

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Выявление идентификационных признаков анизотропных
полимерных материалов в криминалистических экспертизах**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

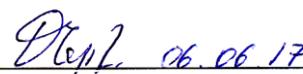
Студентки II курса 251 группы
направления 04.04.01 «Химия»
Институт химии
Финк Олеси Сергеевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор _____


_____ 06.06.17
подпись, дата

_____ С. П. Курчаткин

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор _____


_____ 06.06.17
/подпись, дата

_____ Д. Г. Черкасов

Саратов 2017 г.

Введение

Общая характеристика работы. Идентификация в химии, биологии, минералогии и других естественных науках предполагает установление принадлежности объекта к определенному стандартизованному классу, роду, виду, т. е., по существу, имеет смысл классификации объекта.

Криминалистическая идентификация имеет целью и содержанием установление индивидуального тождества (объектов, фрагментов объектов), или приближение к нему на уровне возможно более узкого множества (группы). Общая групповая принадлежность для изделий промышленного производства (например, для полимерных пленок) характеризуется, установленным в ходе экспертизы совпадением технологических условий изготовления.

Актуальность работы заключается в том, что фрагменты полимерных пленок являются распространенным объектом криминалистических экспертиз. Наиболее сложными являются сравнительные экспертизы, когда на разрешение эксперта ставятся вопросы о возможной принадлежности фрагментов к одному изделию (одной пленке), т.е. предполагается решение идентификационной задачи. При решении таких задач необходимо выявить значимые признаки представленных образцов – устойчивые свойства, объективно характеризующие особенности полимерного материала и собственно пленки.

Целью работы явилось выявление идентификационных признаков в анизотропных полимерных материалах и обоснование алгоритма исследования в сравнительных криминалистических экспертизах.

Материалы исследования представляли собой выборку упаковочных пленочных материалов на основе полипропилена и полиэтилена.

Структура работы. Магистерская работа общим объемом 55 страниц машинописного текста состоит из введения, трех основных глав: 1 глава – литературный обзор; 2 глава - техника эксперимента; 3 глава - экспериментальные результаты и их обсуждения и заключения.

Новизна исследования заключается в проведении комплексного исследования физико-химических параметров выборок пленочных упаковочных материалов из полипропилена и полиэтилена, с учетом свойств анизотропии частично кристаллизующихся полимеров.

Практическая значимость: состоит в том, что на основе полученных в работе результатов сформулирована схема экспертного исследования пленочных материалов для решения идентификационных задач.

Основное содержание работы

Первый раздел – литературный обзор, включает в себя три подраздела:

1.1 Сравнительные (идентификационные) исследования фрагментов пленок в криминалистических экспертизах. В первом подразделе рассматриваются задачи, наиболее часто решаемые, при проведении экспертиз пленочных материалов и значимые признаки изделий.

Так при проведении экспертных исследований фрагментов полимерных пленок, на разрешение эксперта ставятся вопросы о возможной принадлежности отдельных фрагментов к одному изделию, т.е. предполагается решение идентификационной задачи (задачи сравнения). При решении задач такого рода необходимо выявить совпадение или различие возможно большего количества физико-химических параметров образцов (фрагментов) анизотропных пленок.

Объективные трудности при экспертном исследовании реальных образцов связаны с высоким уровнем фоновых либо специфических загрязнений поверхности пленочных материалов, наличием остаточных деформаций (изломов, растяжений) пленки и механических повреждений поверхности.

По этой причине к числу значимых признаков могут быть отнесены только устойчивые признаки материала или изделия, т.е., не изменяющиеся при возможных внешних эксплуатационных и иных воздействиях.

Устойчивость, как признак, характеризуется также стабильностью того или иного свойства по длине (по площади) фрагмента пленки или рулона пленки. Все это накладывает дополнительные условия, которые необходимо учитывать при анализе тех или иных физико-химических свойств материала или физико-технических свойств изделия.

1.2 В этом подразделе рассмотрены основные способы получения пленок, некоторые виды структур, состав, процесс обработки пленок и их области применения.

Из современных пленочных материалов можно получать много различных видов продукции, начиная от общих однослойных покрытий из полиэтилена, и до многослойных высокотехнологичных материалов из специальных пластиков или гибридов пластика/металла.

На рисунке 1 приведены некоторые виды структур, состава, процесса обработки и последующей обработки пленок и их области применения.

