

Органолептические и визуальные методы идентификация полимера



ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время полимерные материалы (ПМ) по объему производства занимают лидирующее положение среди сырьевых в упаковочном производстве.

Характерной особенностью полимеров является широкий спектр и разнообразие свойств, в частности, высокая химическая стойкость. Они не разлагаются (не подвергаются коррозии и гниению), влаго- и газонепроницаемы. Химическую природу и вид пластмасс можно установить (идентифицировать) с достаточной для практики точностью и достоверностью, используя *органолептический* и *лабораторный* методы исследований.

Окончательное решение о происхождении и составе пластмассы принимается по результатам комплексной оценки нескольких внешних признаков изделий. Оцениваются цвет, прозрачность, твёрдость, эластичность, технология изготовления, вид излома образца, а также отношение к нагреванию, характер горения, химические реакции и так далее. Исследование может проводиться с разрушением и без разрушения образцов или изделий. Принимая во внимание, что в условиях промышленного или коммерческого предприятия исследованиям подвергаются реальные изделия, подлежащие использованию и имеющие определённую *товарную* ценность, на практике следует отдавать предпочтение ***неразрушающим методам исследования***.



Изделия и образцы пластмасс внимательно рассматриваются.

Для **пластмассы** отмечается следующее:

цвет (яркий, размытый; светлый, тёмный, чёрный);

прозрачность (прозрачная, непрозрачная);

состояние поверхности и её ощущение при помощи пальцев (гладкая, блестящая, ворсистая, маслянистая; ровная, волнообразная и др.);

физическое состояние (твёрдая, мягкая, эластичная).

Для **изделия** определяется следующее:

вид, назначение изделия – деталь (корпус, крышка, прокладка, втулка, и т.п.), игрушка, посуда (тарелка, чашка, стакан, бутылка), бытовое изделие и др.;

отличительные особенности (цельное, составное);

способ выработки, технология изготовления (вырубание, прессование, литьё, каландрование, выдувание, склеивание, сварка, комбинированный способ);

вид отделки (окраска в массе, напыление, живописные рисунки);

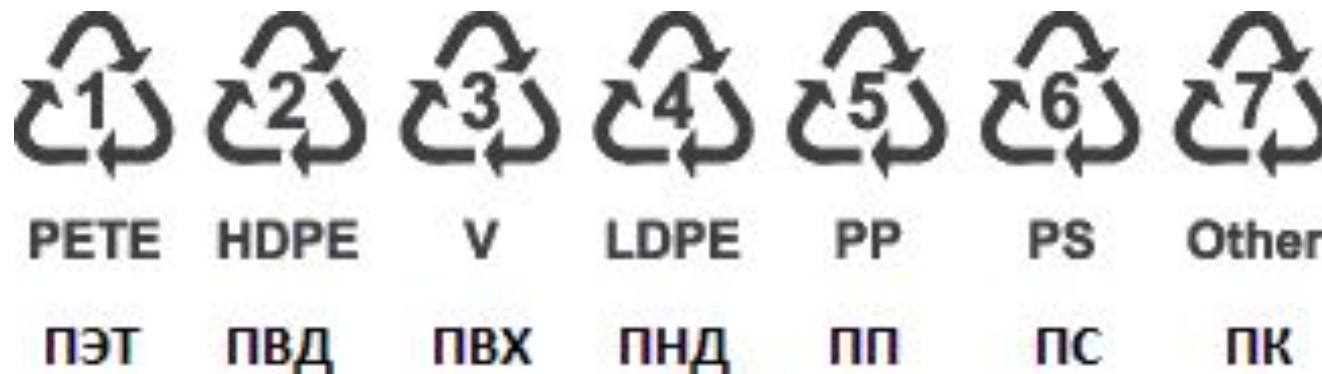
вид излома (хрупкий, вязкий).



Для облегчения идентификации пластмасс по видам, во многих странах при производстве на пластмассовые изделия наносится маркировка и кодирование, обозначающие тип использованного сырья и возможные направления его использования. Код состоит из треугольника с номером и сокращенным названием полимера. Наиболее часто встречающиеся цифровые и буквенные обозначения соответствуют наиболее распространенным ПМ: ПЭТ (1, PET), ПЭВП (2, HDPE), ПВХ (3, PVC), ПЭНП (4, LDPE), ПП (5, PP), ПС (6, PS).

При отсутствии маркировки можно воспользоваться простыми, но весьма точными методами идентификации. Чтобы отличить термопластичный материал от терморезактивного, следует приложить к образцу раскаленный металлический предмет.

Если при этом он плавится, то выполнен из термопластичного материала. Если образец непористой пластмассы плавают на поверхности воды, в которую для снижения поверхностного натяжения добавлено несколько капель моющего средства, то наиболее вероятно, что этот образец из полиэтилена или полипропилена.



Идентификацию полимеров и олигомеров проводят в 2 этапа:

- 1) первичное предварительное установление природы полимерного материала;
- 2) окончательное установление структуры полимеров или олигомеров методами качественного и количественного анализа.

Первичную оценку природы вещества проводят по схеме, включающей 6 стадий.



Первая стадия. Внешний осмотр материала

Данная стадия заключается в определении простейших физико-химических свойств и регистрации показателей этих свойств. Оценку внешнего вида осуществляют по цвету, виду, агрегатному состоянию, запаху, прозрачности, твердости, эластичности, хрупкости. Среди физико-химических показателей определяют плотность, коэффициент рефракции (преломления света). Результаты внешнего осмотра сопоставляют с имеющимися литературными данными для известных полимеров и олигомеров (табл. 1) и делают предварительные выводы о природе полимера (табл. 2).



Внешние органолептические признаки крупнотоннажных полимеров

Полимер	Основные признаки
Полиэтилен	Прозрачный и бесцветный в тонком слое, матовый или белесый в толстом слое. Легче воды, поэтому всплывает на поверхность при погружении в воду. Гибкий в тонком, жесткий в толстом слое. Пленки из ПЭ не шуршат или очень слабо при сминании. На поверхности полиэтиленовых изделий от сильного давления остаются вмятины. Легко поддается царапанию острыми предметами. Безвреден, не имеет запаха и вкуса, не смачивается водой. При горении в пламени горелки имеет запах горящего парафина (свечи).
Полипропилен	Прозрачный и бесцветный в тонком слое, матовый или белесый в толстом слое (как ПЭ). Легче воды, поэтому всплывает на поверхность при погружении в воду (как ПЭ). Гибкий в тонком (но менее, чем ПЭ), жесткий в толстом слое. Жесткость и твердость поверхности у ПП выше, чем у ПЭ. Пленки из ПП шуршат при сминании. На поверхности полипропиленовых изделий не остаются вмятины и выбоины от сильного давления (в отличие от ПЭ). Стоек к царапанию (в отличие от ПЭ). ПП имеет красивый внешний вид, блестящую поверхность, хорошо окрашивается в различные цвета. Безвреден, не имеет запаха и вкуса, не смачивается водой. При горении в пламени горелки, как и полиэтилен, имеет запах горящего парафина (свечи).

