

Г.О. Скрипко, канд. техн. наук, провідн. експерт
НДЕКЦ при УМВС України в Миколаївській області

Г.В. Лінючев, зав. відділом

О.Л. Добрянська, науков. співробітник
Київський НДІ судових експертиз

ДИФЕРЕНЦІАЦІЯ І КЛАСИФІКАЦІЯ ПОЛІЕФІРНИХ ВОЛОКОН ЗА ІДЕНТИФІКАЦІЙНИМИ ОЗНАКАМИ, ВСТАНОВЛЕНИМИ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОЇ МІКРОСКОПІЇ

В статі розглянуто проблему вдосконалення ідентифікаційних і класифікаційних досліджень волокон та волокнистих матеріалів з метою їх диференціації в умовах збільшення різноманітності асортименту поліефірних волокон (ниток). Для проведення внутрішньовидової диференціації та класифікації фізично-модифікованих поліефірних волокон запропоновано метод компенсаційної поляризаційної мікроскопії, за допомогою якого виявляються ідентифікаційні ознаки, що характеризують надмолекулярну структуру поліефірних волокон (ниток).

Однією з проблем експертизи волокон і волокнистих матеріалів є відсутність методів дослідження морфологічної будови поліефірних волокон (ниток), які серед хімічної продукції є найбільш споживаними текстильною промисловістю та поступово витісняють з ринку натуральну сировину — волокна бавовни [1, 2].

Стандартні поліефірні волокна (ПЕ) і комплексні нитки, з якими найчастіше доводиться зустрічатися в криміналістичній практиці при дослідженні волокон і волокнистих матеріалів, не мають індивідуальних яскраво-виражених зовнішніх ознак (вони безструктурні, їх поверхня гладка, форма поперечного зрізу — округла). Як і ряд інших хімічних волокон і ниток, вони виробляються блискучими, матированими та забарвленими (безбарвними). Комплексні нитки можуть бути слабо, нормально і сильно матированими (містять 0,05%, 0,4–0,6%, до 2,5% двоокису титану відповідно). Слабке матирування нитки застосовується, в основному, для поліпшення прохідності при гарячому витягуванні [3]. Штапельні волокна виробляють найчастіше нормально матированими, рідше — блискучими або забарвленими.

Перераховані морфологічні ознаки, що характеризують ПЕ волокна, також є характерними для ряду інших хімічних волокон, а саме: поліамідних, мідно-аміачних, поліпропіленових, поліетиленових, поліфенових, полінозних, скловолокон і натурального шовку [4–6], однак

при порівнянні цих волокон за фізико-механічними властивостями відмічаються істотні відмінності [7].

Для визначення фізико-механічних характеристик волокон (щільність, рівноважна вологість, розривне навантаження, стійкість до багатократного вигину і стирання) неможливо провести комплексне дослідження, використовуючи одну одиницю обладнання. Крім того, для проведення випробувань необхідна велика кількість досліджуваного матеріалу. Для проведення криміналістичного дослідження експерт, у більшості випадків, має в розпорядженні незначну кількість волокон (волокнистих матеріалів), що виключає можливість ідентифікації волокон за фізико-механічними показниками.

На теперішній час найбільш допустимим методом для ідентифікації хімічних волокон при криміналістичному дослідженні вважається хімічний, який заснований на здатності волокон до селективного розчинення в розчинниках [4–6].

До основного недоліку хімічного методу можна віднести те, що об'єкти дослідження (волокна) в процесі дослідження знищуються.

Відомо, що фізико-механічні й хімічні властивості волокон обумовлені молекулярною і надмолекулярною структурою волокноутворюючого полімеру, тому вивчення структурних особливостей текстильних волокон дає можливість проводити їх ідентифікацію іншими методами.

Застосування оптичних та фізичних методів [8, 9] при вивченні структури високомолекулярних сполук (полімерів) дало можливість розшифрувати їх молекулярну формулу, визначити форму і геометричні розміри елементів надмолекулярної структури, дати оцінку неоднорідності структури та ступеню її впорядкованості, виявити вплив різних зовнішніх факторів на зміну структури і властивостей полімерів.

