

ЕКСПЕРТНА ДІЯЛЬНІСТЬ НА РИНКУ ТОВАРІВ ТА ПОСЛУГ

УДК 620.197.6;667.643;678.01

Н.А. Єфременкова, канд. техн. наук

Київський національний університет технологій
та дизайну, м. Черкаси, Україна,
e-mail: n.efremenkova@gmail.com

АНАЛІЗ ЕКСПЕРТНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

N.A. Iefremenkova, Cand. Sc. (Tech.)

Kyiv National University of Technologies and De-
sign (KNUTD), Cherkasy, Ukraine,
e-mail: n.efremenkova@gmail.com

ANALYSIS OF EXPERT METHODS FOR PAINT MATERIALS

Мета. Метою статті є визначення ефективних методик з використанням сучасного обладнання в зв'язку з потребою в ефективній ідентифікації лакофарбових матеріалів та покриттів з метою досконалого проведення експертних досліджень та необхідністю захисту прав споживачів лакофарбової продукції.

Методи. Дослідження базувалось на використанні загальнонаукових методів дослідження (спостереження, опис); теоретичних (аналіз, узагальнення, пояснення, систематизація, класифікація); інструментальних (інфрачервона й оптична мікроскопія). Результати дослідження обробляли використовуючи комп'ютерну техніку, сумісну з ІЧ-фур'є-спектрометром Tensor 37 (Bruker), а також світловим мікроскопом Axiostar plus, який оснащено цифровою камерою Canon Power Shot G5. Мікроскоп з'єднано з камерою за допомогою адаптера For Canon adapter tube Bayonet – 52 мм (easy fit).

Результати. Подано аналіз ефективності експертних методів дослідження лакофарбових матеріалів, який ґрунтується на результатах дослідження за допомогою ІЧ-фур'є-спектрометра Tensor 37 (Bruker), а також світлового мікроскопа Axiostar plus, оснащеного цифровою камерою Canon Power Shot G5, з'єданого з нею за допомогою адаптера For Canon adapter tube Bayonet – 52 мм.

Наукова новизна. Запропоновано використання ІЧ-спектрофотометра для дослідження полімерних лакофарбових матеріалів, що дозволяє встановити характер взаємодії полімерів у лакофарбових плівках. Апробовано та запропоновано використання світлового мікроскопа для дослідження лакофарбових покриттів.

Практична значущість. Експертні методи дослідження дають можливість ідентифікувати лакофарбові матеріали та покриття на їх основі, що дозволяє уникнути фальсифікації.

Ключові слова: лакофарбові матеріали, експертні методи, ідентифікація, інфрачервона спектроскопія, мікроскопія.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. У процесі товарознавчої, технологічної або судової експертизи лакофарбових матеріалів і покриттів вирішу-

ють питання їх ідентифікації, визначення виду лакофарбових матеріалів, способу нанесення. Крім того, користувачам лакофарбових матеріалів потрібна детальна характеристика якості матеріалу, що використовується. Показники якості, що зазначаються вітчизняними та зарубіжними постачальниками, не завжди відповідають реальному становищу. Таким чином, постає проблема використання методів дослідження, результати яких дозволять обґрунтувати претензії постачальнику, а також забезпечити якість покриттів, що отримують під час захисту різних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження експертних методів лакофарбових матеріалів і покриттів розвивається в напрямку вдосконалення ідентифікації лакофарбових матеріалів і покриттів у криміналістичних ситуаціях [1-8]. Згідно з інструкцією про призначення та проведення судових експертиз і експертних досліджень, зареєстрованої в Міністерстві юстиції України 2 січня 2013 р. за № 1/22533, експертизу лакофарбових матеріалів мають здійснювати відповідно до затверджених методик [9]. Аналіз рекомендованих методик показав, що п'ятдесят методик з п'яти розроблено в період з 1969 до 1990 р., три методики – з 2003 до 2009 р. [11].

Метою статті є визначення ефективних методик з використанням сучасного обладнання у зв'язку з потребою в ефективній ідентифікації лакофарбових матеріалів і покриттів з метою досконалого експертного дослідження та необхідністю захисту прав споживачів лакофарбової продукції.