Полистирол	Это прозрачный бесцветный или слабоокрашенный полимер. «Стареет» на воздухе и из прозрачного материала превращается в матовый полупрозрачный. Тяжелее воды. Твердый, но хрупкий, т. е. не стойкий к ударным нагрузкам. При ударе или щелчке издает звонкий треск. При сгибании полоски полистирола легко гнется, потом резко ломается с характерным треском. На изломе наблюдается мелкозернистая структура. Горит ярким, сильно коптящим пламенем (хлопья копоти тонкими паутинками взмывают вверх!), запах сладковатый, цветочный.
АБС-пластик	Сополимеры стирола — это, как правило, в большинстве случаев непрозрачные окрашенные материалы, более стойкие к удару.
Поливинилхлорид	ПВХ тяжелее воды. Это трудногорючий полимер. При удалении из пламени самозатухает. При горении сильно коптит, по периметру горящего образца можно наблюдать зеленоватую кайму (свечение). Запах дыма очень резкий, острый. При сгорании образуется черное, углеподобное вещество, которое легко растирается между пальцами в сажу.
Поликарбонат	Это твердые прозрачные или имеющие голубоватую или желтоватую окраску вещества. Относятся к группе самозатухающих полимеров. Тяжелее воды плотностью $\sim 1200 \text{ кг/м}^3$.

Полиметилметакрилат	Это прозрачный стекловидный твердый полимер. В процессе эксплуатации на воздухе мутнеет, «стареет». Легко подвергается царапанию. При ударе издает глухой звук (в отличие от полистирола). Это термопластичный, в основном аморфный полимер с плотностью 1170–1190 кг/м ³ . Оптически прозрачен, так как пропускает ~73,5% ультрафиолетовых лучей. Основное применение ПММА — производство оргстекла. Растворяется в ацетоне, уксусной кислоте, хлоруглеводородах, толуоле и др. растворителях.
Полиэтилентерефталат	Кристаллический ПЭТФ — белое твердое и прочное вещество без запаха. Аморфный ПЭТФ — прозрачный бесцветный полимер. Тяжелее воды. При температуре выше 100°C полиэтилентерефталат гидролизуется (разрушается) растворами щелочей, а при 200°C — и водой.
Полиамид	Это твердые, рогоподобные вещества от белого до светлокремового цвета. В ходе переработки и эксплуатации немного темнеют. В тонком слое прозрачные. При горении имеют запах жженого рога или горелых растений. Немного тяжелее воды.
Полиуретан	Внешний вид и их свойства изменяются и зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группировками, от структуры цепей (линейная или сетчатая), от молекулярной массы и др. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или твёрдыми продуктами — от высокоэластичных мягких резин до жёстких пластиков.

Внешние органолептические признаки пленок из различных полимерных материалов

Полимер	Механические признаки	Поверхность на ощуп	Прозрачность	Блеск
ПЭТФ	Жесткая, слабо стойкая к раздиру	Сухая, гладкая, сильно «шуршащая»	Прозрачная	Средний
ПЭНП	Мягкая, эластичная, стойкая к раздиру	Маслянистая, гладкая		Матовый
ПЭВП	Жестковатая, стойкая к раздиру	Гладкая, слабо «шуршащая»	Полупрозрачная	Матовый
ПП	Жестковатая, слегка эластичная, стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Прозрачная или полупрозрачная	Средний
ПВХ	Жестковатая, стойкая к раздиру		Прозрачная	

ПВДХ	Мягкая, стой- Прозрачная кая к раздиру	Сухая, гладкая		Средний
ПС (ориентированный)	Жесткая, стойкая к раздиру	Сухая, гладкая, сильно «шуршащая»	Прозрачная	Высокий
ПА	Жесткая, слабо стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Полупрозрачная	Слабый
ПК	Жесткая, слабо стойкая к раздиру	Сухая, гладкая, сильно «шуршащая»	Высокопрозрачная	Высокий
АЦ	Жесткая, нестойкая к раздиру	Сухая, гладкая		

Примечание. Все пленки — бесцветные, за исключением ПЭТ (с голубоватым оттенком) и ПК (с желтоватым или голубоватым).

Визуальный анализ образца. Прежде всего, отмечают внешний вид образца, его физическое состояние, цвет, запах, прозрачность, твердость и эластичность. Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности образца полимера к тому или иному классу, поскольку красители, пигменты и добавки могут изменить природную окраску полимера. Однако для фенопластов коричневый и черный цвета являются естественными. Черный цвет отличает и фурановые полимеры, и ПКМ на их основе. Твердые полимерные образцы (без наполнителя) можно различить по разнице в плотности следующими дополнительными испытаниями. В один из двух стаканов вместимостью 100 мл наливают 70 мл дистиллированной воды, в другой — раствор тиосульфата натрия (70 г тиосульфата натрия в 60 мл воды). Образец размером не более 2×10×10 мм помещают вначале в стакан с водой. В зависимости от плотности образец либо погрузится на дно стакана, либо будет плавать на поверхности воды. Материалы, погрузившиеся на дно, извлекают из стакана с водой и помещают в емкость с раствором тиосульфата натрия. На этот раз на дно опускаются образцы, плотность которых больше 1100 кг/м³, остальные плавают на поверхности раствора.

Образцы, опустившиеся на дно емкости с раствором тиосульфата натрия, можно затем опустить в 26%-ный раствор поваренной соли. На дно стакана в этом растворе будут опускаться образцы, плотность которых больше 1200 кг/м² (табл. 3).

Во многих случаях идентифицировать пленочные ПМ можно по таким внешним признакам, как состояние поверхности, цвет, блеск, прозрачность, жесткость или эластичность, стойкость к различного рода механическим воздействиям и др. (табл. 2).