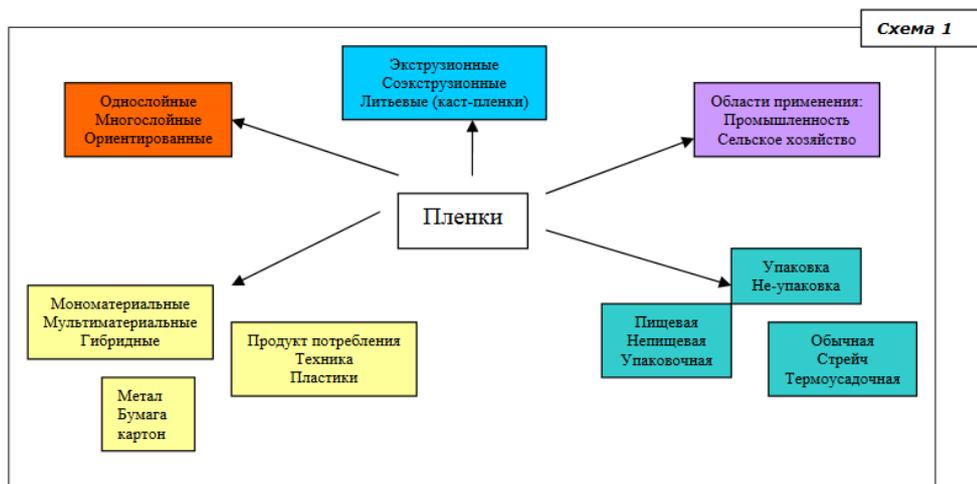


Рис. 1 Схема состава, видов структур, процесса обработки и области применения пленок

Многообразие видов используемых пленок определяет разнообразие методов их производства. Основной объем получаемых полимерных пленок приходится на пленки из расплавов пластических масс, основу которых составляют полимеры, способные при нагреве переходить в вязкотекучее или высокоэластическое состояние, не подвергаясь при этом термическому распаду.

В настоящее время полимерные пленки бытового назначения формируются методом экструзии и различными способами вытяжки, что приводит к характерным неоднородностям оптических свойств (двулучепреломления), выявляемых в поляризованном свете.

Эти неоднородности одновременно являются и значимыми признаками для идентификации фрагментов пленок и могут явиться источником экспертных ошибок при формальном сопоставлении параметров (толщины, двулучепреломления, степени кристалличности), измеренных в произвольных участках пленок.

1.3 Проявление свойств анизотропии полимерных пленок. В данном подразделе описывается то, как влияет внешнее воздействие на параметры полимерных пленок.

Под влиянием внешних воздействий в полимерах происходит перегруппировка анизотропных элементов, приводящая к макроскопическому появлению оптической анизотропии. Поэтому, у полимеров при деформации можно наблюдать явление *двойного лучепреломления* (разложение падающего луча света, в оптически анизотропной среде на два луча, распространяющихся с различными скоростями и поляризованными в двух взаимно перпендикулярных плоскостях).

В кристаллах есть направление, в котором отсутствует двойное лучепреломление – *оптическая ось*. Существуют кристаллы одно- и двухосно-ориентированные. Осность кристаллов определяется типом симметрии кристаллической решетки. Ориентация оптических осей в пленке зависит от способа вытяжки.

Второй раздел - техника эксперимента, включает в себя подразделы, в которых описывается пробоподготовка образцов пленок полиэтилена и полипропилена и идет более подробное описание примененных методов исследования.

Для образцов пленок из выборки первоначально проводилось визуальное исследование на полярископе, отмечались и отбирались участки с различным цветом интерференции, при этом методом Сенармона измерялась величина оптической разности хода. Отмеченные участки с однородным интерференционным цветом, отделялись для последующего исследования методом ИК Фурье-спектроскопии.

Для определения ориентации оптических осей в образцах применялся метод коноскопии – интерференции поляризованного света в сходящемся пучке. Метод реализуется на поляризационном микроскопе «Полам Л-213» при помощи специального устройства (упрощенный аналог столика Федорова). При приготовлении образца пленка полимера последовательно складывалась в несколько слоев, с сохранением ее ориентации в рулоне. Увеличение количества слоев, то есть толщины исследуемого образца, позволяет в поле зрения окуляра получить изображения более высоких порядков интерференции, чем обеспечивается большая наглядность и точность измерения. Далее на внешние поверхности образца наносились капли иммерсионного масла, и образец помещался между стеклянными сферическими сегментами. Собранная таким образом сфера закреплялась в устройстве на предметном столике поляризационного микроскопа.

Обзорные ИК-спектры для образцов полиэтилена записывались для пленок в нативном виде. Для исследования содержания ненасыщенных связей в полиэтилене образцы ПЭ увеличенной (до 300...500 мкм) толщины готовились из исходных пленок наложением нескольких их слоев между полированными металлическими пластинами в специальной оснастке и последующим термопрессованием при $T = 120^{\circ}\text{C}$.

В третьем разделе - экспериментальные результаты, описываются данные, полученные в ходе выполнения экспериментальной части магистерской работы. Измеренные и рассчитанные по результатам измерений параметры для пленок ПП и ПЭ обобщенно сведены в соответствующие таблицы.