Виклад основного матеріалу дослідження. У дослідженні лакофарбових матеріалів велике значення має визначення складу пігментної частини, наповнювачів, домішок, розчинників. З метою виявлення компонентного складу використовується хімічне дослідження. У деяких випадках близькі за кольором лакофарбові покриття можуть однаково реагувати на дію кислот і лугів, але містити різні пігменти. Плівки лакофарбового матеріалу можуть жовтіти в кислотах і лугах, однаково поводитися в органічних розчинниках, але самі пігменти при цьому не вступають у реакцію з реагентами. Тому визначення складу пігментної частини лакофарбових матеріалів дає можливість віднести досліджувані матеріали до певних різновидів лакофарбових матеріалів і встановити родову чи групову належність їх за умови ідентифікаційного дослідження. Однак для визначення складу пігментної частини варто використовувати не тільки хімічні методи дослідження, а й інструментальні. Поєднання методів дасть змогу більш повно дослідити порівнювані матеріали.

Метод рентгеноспектрального аналізу є неруйнівним, належить до експресних, дозволяє одночасно визначати велику кількість елементів, що важливо в експертних дослідженнях. Він є досить простим методом для визначення елементного складу. Метод може використовуватися для порівняння якісного та відносного кількісного елементного складу покриттів на поверхнях і лакофарбових матеріалів. Досліджуючи покриття, треба обов'язково вивчати контрольний зразок матеріалу підкладки, оскільки в його складі можуть бути ті самі елементи, що й в лакофарбовому покритті.

Інфрачервона спектроскопія здатна забезпечити високу інформативність дослідження лакофарбових матеріалів, оскільки дозволяє отримувати спектри

речовини в усіх її агрегатних станах. За допомогою інфрачервоної спектроскопії можна робити кількісний та якісний аналіз речовини, що дозволяє використовувати його для дослідження та ідентифікації будь-яких лакофарбових матеріалів. Використовуючи метод інфрачервоної спектроскопії, можна встановити характер взаємодії полімерів у лакофарбових плівках. Він застосовується для дослідження будови полімерів і полімерних систем залежно від частоти поглинання в інфрачервоному діапазоні. Доречним є використання з метою ідентифікації лакофарбових матеріалів інтерференційних (з фур'є-перетворенням) спектрофотометрів. Фур'є-спектроскопія має переваги в тому, що дозволяє використовувати всі частоти випромінювання джерела одночасно, а не послідовно, як у сканувальних пристроях. Крім того, чутливість фур'є-спектроскопії є високою завдяки тому, що у безщілинну систему попадає більше випромінювання. Поглинання ІЧ-випромінювання обумовлене ковалентними зв'язками, тому ІЧ-спектри можуть бути джерелом детальної інформації щодо структури молекулярних сполук. Наприклад, згідно з рисунком 1, будова поліметилфенілсилоксану підтверджується наявністю таких смуг в ІЧ-спектрі.