Структура, температура плавления и плотность полимеров

Полимер	Структура	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Идентификация по плотности	
				вода	р-р тиосульфата натрия
Полипропилен		160-168	900-910		
Полиэтилен высокой плотности	Частично кристаллический	130-140	950-960	Плаваает	-
Полиэтилен низкой плотности		105-115	920-930		
Полистирол	Аморфный	-	1060-1080	Тонет	Плаваает
Ударопрочный полистирол			1040-1060		
АБС пластик			1020-1050		

Полиамид	Частично кристаллический	215-217	1130-1140	Тонет
Поликарбонат	Аморфный	-	1180-1200	Тонет
Полиметилметакрилат			1190-1200	
Поливинилхлорид			1250-1380	
Полиэтилентерефталат	Частично кристаллический	225-260	1370	
Полиоксиметилен	Частично кристаллический	164-167	1420	
Полиуретан	-	-	1100-1220	

Например, неориентированные пленки из ПЭ, ПП, СЭВА и ПВХ легко растягиваются, а пленки из ПА, ацетата целлюлозы (АЦ), ПС, ориентированных ПЭ, ПП и ПВХ, напротив, растягиваются плохо. Нестойки к раздиру пленки из АЦ. Они легко расщепляются в направлении, перпендикулярном их ориентации, а также шуршат при их смятии, хорошо смачиваются водой, теряя прочность. Также шуршат при смятии полиамидные и полиэтилентерефталатные пленки, но они имеют большую стойкость к раздиру. Пленки из сэвилена, ПЭНП, пластифицированного ПВХ и ряда других полимеров не шуршат при смятии, а некоторые из них обладают еще и высокой стойкостью к раздиру. Результаты изучения внешних признаков исследуемой полимерной пленки следует сравнить с характерными признаками пленок из известных ПМ (табл. 2), после чего уже можно сделать некоторые предварительные выводы.

Вторая стадия. Определение растворимости исследуемого образца в ряде растворителей

Для идентификации пластмасс применяют их различную растворимость. Изначально промытую пластмассу «купают» в дихлорметане, в котором растворяется полистирол. Не растворившуюся часть вводят в контакт с циклогексаном, где растворяется ПВХ. Оставшаяся часть — это полиэтилен и полипропилен. Некоторые сведения о принадлежности образца к тому или иному типу полимеров можно получить, анализируя их растворимость в органических растворителях и некоторых кислотах (табл. 4).

Для определения растворимости 0,5 г измельченного образца помещают в пробирку, добавляют 5–10 мл растворителя, встряхивают и оставляют стоять на несколько часов; отмечают степень растворения — полное, частичное, набухает, не растворяется.

На первой стадии растворения полимер обычно набухает, а затем набухшая твердая фаза переходит в раствор. Если образец растворяется частично, определяют растворимость при нагревании (в колбе с обратным холодильником). Если он не растворяется, необходимо удвоить количество растворителя.

При определении растворимости необходимо учитывать, что у полимеров она зависит не только от молекулярного веса, но и от многих других факторов. Растворимость отдельных компонентов исследуемого образца может быть использована в дальнейшем для разделения его на составные части. Результаты, полученные после проведения растворения, сравнивают с табл. 4. Для идентификации полимеров по растворимости целесообразно пользоваться схемой поведения полимеров в шести наиболее применяемых и доступных растворителях:

Образец + толуол:

- образец нерастворим, толуол сливается.

Образец + этилацетат:

- в случае набухания.

Смесь (образец + этилацетат) + тетрахлорметан:

- если образец растворяется, то это поливинилацетат или поливинилбутираль;
- если образец нерастворим, то это могут быть нитрат целлюлозы, сополимер винилхлорида с винилацетатом или поливинилформаль, не растворяется — этилацетат сливается.

Образец + вода:

- если полимер растворим — это поливиниловый спирт;
- если нерастворим — вода сливается.

Образец + тетрахлорметан:

- если не растворяется — это поликарбонат;
- в случае начала растворения или набухания.

Смесь (образец + тетрахлорметан) + циклогексанон:

- при растворении можно идентифицировать поливинилхлорид, сополимер стирола с акрилонитрилом или винилхлорида с акрилонитрилом. Если образец не растворяется, то это может быть полиамид, полиформальдегид или политетрафторэтилен.

Если растворение в толуоле началось:

Смесь + метиловый спирт:

- если растворился образец, то это этилцеллюлоза;
- в случае неполного растворения: метиловый спирт сливается.

Если растворение началось:

Смесь (образец + толуол + этилацетат) + тетрахлорметан:

- в случае полного растворения — это или полистирол, или поли- α -метил стирол;
- если нерастворим — полиметилакрилат или полиизобутилен.



Этилацетат из смеси (образец + толуол + этилацетат) сливают, добавляют тетрахлорметан:

- в случае полного растворения образца — полиизобутилен;
- если образец нерастворим — полиэтилен или полипропилен.

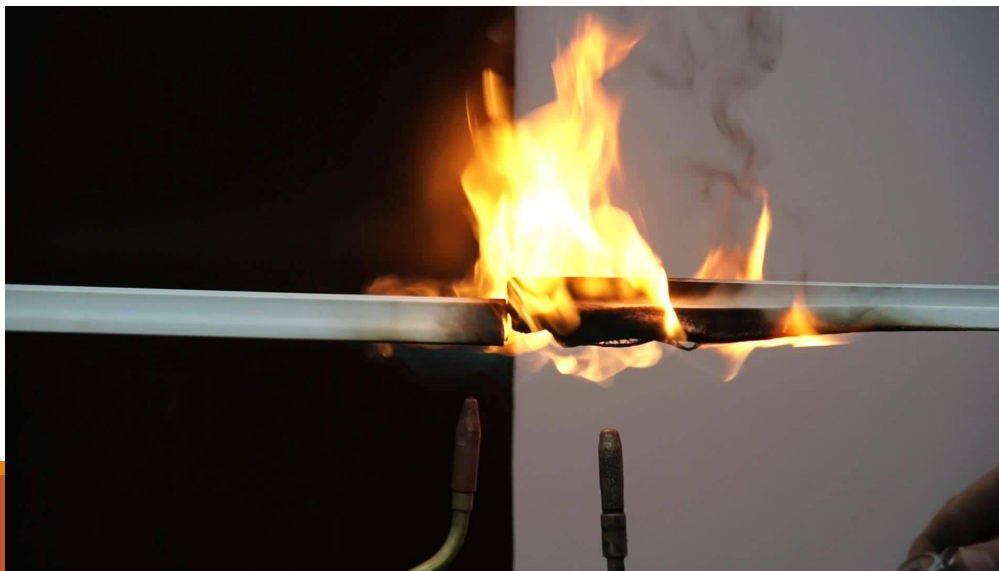
Третья стадия. Характеристика поведения образца в пламени горелки

Помимо отличительных особенностей физико-механических характеристик, существуют различия в характерных признаках полимеров при их горении. Этот факт позволяет использовать на практике так называемый термический метод идентификации полимерных пленок. Он заключается в следующем: образец ПМ поджигают и выдерживают в открытом пламени в течение нескольких секунд. Фиксируют характерные признаки горения, которые наиболее отчетливо проявляются в момент поджигания образцов: способность к горению и его характер, цвет и характер пламени, запах продуктов горения и др. Для установления вида ПМ необходимо сравнить результаты проведенного испытания с данными о характерных особенностях поведения полимеров при горении (табл. 1).