Різноманітність асортименту ПЕ волокон та ниток досягається через поширення їх фізико-механічних властивостей, які надаються їм під час таких технологічних операцій, як витягування в процесі формування, поступове багаторазове витягування, усадка, термофіксація, процес орієнтованого витягування з текстуруванням, додання волокнам звистості, профілювання поперечного зрізу, виробництво бікомпонентних ниток і т.п. [10]. Вказані технологічні процеси по різному впливають на структуру полімеру, змінюючи її на надмолекулярному рівні. Зазначене дозволяє припустити, що ПЕ волокна (нитки), які найбільш використовуються при виробництві пряжі, текстильних матеріалів та виробів з них, можна диференціювати за структурними ознаками.

До методів, які дозволяють вивчати структуру волокна, відноситься метод компенсаційної поляризаційної мікроскопії.

На даний час проводиться наукова робота за темою “Ідентифікація поліефірних волокон, що входять до складу текстильних матеріалів”, метою якої є виявлення ідентифікаційних ознак, що характеризують надмолекулярну структуру поліефірних волокон (ниток) методом компенсаційної поляризаційної мікроскопії, та класифікація ідентифікаційних ознак.

Для проведення досліджень застосовувався поляризаційний агрегатний лабораторний мікроскоп “Полам Л-213”, що забезпечує збільшення об’єктів у 350–500 разів, має окуляр-мікромір, сітку (шкалу), окуляр з перехрестям, а також комплект компенсаційних пластин.

Зображення, яке спостерігалось в полі зору мікроскопа, фіксувалося на цифрову відеокамеру, потім за допомогою комп’ютерної програми “Експерт” переносилося на дисплеї монітору.

В якості об’єктів дослідження використовувались зразки від текстильних полотен та матеріалу готових виробів. Кількість досліджуваних зразків — 53.

За результатами дослідження волокон зразків встановлено, що інтерференційна картина, що спостерігалася на них у поляризаційному світлі, є характерною для класу ПЕ волокон (ниток), а саме: дихроїзм яскраво виражений; при схрещених аналізаторі і поляризаторі на волокні спостерігається пістряве забарвлення у вигляді плям різного розміру або у поєднанні з симетричними смугами переважно коричневого або зеленого кольорів; при введенні компенсатора 1-го порядку та розташуванні волокна уздовж осі N_g інтерференційне забарвлення змінює відтінок, при повороті волокна вліво на кут 90° (при розташуванні уздовж осі N_p) колір забарвлення змінюється за інтенсивністю; при введенні слюдяного компенсатора $1/4\lambda$, та розташуванні волокна уздовж осі N_g інтенсивність забарвлення зменшується, при повороті волокна вліво на кут 90° (при розташуванні уздовж осі N_p) колір фарбування змінюється на додатковий (субстрактивний на адитивний) [6, 8].

Перед вивченням та порівняльним дослідженням характеру інтерференційної картини, ПЕ волокна (нитки) були розділені за спільністю морфологічних ознак (форма поперечного зрізу, ступінь матирування) на групи.

За результатами порівняльного дослідження інтерференційної картини волокон, що мають однакові морфологічні ознаки, було відміче-

но, що їх можна поділити на групи — за рисунком інтерференційного забарвлення, та на підгрупи — за характером змін інтерференційної картини та кольору забарвлення.

Додаткові ознаки, які були виявлені в інтерференційній картині ПЕ волокон (ниток) внаслідок надання їм специфічних властивостей шляхом додаткових технологічних процесів, що певною мірою спричиняють вплив на первинну структуру полімеру, були об'єднані за спільної ознакою.

Косі паралельні смуги. Виявлення вказаної ознаки в інтерференційній картині волокон (ниток) може вказувати на включення в технологічний процес при їх формуванні таких операцій, як текстурування або “ложное” кручення. Кут нахилу смуг характеризує ступінь скручування та його напрямок. Велика ступінь скручування є причиною сильної деформації структури волокна (нитки), що приводить до розпорядкованості надмолекулярної структури. В цьому випадку на ділянці волокна (нитки) спостерігається розширення смуг.