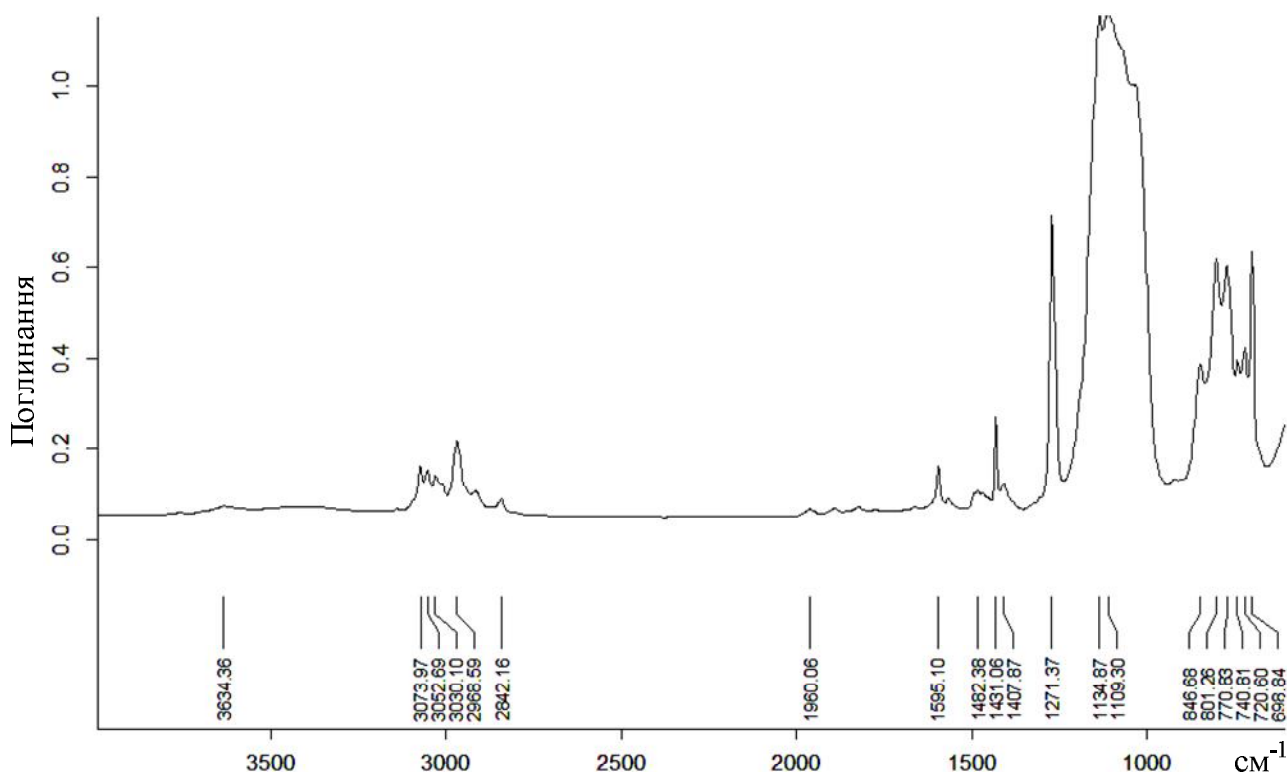


Рисунок 1 – ІЧ-спектр поліметилфенілсилоксану

Дуже інтенсивними є смуги поглинання в області $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, де розташовані валентні коливання груп Si-O-Si та Si-O-C. Характеристичними для зв'язку Si-C₆H₅ є дві смуги при 1431 cm^{-1} і 1110 cm^{-1} . Смуга поглинання групування Si-CH₃ проявляється при 1271 cm^{-1} . Валентні коливання Si-C проявляються в області $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. У спектрі наявні смуги валентних коливань, вільних від водневих зв'язків груп OH при 3634 cm^{-1} і зв'язаних OH при 3400 cm^{-1} . У різних областях спектра проявляються смуги поглинання ароматичних кілець: валент-

ні коливання СН при 3074 см^{-1} , 3053 см^{-1} , 3030 см^{-1} валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ при 1595 см^{-1} , деформаційні коливання СН при 741 см^{-1} і 721 см^{-1} . Валентні коливання CH_3 -груп при 2968 см^{-1} , 2929 см^{-1} і 2942 см^{-1} , а також деформаційні коливання при 1482 см^{-1} . Особливістю ІЧ-спектрів є неповторюваність спектрів речовин, тому для ідентифікації матеріалів ІЧ-спектроскопія є унікальним методом.

Мікроспектральний аналіз, рекомендований «Реєстром методик проведення судових експертиз», може допомогти тільки в окремих випадках ідентифікації матеріалів, а саме за умови порівняння з відомими спектрами речовин. Це пов'язано з відсутністю в мікрохвильовій частині спектра смуг поглинання, характерних для специфічних типів зв'язків або функціональних груп.

Велика кількість хімічних сполук дають сильні смуги поглинання в УФ-області, що створює переваги використання ультрафіолетової спектроскопії в спектральному аналізі. Поглинання енергії в УФ-області та видимій області спектра визначається перш за все кількістю та розташуванням електронів у поглинаючих молекулах та іонах. Вибіркового поглинання неорганічними молекулами варто очікувати в тому випадку, якщо незаповнений енергетичний рівень екранований заповненим рівнем, що зазвичай утворюється за рахунок координації з іншими атомами. Вибіркове поглинання органічними молекулами також пов'язане з дефіцитом електронів у молекулі. Спектри поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях є корисним джерелом додаткових доказів за умови визначення структури органічних сполук. Саме тому метод ультрафіолетової спектроскопії є одним з доступних та інформативних методів, який можна використовувати, досліджуючи органічні пігменти. Використання методу ультрафіолетової спектроскопії потребує правильного вибору розчинника. Останній має бути оптично прозорим на ділянці поглинання об'єкта дослідження. Слід також ураховувати вплив розчинника на характер смуги поглинання. Кожна органічна речовина, зокрема пігмент, характеризується власними максимумами й мінімумами смуг поглинання у видимій і ультрафіолетовій ділянках спектра, що дозволяє диференціювати ці речовини.