Небольшое количество материала осторожно вносят на предварительно прокаленной медной петле в среднюю часть бесцветного пламени газовой горелки и наблюдают его поведение при нагревании. Если образец воспламеняется и горит, поднимают петлю с образцом на 5–6 см вверх. Отмечают характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет и форму пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, образование сублимата, а после длительного прокаливания — наличие золы, ее окраску и т. п.

Сопоставив наблюдения за поведением образца с данными табл. 4, можно сделать соответствующие выводы о природе полимерного образца.

- 1) Горение ПЭТФ
- 2) Горение ПВХ
- 3) Горение пенопласта



Растворимость полимерных материалов

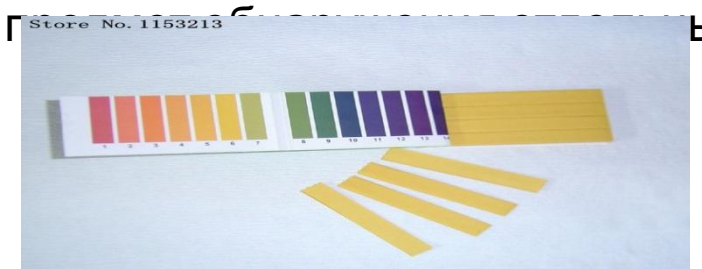
Полимер	Ацетон	Бензол	Бензин	Толуол	Этилацетат	Тетрахлорметан	Циклогексанон	Этиловый спирт	Диметилформамид	Кислоты		
										Муравьиная	Уксусная	Соляная (конц.)
Полиэтилен	Н	Н	Н	Рг	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н
Полипропилен	Н	Н	Н	Рг	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н
Полистирол	Нб	Р	Н	Р	Нб	Р	Нб	Н	Р	Н	Н	Н
Поликарбонат	Нб	Нб	Н	Н	—	Н	Н	Н	Р	Н	Н	—
Полиамид	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Р	—
Поливинил-хлорид	Нб	Нб	Н	Нб	Нб	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н
Полиметилметакрилат	Р	Р	Н	Р	Р	Н	Р	Н	Н	—	Р	—
Поливинилацетат	Р	Р	Н	Нб	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	—
Полиэтилентерефталат	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Рг	Н	Н	Н
АБС-пластик	Н	Нб	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н
Полиуретан	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Р	Р	Р	—

Примечание. Р — растворим, Н — нерастворим, Нб — набухает, Рг — растворим при нагревании.

Четвертая стадия. Идентификация исследуемого вещества методом пиролиза

Пиролиз — это разложение вещества с отгонкой газообразных продуктов через слой дистиллированной воды. В пробирку из термостойкого стекла с отводной трубкой вносят 1–2 г исследуемого материала и быстро нагревают на газовой горелке. Газообразные продукты разложения по отводной трубке пропускают через слой дистиллированной воды в специальной склянке. Полученный дистиллят анализируют с помощью кислотно-основного индикатора. Отмечают реакцию индикатора по окраске: кислая или щелочная. Результаты наблюдений сравнивают с табличными данными о продуктах пиролиза известных полимеров и олигомеров. При этом учитывают, что щелочную реакцию дают полиамиды, полиуретаны, карбамидоформальдегидные смолы (КФС). Нейтральная окраска индикатора свойственна полиэтилену, полипропилену, полиформальдегиду, полистиролу. Кислую реакцию имеют поливинилацетат, полиакрилаты, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, нитроцеллюлоза, полиэфирные смолы. Водные растворы продуктов пиролиза дополнительно исследуют на наличие низкомолекулярных продуктов, образовавшихся при пиролизе (наличие фенола, формальдегида, уксусной кислоты и т. д.), с помощью цветных качественных реакций. Следует помнить, что при пиролизе таких полимеров, как ПММА, ПС, отгоняются мономеры, которые можно идентифицировать по коэффициенту преломления (рефракции), по плотности, методом элементного анализа. При анализе полимеризационных смол, плавящихся в процессе пиролиза, отгоняют мономеры и затем идентифицируют их по плотности, показателю преломления, специфическим реакциям, элементному анализу и т. д. Водный раствор продуктов пиролиза исследуют с помощью цветных качественных реакций на г

ых
низкомолекулярных соединений.

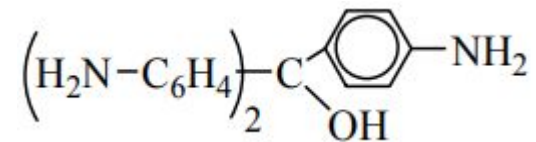


Пятая стадия. Идентификация исследуемого вещества по результатам анализа качественных цветных реакций Цветная реакция на полимеры

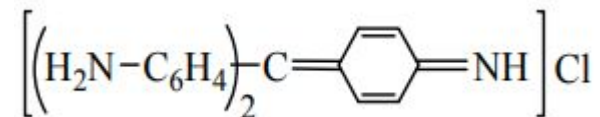
Многие полимерные материалы при добавлении уксусного ангидрида и серной кислоты образуют различно окрашенные соединения. Цветные качественные реакции проводят двумя методами:

- 1) по методу Либермана — Шторха — Моравского;
- 2) реакции с п-фуксином.

Либерманом, Шторхом, Моравским было установлено, что полимеры при добавлении уксусного ангидрида и серной кислоты образуют соединения, окрашенные в различный цвет. Для анализа на фарфоровую пластинку помещают кусочек исследуемого полимера. На него наносят несколько капель уксусного ангидрида и каплю концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ так, чтобы она попала в жидкость. В течение 30 мин наблюдают за окраской жидкости и поверхности полимера, отмечая при этом цвета и последовательность их изменения. Собственные наблюдения сопоставляют с данными по окраске известных полимеров и олигомеров. Во втором случае используют реактив парафуксин. В щелочной среде он существует в форме псевдооснования вида:



Такое псевдооснование называют парарозанилин. В кислой среде парафуксин образует соль следующей структуры:



Парафуксин в кислой среде в солевой форме имеет красно-фиолетовый цвет. Благодаря этой особенности полимеры, которые в условиях опыта выделяют кислоты, окрашиваются фуксином в розовый цвет. Для выполнения анализа небольшую пробу исследуемого вещества помещают в пробирку с насыщенным раствором парарозанилина и кипятят 5 мин, после чего наблюдают окраску и сравнивают ее с известными данными, приведенными в табл. 5.