Плями. Наявність плям в інтерференційній картині волокон є наслідком впливу різних факторів, наприклад: нерівномірної швидкості витягування в ході формування нитки, високої щільності пряжі або полотна та багато ін.

Пістряве забарвлення. Інтерференційна картина на волокні у вигляді різнокольорових ділянок або плям, що спостерігаються по довжині волокна, вказує на розупорядкованість надмолекулярної структури ділянок полімеру внаслідок багатократного витягу нитки або її термофіксації, що є характерним для текстурованої пряжі, пряжі термофіксованих тканин, волокон товщиною менш 12 мкм.

Симетричні продовжні різнокольорові смуги. Ця особливість в інтерференційній картині характерна для профільованих волокон з трикутною формою поперечного зрізу. Порівняльне дослідження волокон з трикутною формою поперечного зрізу припускає більш ретельне вивчення ознак інтерференційної картини по довжині волокна, оскільки вигляд інтерференційної картини залежить від розташування волокна у препараті та кута огляду його ділянок. Так, при огляді волокна, коли воно лежить на одній із граней (ребром вгору), спостерігаються по-вздовжні, паралельні смуги різного кольору. Колір смуг залежить як від товщини волокна, так і від досконалості структури полімеру (ступеня полімеризації, орієнтованості і впорядкованості елементів структури). При розташуванні волокна на ребрі інтерференційну картину спостерегаємо на його грані.

Вузькі несиметричні поздовжні смуги спостерігаємо в інтерференційній картині профільованих волокон з трикутною формою поперечного зрізу та сильно матированих волокон.

Таким чином, особливості в інтерференційній картині ПЕ волокон (ниток), відмічені в ході аналізу, вказують на модифікацію їх структури.

Точно визначити, за результатами якої дії (ланцюга технологічного процесу, або додаткової операції) структура полімеру набула змін, не уявляється можливим у зв'язку з тим, що ряд технологічних операцій здійснюють на волокно подібний фізико-механічний вплив.

Наведені вище результати дослідження показали, що застосування методу поляризаційної мікроскопії дає можливість виявити відмінності в інтерференційній картині ПЕ волокон та ниток, що відрізняються за будовою надмолекулярної структури волокна, і за схожими ознаками об'єднати їх в групи. В інтерференційній картині ПЕ волокон (ниток), що віднесені до одної групи, також виявлено ряд ознак, за якими волокна можна поділити на підгрупи. Виходячи з вказаного, розроблена класифікація ідентифікаційних ознак ПЕ волокон (ниток).

I. Симетричні поздовжні смуги спостерігаються у великій групі ПЕ волокон (ниток): непрофільованих, слабо і нормально матированих волокон, профільованих ниток з формою поперечного зрізу у вигляді гантелі, не матированих з формою поперечного зрізу у вигляді трикутника.

II. Несиметричні продовжні смуги переважного зеленого і коричнево-червоного кольорів спостерігаються лише на деяких профільованих з поперечним січенням у вигляді трикутника, не матированих, середньо та сильно матированих волокнах, а також сильно матированих з чітко невираженою ознакою профілізації.

III. Косі смуги спостерігаються на волокнах та нитках, які піддавалися крученню під час технологічних процесів: в ході виготовлення ниток, виробництва пряжі, текстильного полотна. Оскільки результатом кручення є зміщення поздовжньої і поперечної осей волокна, то при помірному скручуванні первинна інтерференційна картина, що є характерною для груп, зберігається, але набуває косої спрямованості.

IV. Пістряве забарвлення у вигляді плям або ділянок по довжині волокна спостерігається на текстурованих нитках та нитках термофіксованого текстильного матеріалу (з ефектом “змінання”), а також волокнах товщина яких менша 12 мкм.

Виявлення змін певного характеру в інтерференційній картині ПЕ волокон (ниток), об'єднаних за ідентифікаційними ознаками в групи, дозволило розділити їх на підгрупи.