«Реєстром методик проведення судових експертиз» пропонується також метод піролітичної газової хроматографії, який є різновидом газової хроматографії. Він включає термічне розкладання проби з подальшим хроматографічним аналізом одержуваних продуктів розкладання. Метод піролітичної газової хроматографії є високоефективним методом порівняльного дослідження лакофарбових матеріалів, близьких за молекулярними складом. Для аналізу достатньо використати близько 10^{-6} г речовини. Ідентифікація лакофарбових матеріалів здійснюється шляхом порівняння хроматограм продуктів піролізу досліджуваних речовин з відповідними хроматограмами продуктів піролізу еталонних зразків речовин відомого складу. Площі хроматографічних піків є пропорційними кількісному вмісту продуктів піролізу досліджуваного зразка. Лакофарбові матеріали, що мають досить незначні якісні відмінності у складі плівкоутворювача, демонструють пірохроматограми, які суттєво відрізняються. Фарби з однаковим якісним молекулярним складом, виготовлені на різних підприємствах або в різний час, також можуть бути диференційовані за відносним кількісним складом компонентів.

Методами оптичної та електронної мікроскопії можна здійснити морфологічне дослідження лакофарбових покриттів. Наприклад, скануючий електронний мікроскоп дозволяє одержувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (менше мікрметра). Зображення, які одержані за допомогою растрового електронного мікроскопа, є тривимірними, а тому дозволяють досліджувати структуру сканованої поверхні. Додаткові методи дозволяють отримувати інформацію про хімічний склад приповерхневих шарів. Є методики, які дають можливість досліджувати не тільки властивості поверхні лакофарбового покриття, але також отримувати інформацію про властивості підкладки.

Дослідження мікроструктури зрізів лакофарбових покриттів у світловому мікроскопі дозволяє отримати важливу інформацію про структуру лакофарбових плівок, що відображено на рисунках 2 і 3. Цей метод дає інформацію, яку взагалі іншими методами отримати не можна.

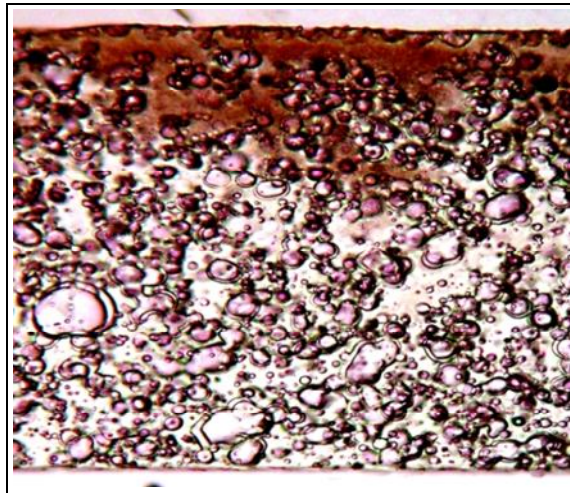


Рисунок 2 – Фотографія зрізу лакофарбових покриттів на основі композиції «епоксидні-кремнійорганічні смоли» зі збільшенням $\times 100$

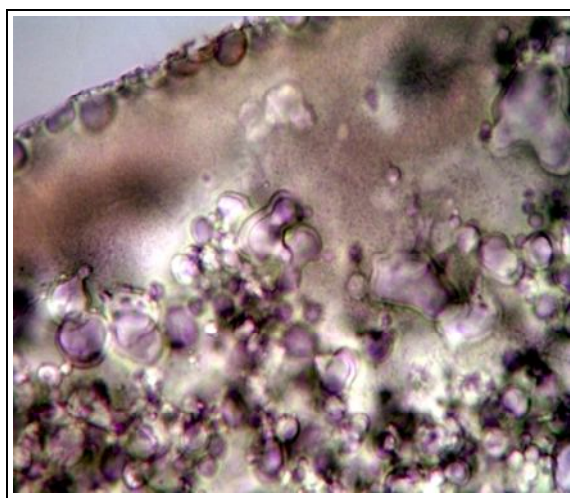


Рисунок 3 – Фотографія зрізу лакофарбових покриттів на основі композиції «епоксидні-кремнійорганічні смоли» зі збільшенням $\times 400$

Під час формування пошарово-неоднорідних покриттів з двофазових розчинів сумішей плівкоутворювачів розшарування на підкладці в товстому шарі 300-700 мкм має деякі спільні ознаки з розшаруванням мікрофаз [10]. Формується два шари, що чітко розрізняються та склад яких відрізняється від рівноважного.