Таблица 5

Идентификация полимеров по реакциям с парафуксином

Полимер	Поведение в реактиве
Фенолформальдегидная смола	Растворяется, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Аминоальдегидные смолы	Растворяются, не окрашивая раствора
Полиуретан на основе сложного эфира	Не растворяется, окрашивается
Полиуретан на основе простого эфира	Не растворяется и не окрашивается
Полиамид 6, полиамид 6,6	Не растворяется, окрашивается

Шестая стадия. Проведение качественных реакций на наличие отдельных элементов

Эти реакции являются важнейшими для точного определения природы полимера или олигомера. В сухой пробирке из термостойкого стекла осторожно сплавляют небольшое количество исследуемого вещества с кусочком металлического натрия (размером с горошину). Медленно нагревают содержимое пробирки до образования расплава темно-красного цвета.

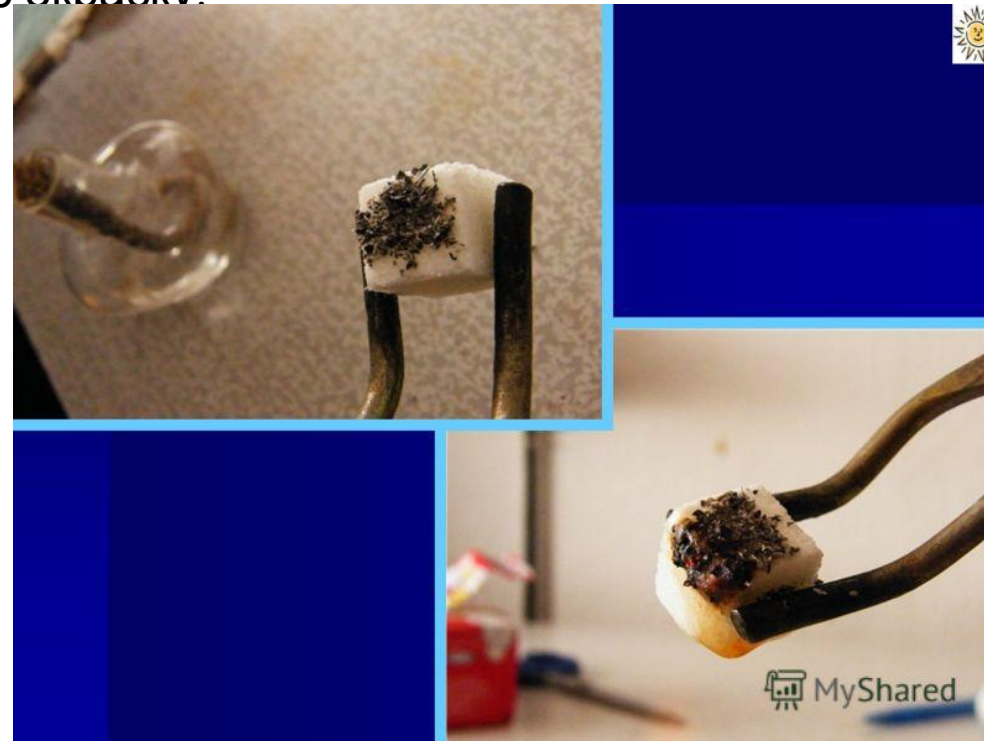
Затем горячую пробирку опускают в чашку с 10–15 см³ дистиллированной воды. Колба растрескивается и ее содержимое растворяется в воде. (Непрореагировавший металлический натрий бурно взаимодействует с водой, поэтому работу необходимо проводить в тяге и в защитных очках!) Остатки пробирки разбивают; раствор перемешивают и фильтруют. Фильтрат анализируют с помощью качественных реакций на наличие отдельных элементов.

Для открытия *азота* к 3–5 см³ фильтрата прибавляют насыщенный раствор закиси железа FeO или соли Мора. Смесь кипятят 30 с, охлаждают, подкисляют соляной кислотой до растворения осадка гидроксида железа. Если раствор приобретает синюю окраску, а затем выпадает синий осадок берлинской лазури, то в исследуемом полимере содержится азот.

Для открытия *галогидов* (хлора, брома, йода и др.) к 5 см³ фильтрата прибавляют 10%-ную азотную кислоту, осторожно кипятят пробирку и добавляют 5%-ный раствор нитрата серебра AgNO₃. Если выпадает белый осадок или появляется белая муть, то в исходном полимере присутствует хлор. Если осадок или муть слабозелтого цвета, то в исходном полимере содержится бром; а если цвет осадка или мути желтый, то в полимере имеется йод.

Для открытия *фтора* порцию фильтрата подкисляют уксусной кислотой, осторожно кипятят, охлаждают и прибавляют насыщенный раствор хлорида кальция CaCl₂. В присутствии фтора появляется студенистый белый осадок.

Для обнаружения углеводов (целлюлоза, крахмал, гемицеллюлозы) в образцах используют пробу Молиша или реакцию превращения углеводов в фурфурол. При выполнении пробы Молиша к 5 г образца в пробирке прибавляют 10 капель этанола, 2 капли раствора α -нафтола и 1 мл серной кислоты H_2SO_4 плотностью 1,94 г/см³. Кислоту приливают так, чтобы она медленно стекала по стенке наклоненной пробирки и образовала нижний слой, не смешивающийся с водным. В присутствии углеводов на границе раздела через несколько секунд появляется красное кольцо. После встряхивания раствор становится темно-пурпурным. После 1–2 мин выдержки в пробирку прибавляют 5 мл холодной воды. В присутствии углеводов сразу выпадает темно-фиолетовый осадок. Если к нему прилить избыток аммиака, то смесь приобретает желтовато-коричневый цвет. Указанная цветная реакция характерна для целлюлозосодержащих полимеров, крахмала и камедей. Нитроцеллюлоза в аналогичных условиях анализа дает зеленую окраску.