Волокна і нитки, на яких в поляризаційному світлі спостерігається інтерференційне забарвлення у вигляді симетричних смуг (I група), в запропонованій класифікації, розділені на сім підгруп. Ідентифікаційною ознакою 1 і 2 підгруп являється колір центральної смуги, для 1 підгрупи це коричневий, для 2 підгрупи — зелений. Необхідно звернути увагу на те, що пряжа деяких тканин може складатись з суміші волокон, тобто з ознакою 1 та 2 підгруп.

Ідентифікаційною ознакою 3 підгрупи являється неоднорідність інтерференційної картини по довжині волокна (нитки), тобто по довжині волокна інтерференційна картина його ділянок по чергово змінюється з тієї, що є характерною для 1 підгрупи, на ту, що характерна для 2 підгрупи. Довжина ділянок може бути як короткою, так і довгою.

До ідентифікаційних ознак 4 й 5 підгрупи відноситься наявність на центральній смузі плям. Для волокон 4 підгрупи — плям зеленого кольору на смузі коричневого кольору (інтерференційної картини характерної для 1 підгрупи). Для волокон 5 підгрупи — плям коричнево-червоного (червоного) кольору на смузі зеленого кольору (інтерференційної картини, характерної для 2 підгрупи).

Необхідно відмітити, що встановлені в процесі дослідження ідентифікаційні ознаки 1–4 підгрупи спостерігаються у волокон циліндричної форми слабо і нормально матированих.

Ідентифікаційною ознакою 6 підгрупи являється червоний (пурпурний) колір центральної смуги. Вказана ознака спостерігається на безструктурних волокнах товщиною менше 15 мкм та на профільованих нитках з формою поперечного зрізу у вигляді гантелі.

Ідентифікаційною ознакою 7 підгрупи являється наявність в інтерференційній картині симетричних смуг різного кольору. Вказана інтерференційна картина спостерігається на профільованих нитках з формою поперечного січення у вигляді трикутника.

Волокна і нитки, на яких в поляризаційному світлі спостерігається пістряве інтерференційне забарвлення (IV група), в запропонованій класифікації розділені на дві підгрупи.

Ідентифікаційною ознакою 1 підгрупи являється різнокольорове забарвлення ділянок по довжині волокна (нитки). Для підгрупи 2 характерною ідентифікаційною ознакою являється рисунок на волокні (нитки) у вигляді плям різного кольору, форми та площини.

У зв'язку з тим, що виявлені методом поляризаційної мікроскопії ідентифікаційні ознаки ПЕ волокон (ниток) дозволяють диференціювати їх за спільними ознаками на чотири групи, пропонуємо їх віднести

до спільнородових. Ідентифікаційні ознаки ПЕ волокон (ниток), за якими групу волокон можна розділити на підгрупи, пропонуємо віднести до спільногрупових.

Необхідно звернути увагу на те, що для віднесення ПЕ волокна до однієї з груп (підгруп) запропонованої класифікації необхідно вивчити інтерференційну картину на декількох ділянках по довжині волокна.

Таким чином, виявлені в ході дослідження методом поляризаційної мікроскопії ідентифікаційні ознаки в інтерференційній картині ПЕ волокон та ниток, дозволяють проводити внутрішньовидову диференціацію за запропонованою класифікацією.