В результате проведенных исследований нами установлено, что для пленок ПП вариационный диапазон таких параметров как толщина пленки, оптическая анизотропия, рассчитанная по ИК-спектрам степень кристалличности зависят от вида изделия. Если для ПП пленок толщиной 20...25 мкм, применяемых для клейких лент (скотча), эти параметры стабильны (в пределах ошибки измерения) по всей длине рулонов пленки, то на упаковочных пленках имеются области с различным интерференционным окрашиванием, и, соответственно, с разбросом параметров толщины, оптической анизотропии и меры кристалличности.

Это обстоятельство, безусловно, должно учитываться при проведении идентификационных экспертиз в отношении отдельных фрагментов полипропиленовых пленок.

Аналогичные параметры, включая анализ ненасыщенных участков цепи, были определены и для пленок ПЭ.

При исследовании спектральных характеристик пленочных образцов важна информация об однородности толщины пленки и линейных размерах возможных неоднородностей.

Микроскопическая поляризационная текстура выявляется для всех исследованных нами пленок полипропилена и полиэтилена.

В литературных источниках нами не обнаружено описания и интерпретации такого рода текстур. В этой связи представляет интерес выяснить, чем определяются переходы между контрастными деталями текстуры: различиями в оптической анизотропии пленки (флуктуациями в ориентации оптических осей) или различиями в толщине слоя полимера.

Для выяснения данного обстоятельства нами была предпринята попытка комплексного исследования образцов пленки методом поляризационной микроскопии ПМ и методом контраста Номарского (дифференциальный интерференционный контраст - ДИК).

Смысл подобного комплексного изучения микротекстур пленок заключается в том, что если методом поляризационной микроскопии вид

текстуры пленки определяется распределением по ее площади величины разности хода при прохождении света через слой полимера, то при дифференциальном интерференционном контрасте, в котором используется режим «на отражение», оптическая разность хода определяется микрорельефом той поверхности объекта, на которую произведена фокусировка.

По полученным результатам работы была сформирована общая схема сравнительного экспертного исследования фрагментов анизотропных пленок. Если при выполнении этапа, начиная с первого, устанавливается совпадения значимых признаков, то следует проводить исследование согласно содержанию следующего этапа. Если же при выполнении действий очередного этапа устанавливается различие в значимых признаках, то это является объективным основанием для вывода о различном технологическом происхождении фрагментов пленки.

1 этап. Фиксирование внешних признаков фрагментов пленочных материалов: окрашенность, наличие у пленки тиснения/профилирования, технологического отреза.

2 этап. Исследование макроскопической текстуры пленочных фрагментов в поляризованном свете, выявление особенностей текстуры. Выделение по совпадающим признакам участков для дальнейшего инструментального исследования.

3 этап. Определение поляриметрических параметров: разности хода и ориентации оптических осей (проекции оптических осей).

4 этап. Запись ИК-спектров поглощения при расположении образцов в кюветном отсеке с учетом ориентации оптических осей.

5 этап. Определение по ИК-спектрам вида полимера, сравнение оптической толщины пленок, меры кристалличности.

6 этап. Анализ соотношения в содержании ненасыщенных групп (для полиэтилена).

7 этап. Исследование характера и особенностей микроморфологии и текстуры фрагментов полимерных пленок методами, интерференционной и поляризационной микроскопии.

8 этап. Анализ полученных данных по устойчивости исследованных параметров в пределах образцов, выделение значимых признаков для формулирования выводов по экспертизе.

Совпадение с учетом погрешностей измерения указанного ряда параметров (признаков) дает основания для вывода об общей групповой принадлежности фрагментов по материалу и технологическим режимам формирования пленки.

Заключение

Результаты работы

1. Получены данные по выборкам образцов упаковочных пленок полипропилена и полиэтилена в отношении вариационного диапазона их свойств: оптической анизотропии, толщины пленок, ориентации оптических осей, меры кристалличности (полипропилен), относительного содержания групп с ненасыщенными связями (полиэтилен). Установлено, что вариационный диапазон каждого из указанных параметров по площади фрагмента пленки зависит от вида пленочного изделия.

2. Установлено, что текстурные неоднородности пленок полиэтилена и полипропилена, выявляемые в поляризованном свете, обусловлены различием, как в толщине, так и различием в оптической анизотропии (в степени вытяжки пленки).

3. Микротекстурные особенности пленок, выявляемые в поляризационном режиме и режиме контраста Номарского являются устойчивыми значимыми признаками и могут использоваться при сравнительных исследованиях.

4. На основании полученных данных сформулирован алгоритм сравнительного исследования фрагментов полимерных пленок для целей криминалистических экспертиз.