Проведенные исследования полимерной упаковки для пищевой промышленности, ввозимой в РФ из КНР и Беларуси

Основным потребителем тары и упаковки, в том числе, из гибких материалов, является пищевая промышленность. Вопросами качества и безопасности современной упаковки задумываются многие научные сотрудники, производители и потребители. Исследованию качества и безопасности посвящено множество научных трудов .

Поэтому объектом исследования данной статьи является полимерная тара для пищевых продуктов, импортируемая из Китая и Беларуси и из Ярославской области РФ.

Тара из полимерных материалов производства Беларусь представлена видовым ассортиментом - банки и ведро различной конструкции, характеристика которых представлена в таблице 6 .

По результатам исследования внешнего вида полимерной тары производства РБ (таблица 6) – тара чистая, гладкая, без сквозных отверстий, трещин, сколов. На образце №5 на внутренней поверхности банки наблюдаются вертикальные частые царапины по всему периметру, что допускается нормативом. Предположительно данный дефект возник при формовании тары.

Характеристика полимерной тары производства Беларусь

№ п/п	Фото объекта	Характеристика	Внешний вид	Норма ГОСТ
1		<p>Банка, овальной формы, цвет полимера белый, мутный, непрозрачный. Маркировка отсутствует. Вместимость не указана.</p> <p>Вид полимера – полипропилен.</p>	<p>Поверхность банки чистая, гладкая, без отверстий, трещин и сколов. Наблюдаются слабовыраженные царапины</p>	
2		<p>Ведро, круглой формы, цвет полимера белый, прозрачный.</p> <p>Вместимость 1000 мл.</p> <p>Вид полимера – полипропилен.</p>	<p>Поверхность чистая, гладкая, сухая, без сквозных отверстий, трещин, сколов и царапин.</p>	
3		<p>Банка, овальной формы (лодочка), цвет полимера белый прозрачный, укупорочное средство из непрозрачного пластика белого цвета.</p> <p>Вместимость 330 мл.</p> <p>Вид полимера – полипропилен</p>	<p>Поверхность чистая, гладкая, сухая, без сквозных отверстий, трещин, сколов и царапин.</p>	

4		<p>Банка, круглой формы, цвет полимера белый прозрачный, укупорочное средство из непрозрачного пластика желтого цвета. Вместимость 250 мл. Вид полимера – полипропилен.</p>	<p>Поверхность чистая, гладкая, сухая, без сквозных отверстий, трещин и сколов. На поверхности банки наблюдаются незначительные царапины.</p>	<p>Поверхность тары должна быть чистой, гладкой, сухой, без сквозных отверстий, трещин и сколов. Допускаются неглубокие царапины, а также следы от конденсата, не ухудшающие внешнего вида тары или находящиеся в области нанесения этикетки, следы течения перламутровых красителей. Не допускаются грат, нарушающий герметичность упаковки, облой, влияющий на устойчивость тары, деформация поверхности тары, ухудшающая внешний вид.</p>
5		<p>Банка, круглой формы, цвет полимера корпуса и укупорочного средства белый, мутный прозрачный. Маркировка отсутствует. Вместимость не указана. Вид полимера – полипропилен.</p>	<p>Поверхность гладкая, чистая, без отверстий трещин и сколов. На внутренней поверхности банки наблюдаются вертикальные частые царапины по всему периметру банки.</p>	<p>Поверхность тары должна быть чистой, гладкой, сухой, без сквозных отверстий, трещин и сколов. Допускаются неглубокие царапины, а также следы от конденсата, не ухудшающие внешнего вида тары или находящиеся в области нанесения этикетки, следы течения перламутровых красителей. Не допускаются грат, нарушающий герметичность упаковки, облой, влияющий на устойчивость тары, деформация поверхности тары, ухудшающая внешний вид.</p>

Исследование на подтверждение соответствия номинальной вместимости образцов полимерной тары, заявленной производителем, определяли согласно ГОСТ 51760 – 2011. Результаты данного исследования представлены в таблице 7.

Исследования номинальной вместимости полимерной тары производства Беларусь

Образец № п/п	Вместимости (согласно маркировке), мл	Фактическая вместимость, мл
1	Отсутствует	1 000
2	1 000	1 000
3	330	330
4	250	250
5	Отсутствует	650

Согласно стандарту, номинальная вместимость исследуемых образцов зависит от вида тары. Образцы №1 и №5 не имеют маркировки по вместимости на поверхности тары, их фактическая вместимость составляет 1000 и 650 мл, соответственно. Образцы 2, 3, 4 по показателю фактической ёмкости соответствуют заявленному производителем.

Исследования механической прочности образцов продукции производства Беларусь приведены в таблице 8. Исследования проводили согласно ГОСТ 51760 – 2011 п.п. 5.2.3. Образцы наполняли водой, сбрасывали при свободном падении с высоты, которую определяли в соответствии с таблицей категории прочности упаковки. Выбор категории прочности устанавливали в зависимости от конкретного вида тары. Образцы, согласно условиям эксплуатации, авторами были определены в категорию 2.

Исследования механической прочности образцов продукции Беларусь

Анализ результатов исследования механической прочности образцов продукции производства Беларусь показал, что образец №1 - после наполнения его водой не сохранил жёсткую форму, что затруднило укупоривание данной тары. Укупорочное средство не подошло к банке. Провести испытания далее не представилось возможным; образец №2 – не выдержал испытания, т.к. при падении ведро расколосось, дно значительно отсоединилось, при переворачивании укупоренной тары, жидкость проливалась; образец №3 также не прошел испытание – при падении вода расплескалась, но при подъёме и переворачивании тары жидкость не проливалась; образцы №4 и 5 испытание выдержали.



Рисунок 1.
Испытания на механическую прочность образца №1



Рисунок 2. Испытания на механическую прочность образца №2

Система стандартизации тары основывается на принципах единых подходов к классификации и оптимизации массы конкретных видов тары и приведению рациональных габаритов с учетом применяемых транспортных средств. Линейные размеры образцов устанавливались по показателям диаметра тары (Н), высоты (В) и длины (L) при помощи метрической линейки. Исследования линейных размеров и их соответствие маркировке полимерной тары производства Беларусь представлены в таблице 9.

Таблица 9

Исследование линейных размеров полимерной тары производства Беларусь и их соответствие маркировке (источник: составлено авторами)



Анализ таблицы 4 показывает, что образцы №№ 2, 3, 4 соответствуют заявленным производителем линейным размерам. Для образцов №№ 1 и 5 линейные размеры авторами также были определены.

Полимерная тара китайского производства представлена пакетами пищевыми с индивидуальной печатью, характеристика которых представлена в таблице 10.

