволив дійти таких висновків:

- метод ІЧ-спектроскопії дозволяє виявити наявність фізико-механічного впливу на волоконотворюючий полімер під час технологічного процесу (фізична модифікація) або зносу;

- ознакою, за якою можна проводити ідентифікацію, є інтенсивність характеристичних смуг поглинання та їх зміщення відносно хвильових чисел, що їм відповідають у спектрі немодифікованого поліетилентерефталату;

- ІЧ-спектри ПЕ текстурованих ниток з ознаками крутіння, мікрониток і ниток,

що мають знос, відрізняються як від спектра немодифікованого поліетилентерефталату, так і між собою за встановленими ідентифікаційними ознаками;

– ІЧ-спектри фізично-модифікованих внаслідок матування та профілювання волокон і ниток не відрізняються від спектра немодифікованого поліетилентерефталату, що пояснюється незначним впливом зазначених технологічних процесів на надмолекулярну та молекулярну будову полімеру.

### Список використаної літератури

1. Бердочник О.В. Дослідження мікрооб'єктів волокнистої природи за допомогою ІЧ-спектрометричного комплексу AVATAR 360 — CONTINUUM : метод. реком. / Бердочник О.В., Лінючев Г.В., Приступа В.В. — К. : ДНДЕКЦ МВС України, 2003. — 26 с.
2. Идентификация органических соединений / [Шрайнер Р., Фиозов Р., Кертин Д., Морри Г.]. — М. : Мир, 1983. — 704 с.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров : монография / [Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.]. — М. : Химия, 1976. — 472 с.
4. Рязов А.Н. Технология производства химических волокон / Рязов А.Н., Груздев В.А., Бакшеев И.П. — М. : Химия, 1980. — 448 с.
5. Кулигина М.С. Действие света и атмосферных условий на ткани из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон : дис. ... кандидата техн. наук : 05.19.03 / Кулигина Майя Степановна. — М., 1968. — 134 с.
6. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна / Б.В. Петухов. — М. : Химия, 1976. — 271 с.
7. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 271 с.