Покриття є композитом, який складається з двох мікрогетерогенних шарів, причому в одному шарі перший компонент суміші плівкоутворювачів утворює суцільну фазу, другий – включену, а в іншому шарі – навпаки. За умови формування одношарових покриттів з розчинів сумішей несумісних плівкоутворювачів – епоксидної смоли та поліметилфенілсилоксану – внаслідок розшарування на підкладці в товстому шарі 300-700 мкм формується два шари, що чітко розрізняються.

Висновки

За результатами дослідження інструментальних методів встановлено їх ефективність використання в експертних дослідженнях лакофарбових матеріалів.

Визначено унікальність методу ІЧ-спектроскопії в експертних дослідженнях завдяки неповторюваності спектрів речовин. Інфрачервона спектроскопія має високу інформативність дослідження лакофарбових матеріалів, дозволяє отримувати спектри речовини в усіх її агрегатних станах, робити якісний та кількісний аналіз речовин, що дозволяє використовувати його для дослідження та ідентифікації будь-яких лакофарбових матеріалів.

Важливу інформацію про структуру лакофарбових плівок можна отримати, досліджуючи мікроструктуру зрізів лакофарбових покриттів у світловому мікроскопі. Цей метод дає інформацію, яку іншими методами отримати неможливо.

Перспективами подальших досліджень у цьому напрямі є розширення переліку неруйнівних експертних методів. Потребує дослідження використання вихорострумового методу неруйнівного контролю за допомогою вихорострумових дефектоскопів.

Список літератури / References:

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
Ewing, G. (1989), *Instrumentalnyiye metody khimicheskogo analiza* [Instrumental methods of chemical analysis], Transl. from engl., Mir, Moscow, Russia, 608 p.
2. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кондала. – М.: Мир, 1970. – 376 с.
Kondal, D. (1970), *Prikladnaya infrakrasnaya spektroskopiya* [Applied infrared spectroscopy], Mir, Moscow, Russia, 376 p.
3. Элиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров / А. Элиот. – М.: Мир, 1972. – 159 с.
Eliot, A. (1972), *Infrakrasnyye spektry i struktura polimerov* [Infrared Spectra and structure of polymers], Mir, Moscow, Russia, 159 p.

4. Бабаева С.Г. Методы анализа лакокрасочных материалов / С.Г. Бабаева, Л.А. Миркинд, Л.П. Крылова. – М.: Химия, 1974. – 472 с.
Babayeva, S.G., Mirkind, L.A. and Krylova, L.P. (1974), *Metody analiza lakokrasochnykh materialov* [Methods of analysis of paint and varnish materials], Khimiya, Moscow, Russia, 472 p.
5. Карякина М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
Kariakina, M.I. (1988), *Ispytaniya lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Testing of paints and coatings], Khimiya, Moscow, Russia, 272 p.
6. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
Kariakina, M.I. (1977), *Laboratornyy praktikum po ispytaniyu lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Laboratory workshop to test paints and coatings], Khimiya, Moscow, Russia, 240 p.
7. Розенфельд И.Л. О методике исследования защитных свойств лакокрасочных покрытий емкостно-омическим методом / И.Л. Розенфельд, К.А. Жигалова, В.Н. Бурьяненко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1966. – № 3. – С. 62.
Rozenfeld, I.L., Zhigalova, K.A. and Buryanenko, V.N. (1966), “About the method of research of protective paint coating properties of bulk ohmic method”, *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, no. 3, p. 62.
8. Фокин М.Н. Оценка защитных свойств полимерных покрытий методом измерения импеданса / М.Н. Фокин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1980. – № 1. – С. 33-34.
Fokin, M.N. (1980), “Evaluation of protective properties of polymer coatings by impedance measurement”, *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, no. 1, pp. 33-34.
9. Інструкція про призначення та проведення судових експертиз та Науково-методичні рекомендації з питань підготовки та призначення судових експертиз, затверджені наказом Міністерства юстиції України від 8 жовт. 1998 р. № 53/5, зі змін., внесеними наказами Міністерства юстиції України від 30 груд. 2004 р. № 144/5, 10 жовт. 2005 р. № 59/5, 29 груд. 2006 р. № 26/5, 15 лип. 2008 р. № 1198/5, 01 черв. 2009 № 965/5.
Instruction on the appointment and conduct forensic examinations and Scientific guidelines for the preparation and appointment of forensic examinations, approved by Ministry of Justice of Ukraine from 08.10.1998 № 53/5, as amended by Ministry of Justice of Ukraine from 30.12.2004 № 144/5, from 10.10.2005 № 59/5, from 29.12.2006 № 26/5, from 15.07.2008 № 1198/5, from 01.06.2009 № 965/5.
10. Верхоланцев В.В. Структура покрытий из растворов смесей полиметилфенилсилоксана и эпоксиолигомера / В.В. Верхоланцев, В.В. Крылова, Л.М. Мосина // Лакокрасочные материалы и их применение. – № 5. – С. 33-37.
Verkholtantsev, V.V., Krylova, V.V. and Mosina, L.M. (1987), “Coating structure of polymethylphenylsiloxane and epoxyoligomer solutions”, *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, no. 5, pp. 33-37.