Список використаної літератури

1. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. Химволокно. Авторский раздел Э.М. Айзенштейна http://www.newchemistry.ru/blog.php?id_companv=54&n_id=4341&category=ablog&page=1
2. *Перепёлкин К.Е.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепёлкин // Рос. хим. общество им. Д.И. Менделеева. — 2002. — Т. XLVI, № 1. — С. 31–48.
3. *Петухов Б.В.* Полиэфирные волокна / Б.В. Петухов. — М.: Химия, 1976. — 271 с.
4. Матеріали текстильні. Метод ідентифікації волокон: ДСТУ 4057–2001 [Чинний від 2002-05-01] — К: Держспоживстандарт України. 2002 — 28 с. (Державний стандарт України).
5. Текстильные волокна — источник розыскной и доказательной информации. Ч. II. Основные сведения об источниках микрообъектов - текстильных волокон. Методики криминалистического исследования волокон / МВД СССР ВНИИ и МВД ГДР КИИИП. — Москва—Берлин, 1982. — 184 с.
6. Криминалистическое исследование волокнистых материалов и изделий из них. — Вып. 2. Исследование текстильных волокон / В.А. Пучков, А.А. Седов, Г.А. Сергаева, В.П. Чернов: — М.: МЮ СССР ВНИИСЭ, 1983. — 311 с.
7. *Рязов А.Н.* Технология производства химических волокон / А.Н. Рязов, В.А. Груздев, И.П. Бакшеев. — М.: Химия, 1980. — 448 с.
8. *Калиновски Е.* Химические волокна (исследования и свойства) / Е. Калиновски, Г.В. Урбанчик. — М.: Легкая индустрия, 1966. — 319 с.
9. Методы исследования в текстильной химии: Монография / [Г.Е. Кричевский, Ю.К. Овчинников, Г.Т. Хачатурова, О.М. Анисимова, А.Г. Новородский]. — М., 1993. — 401 с.
10. *Юркевич В.В.* Технология производства технических волокон / В.В. Юркевич, А.Б. Пакшвер. — М.: Химия, 1987. — 304 с.

Резюме

Проведен анализ физических методов, позволяющих изучать надмолекулярную структуру волокнообразующего полимера. Установлено, что метод компенсационной поляризационной микроскопии наиболее допустим и доступен для изучения структуры полиэфирных волокон (нитей). По результатам сравнительного исследования интерференционной картины, наблюдаемой на отобранных образцах, устанавливается ряд признаков, характеризующих особенности их надмолекулярной структуры по цвету и рисунку интерференционной окраски. Обнаруженные признаки относятся к иденти-

фикационным и классифицируются на родовые и групповые. Использование метода компенсационной поляризационной микроскопии значительно повышает эффективность криминалистического исследования волокон и волокнистых материалов.

Summary

An analysis of physical methods, which allow to examine the supramolecular structure of polymer that creates fiber, was made. It was determined that in forensic investigation the method of polarizing microscopy compensation is mostly possible and admissible for polyester fibers (strings). Due to the results of comparative research of interference pattern, that was seen on selected samples, a number of features was determined, which characterize features of their supramolecular structure due to the color and picture of interference coloring. Detected features were determined as features of identification and classified by family and group. Using of the compensatory polarizing method greatly increase the effectiveness of fibers and fibrous materials forensic research.

О.А. Сич, канд. хім. наук., експерт

С.І. Стальмахович, експерт

Київський НДІ судових експертиз

ВИЗНАЧЕННЯ НАФТОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ В СПИРТОВІСНИХ РІДИНАХ

В статті наведено результати дослідження спиртовмісних сумішей з домішками нафтових вуглеводнів хроматографічними і спектральними методами та особливості визначення нафтопродуктів у багатокомпонентних спиртовмісних рідинах.

Переважає більшість етилового спирту, який виробляється в Україні, одержується з продуктів спиртового бродіння біологічної сировини. Для етилового спирту, виробленого з біологічної сировини, характерна наявність мікродомішок альдегідів, ефірів та вищих спиртів, які утворюються в наслідок побічних процесів спиртового бродіння. Вуглеводні нафтової природи (насичені, ароматичні та гібридні) не можуть з'явитися в складі спиртовмісних рідин при технологічних стадіях спиртового бродіння та послідувочої дистиляції. Поява в складі спиртових сумішей нафтових вуглеводнів (бензину, гасу тощо) може бути тільки наслідком штучного введення для надання спиртовим рідинам певних технічних властивостей.

Так, для надання спиртовим рідинам харчової непридатності до їх складу вводять денатуруючі домішки, зокрема гас, бензин, сольвент, толуол та циклогексан [1], які є продуктами нафтопереробки. Для де-