Таблица 10

Характеристика исследуемой полимерной тары производства Китай


№ п/п	Фото объекта	Внешний вид	Размер сварных швов	Норма ГОСТ
1		Размер 225×215 мм. Поверхность пакета гладкая, без разрывов трещин и отверстий. Материал пакеты имеет пористую структуру. Вид полимера – полипропилен.	Размер боковых швов 10 и 7 мм. Размер нижнего шва 10 мм.	На поверхности пакетов не допускаются трещины разрывы и отверстия. Пакеты из термосвариваемых плёнок
2		Размер 225×215 мм. Поверхность пакета гладкая, без разрывов трещин и отверстий. Материал пакеты имеет пористую структуру. Вид полимера – полипропилен.	Размер боковых швов 10 и 7 мм. Размер нижнего шва 10 мм.	должны иметь сварные швы шириной не более 10 мм.
3		Размер 130×295 мм. Поверхность матовая, в месте где не нанесена печать, материал прозрачный. Поверхность пакета без заломов, трещин, отверстий. Вид полимера – полипропилен.	Размер верхнего шва 10 мм, размер шва «плавник» 12 мм.	



№ п/п	Фото объекта	Внешний вид	Размер сварных швов	Норма ГОСТ
4		<p>Размер 155×330 мм. Пакет с индивидуальной печатью. Поверхность пакета не имеет трещин, разрывов и отверстий. Вид полимера – полипропилен.</p>	<p>Размер верхнего шва 5 мм. Расстояние от края пакета до сварного шва 7 мм. Размер шва плавник 12 мм.</p>	<p>Швы располагаются на расстоянии до 10 мм от края пакета. По согласованию с потребителем, в зависимости от свойств упаковываемой продукции, допускается располагать швы на расстоянии более 10 мм от края пакета</p>
5		<p>Размер 240×265 мм. Пакет с индивидуальной печатью. Поверхность пакета гладкая, без трещин, разрывов и отверстий. Вид полимера – полипропилен.</p>	<p>Размер боковых швов 15 и 10 мм. Размер нижнего шва 11 мм. Расстояние от края до нижнего шва 5 мм.</p>	<p>Швы располагаются на расстоянии до 10 мм от края пакета. По согласованию с потребителем, в зависимости от свойств упаковываемой продукции, допускается располагать швы на расстоянии более 10 мм от края пакета</p>

Исследования внешнего вида пакетов (таблица 10), поставляемых Китаем, показали, что по внешнему виду на пакетах не обнаружено трещин, разрывов и отверстий. По показателю размера сварных швов образец № 1 и 2 соответствует стандарту; образец №3 не соответствует по размеру шва «плавник», отклонение – 2 мм; у образца №4 выявлено отклонение в 2 мм по размеру шва «плавник»; образец №5 не соответствует по размеру бокового шва, отклонение – 5 мм, и по размеру нижнего шва, отклонение – 1 мм. Характеристика полимерной тары российского производителя представлена в таблице 11.

Таблица 11

Характеристика исследуемой полимерной тары производства Россия

№ п/п	Фото объекта	Внешний вид	Размер сварных швов	Норма ГОСТ
1		<p>Размер 18×25,3 см. Пакет вакуумный прозрачный, мутный, хорошо просматриваются поперечные полосы, которые появились при нарушении технологии сваривания плёнок. Наблюдаются загибы (трещины) и царапины. Нет разрывов и отверстий. Материал: полипропилен.</p>	<p>Размеры боковых сварных швов составляют 7 мм каждый. Нижний сварной шов составляет 12 мм. Расстояние от края пакета до сварного шва отсутствует по всем трём сторонам</p>	<p>На поверхности пакетов не допускаются трещины разрывы и отверстия.</p>

2		<p>Размер 16×42 см. Пакет вакуумный прозрачный. Материал пакета имеет пористую структуру, что не отражается на функциональном качестве пакета. На поверхности имеются не ярко выраженные вертикальные полосы. Нет трещин, отверстий и разрывов. На сварных швах наблюдаются воздушные вкрапления величиной 0,5 мм. Материал: полипропилен.</p>	<p>Размеры боковых швов 10 и 12 мм. Размер нижнего сварного шва 12 мм. Расстояния от края пакета до боковых швов отсутствует, расстояние от нижнего края пакета до шва 2 мм.</p>	<p>Пакеты из термосвариваемых плёнок должны иметь сварные швы шириной не более 10 мм. Швы располагаются на расстоянии до 10 мм от края пакета. По согласованию с потребителем, в зависимости от свойств упаковываемой продукции, допускается располагать швы на расстоянии более 10 мм от края пакета</p>
3		<p>Размер 13×42 см. Пакет вакуумный прозрачный, мутный, визуально имеет слабовыраженную пористую структуру. По всей площади пакета наблюдаются слабовыраженные царапины. Материал: полипропилен.</p>	<p>Размер боковых швов 10 мм каждый. Размер нижнего шва 6 мм. Расстояния от края пакета до боковых швов отсутствуют. Расстояние от нижнего края пакета 7 мм.</p>	

Исследования внешнего вида пакетов поставляемых отечественным производителем показали, что по внешнему виду на пакетах не обнаружено трещин, разрывов и отверстий. По показателю размера сварных швов образец №1 не соответствует по размеру нижнего шва на 2 мм. Образец №2 не соответствует по данному показателю по размеру бокового шва, отклонение – 2 мм, а так же отклонение по размеру нижнего шва – 2 мм. Образец №3 по данному показателю соответствует стандарту

Поскольку отдельным видам полимеров свойственны определенный цвет, прозрачность, характер поверхности, блеск, упругость, эластичность и т.д., то по внешним признакам образцов материалов или изделий можно получить первое представление о природе полимеров. Авторами подтверждалось соответствие, заявленного производителем, типа полимера. Идентификацию материала изготовления образцов исследования проводили органолептическим методом— по характеру горению полимера, запаху, цвету пламени, поведению материала после горения. Распознавание полимеров по характеру поведения при нагревании и горении является довольно простым и в то же время достаточно точным методом качественного определения природы полимеров. Метод основан на визуальном наблюдении за поведением образца при внесении его в верхнюю часть пламени горелки. По мере нагревания образцы термопластов постепенно размягчаются и плавятся, а реактопласты не размягчаются и не плавятся. Поэтому по отношению к нагреванию можно определить класс полимеров (термопласты, реактопласты). При дальнейшем нагревании образца происходит его загорание, сопровождающееся выделением продуктов разложения, которые обладают специфичным для отдельных полимеров запахом, позволяющим определять вид полимеров.