Цель. Целью статьи является определение эффективных методик с использованием современного оборудования в связи с потребностью в эффективной идентификации лакокрасочных материалов и покрытий с целью тщательного проведения экспертных исследований и необходимости защиты прав потребителей лакокрасочной продукции.

Методы. Исследование базировалось на использовании общенаучных методов исследования, таких как наблюдение, описание; теоретических, таких как анализ, обобщение, объяснение, систематизация, классификация; инструментальных, таких как инфракрасная спектроскопия, оптическая микроскопия. Результаты исследования обрабатывались с использованием компьютерной техники, совместимой из ИК-Фурье спектрометром Tensor 37 (Bruker), а также световым микроскопом Axiostar plus, оснащенный цифровой камерой Canon Power Shot G5, соединенным с ней с помощью адаптера For Canon adapter tube Bayonet – 52 мм (easy fit).

Результаты. Предложен анализ эффективности экспертных методов исследования лакокрасочных материалов, который основывается на результатах исследования с помощью ИК-Фурье спектрометра Tensor 37 (Bruker), а также светового микроскопа Axiostar plus, оснащенного цифровой камерой Canon Power Shot G5, соединенного с ней с помощью адаптера For Canon adapter tube Bayonet – 52 мм.

Научная новизна. Предложено использование ИК-спектрофотометра для исследования полимерных лакокрасочных материалов, что позволяет установить характер взаимодействия полимеров в лакокрасочных пленках. Опробовано и предложено использование светового микроскопа для исследования лакокрасочных покрытий.

Практическая значимость. Экспертные методы исследования дают возможность идентифицировать лакокрасочные материалы и покрытия на их основе, что позволяет избежать фальсификации.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, экспертные методы, идентификация, инфракрасная спектроскопия, микроскопия.

Objective. The object of an article is to systematize expert methods for paint materials, analyze their effectiveness and efficiency.

Methods. The research was based on using general methods such as observation, description; theoretical, such as analysis, synthesis, explanation, systematization, classification; instrumental, such as infrared spectroscopy, optical microscopy. The findings were processed with computer technology that is compatible with Fourier infrared spectrometer Tensor 37 (Bruker) and light microscope Axiostar plus equipped with a digital camera Canon Power Shot G5, connected via an adapter For Canon adapter tube Bayonet – 52 mm (easy fit).

Results. The analysis of the effectiveness of expert methods for paint materials, based on the research findings with Fourier infrared spectrometer Tensor 37 (Bruker) and light microscope Axiostar plus equipped with a digital camera Canon Power Shot G5, connected via an adapter For Canon adapter tube Bayonet – 52 mm (easy fit).

Scientific novelty. The use of infrared spectrophotometer for the research of polymer paint materials, allowing to establish the interaction of polymers in paint films. Tested and suggested using a light microscope to research the paint coating.

Practical value. Expert methods allow identification of paint materials and coatings based on them, thus avoiding fraud.

Key words: paint materials, expert methods, identification, infrared spectroscopy, microscopy.

Рекомендовано до публікації канд. техн. наук,
проф. Лойком Дмитром Петровичем.
Дата надходження рукопису 26.04.2013 р.