В процессе исследования выявлено, что все образцы при нагревании размягчаются и вытягиваются в нити, следовательно все образцы являются реактопластами. При горении всех образцов наблюдается яркое пламя с подтеканием горящего полимера, окраска пламени синеватая. Продукт горения всех образцов имеют запах сургуча разной силы. По результатам исследования идентификации полимера изготовления исследуемой тары, все образцы изготовлены из полипропилена, что соответствует маркировке, но хотелось бы отметить, что хотя образцы изготовлены из одного полимера, но запах продуктов горения, отношение к нагреванию, цвету и степени прозрачности имеют некоторые отличия, что возможно объясняется разной толщиной упаковки и качеством сырья.

В процессе проведённых в данной статье исследований авторами были сделаны следующие выводы:

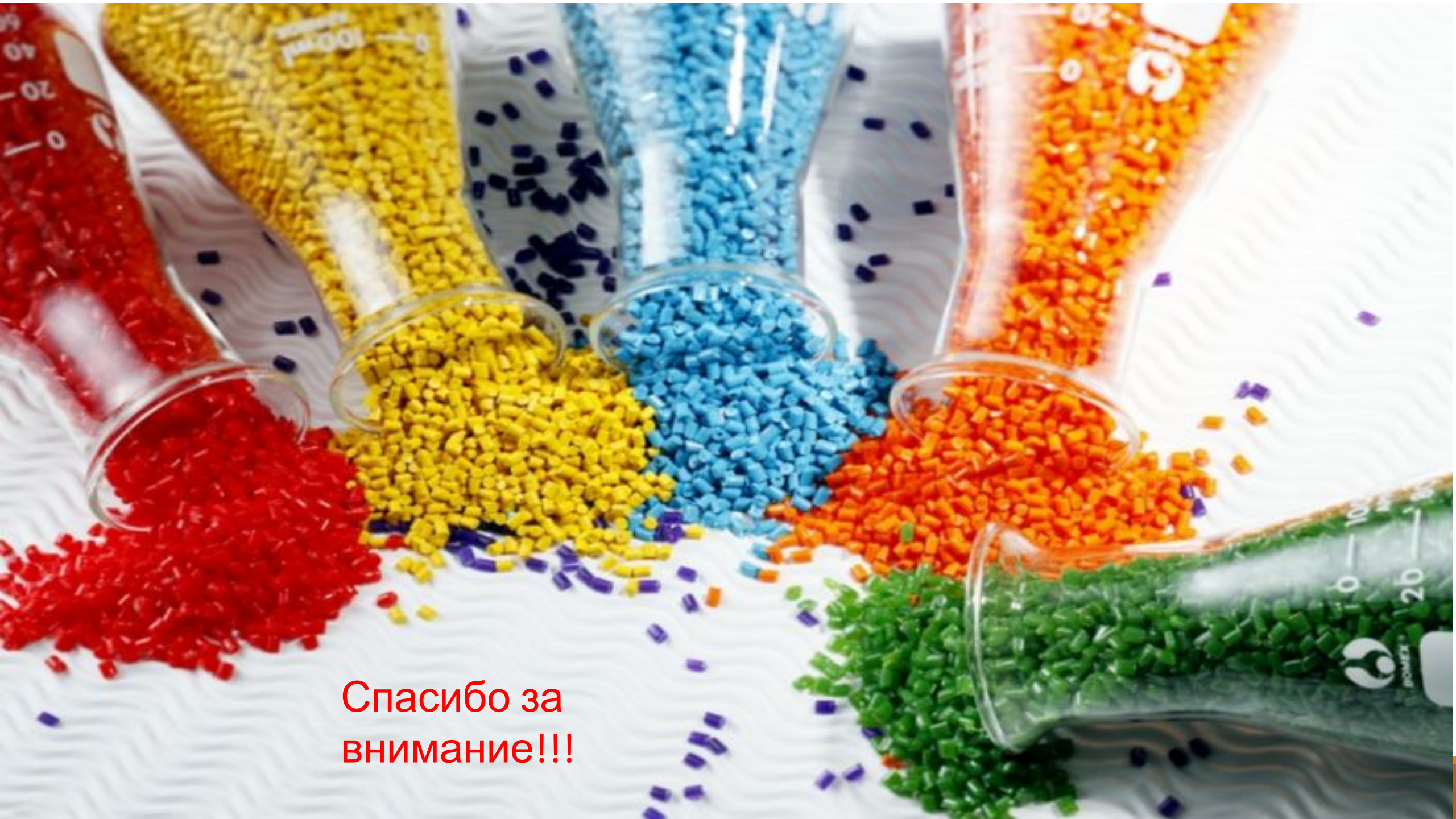
1. По результатам идентификационной экспертизы материала изготовления полимерной тары выявлено, что все исследуемые образцы изготовлены из полипропилена, что соответствует маркировке производителя и товаросопроводительным документам.

2. Полимерные пакеты отечественного производства по внешнему виду соответствуют нормативам. По показателю размера сварных швов у образца №1 выявлено отклонение в 2 мм; образец №2 не соответствует по размеру бокового шва, отклонение – 2 мм и по размеру нижнего шва отклонение – 2 мм; образец №3 соответствует нормативному документу.

3. Полимерные пакеты китайского производства по внешнему виду соответствуют стандарту. По размеру сварных швов у образца №3 выявлено отклонение по размеру шва «плавник» в 2 мм; образец №4 также не соответствует стандарту по показателю шва «плавник», отклонение – 2 мм; образец №5 не соответствует по размеру бокового шва, отклонение – 5 мм, и по размеру нижнего шва, отклонение – 1 мм.

4. Полимерная тара белорусского производства №№ 2, 3, 4 соответствует заявленным производителем линейным размерам и вместимости. Исследования номинальной вместимости показали, что образцы № 1 и 5 не имеют маркировки на поверхности тары, их фактическая вместимость составляет 1000 и 650 мл, соответственно. По результатам исследования механической прочности авторы определили, что образец № 1, 2 и 3 не соответствуют нормативным требованиям, испытание на механическую прочность не прошли. Образцы №4 и №5 испытание выдержали.

Подводя итог исследованию, касающемуся характеристики и идентификации упаковочных материалов, импортируемых в РФ из КНР и Беларуси авторами сделан общий вывод о том, что упаковочная продукция, поставляемая из данных стран, не соответствует требованиям качества заявленных производителем в товаро-сопроводительных документах.



Спасибо за
внимание!!!