

УДК 621.798.158

ПРОБЛЕМА КАЧЕСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ УГОЛКОВ ДЛЯ УПАКОВКИ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ

Гиревая Х.Я., Коляда Л.Г., Пономарев А.П.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: chem@magtu.ru

Многослойные уголки используются для защиты торцевых частей и кромок рулонов и пачек различных листовых материалов, в том числе металлов, во время транспортировки и хранения. Применение вощеных защитных уголков в упаковке металлопродукции вызывает аллергические реакции у персонала. В работе проведен химический анализ покровного слоя защитных многослойных вощеных уголков на основе картона. Установлено, что покровной слой содержит нитрит-ионы, которые способны вызывать аллергический зуд. Методом синхронного термического анализа (ДСК/ТГ) установлено, что температуры плавления и разложения покровного слоя не соответствуют чистому парафину. Микрорентгеноспектральным анализом выявлено наличие углерода, кислорода, кальция и кремния. ИК-спектры покровного слоя выявили наличие кислород- и азотсодержащих функциональных групп.

Ключевые слова: уголок защитный многослойный, картон, парафин, ингибитор коррозии, нитрит натрия, битум

THE QUALITY PROBLEM OF MULTILAYER ANGLE BARS FOR METAL PRODUCTION PACKAGING

Girevaya H.Y., Kolyada L.G., Ponomarev A.P.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chem@magtu.ru

Multilayer angle bars are used to protect end parts and edges of rolls and packs of different sheet materials, including metals, during transportation and storage. Use of waxed protective angle bars in the package of steel products cause allergic reactions in staff. In the work it have been conducted chemical analysis of the coating layer of multilayer protective waxed angle bars on the cardboard base. It was found that the coating layer contains nitrite ions which can cause allergic itching. The method of synchronous thermal analysis (DSC/TG) found that the melting temperature and decomposition of the coating layer doesn't correspond to pure paraffin. Microroentgenspectral analysis revealed the presence of carbon, oxygen, calcium, and silicon. The infrared spectra of the coating layer revealed the presence of oxygen – and nitrogen-containing functional groups.

Keywords: multilayer protective angle bar, cardboard, paraffin, corrosion inhibitor, sodium nitrite, bitumen

Уголок защитный многослойный является композиционным изделием, которое может состоять из целлюлозных, полимерных, металлизированных слоев или волокон, поливинилацетатной дисперсии (ПВА), парафина или воска, а также ингибиторов коррозии. Одним из направлений использования многослойных уголков является защита торцевых частей и кромок рулонов и пачек различных листовых материалов (в том числе металлов) во время транспортировки и хранения (рис. 1).

Такие защитные уголки изготавливаются методом последовательной прессовки нескольких слоев картона и формовки требуемого профиля с использованием специального клея, что формирует прочную структуру уголка. Для упаковки металлопродукции, как правило, используются влагостойкие вощеные уголки, содержащие ингибиторы коррозии и изготовленные в соответствии с ТУ 5459-002-64454690-2012 Уголок защитный многослойный. Но, как показала практика, не всегда показатели качества, указанные в сертификате на данную продукцию, соответствуют действительности. Во-первых, указанные уголки имели специфический неприятный запах, во-вторых, работа с ними при упаковке ме-

таллопродукции вызывала негативные реакции у рабочих (покраснение и зуд кожных покровов). Это позволило предположить, что поверхностное покрытие уголков не является парафином, как заявлено в сертификате качества на данную продукцию.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании покровного слоя защитных многослойных вощеных уголков.

Для пропитки и покрытий технических сортов бумаги и картона применяется парафин марки Т-3. Он пассивен к большинству химических реагентов: окисляется кислородом или азотной кислотой при 140 °С. Кроме парафина, для упаковки металлоизделий допускается применение 100 %-го дистиллятного гача (гач – это плохо очищенный парафин, содержащий масла и смолы) или смеси дистиллятного гача с парафином.

Массовую долю покровного слоя определили методом экстрагирования по ГОСТ 9569-2006. Бумага парафинированная. Определение основано на многократном экстрагировании парафина органическими растворителями (толуолом), сушке и взвешивании картона после экстрагирования. Массовая доля покровного слоя в уголке составила 3,3 %.



Рис. 1. Защитные многослойные уголки

Для химического анализа покровного слоя защитных уголков предварительно были приготовлены вытяжки в различных растворителях. В качестве растворителей использовали воду, серную и азотную кислоты, гидроксид натрия, бензол, толуол, хлороформ, диэтиловый эфир. Экстракция растворителем применяется для выделения веществ из смесей.

Из анализа вытяжек установлено:

- водный дистиллят имеет рН 4,5, раздражает кожные покровы и вызывает аллергический зуд;

- растворение покровного слоя в неполярных органических растворителях – бензоле, толуоле, хлороформе, диэтиловом эфире подтверждает наличие в составе покрытия углеводородных радикалов.

Таким образом, проведенный химический анализ, наличие специфического запаха, а также визуальный осмотр образцов позволяют сделать предположение, что картонные уголки покрыты гач-парафином.

Анализ покровного слоя защитных уголков на наличие ингибиторов коррозии проводили по ГОСТ 16295-93 Бумага противокоррозионная. Положительные результаты подтверждают присутствие в водных вытяжках нитрит-ионов (NO_2^-). Присутствие нитрит-ионов в водных вытяжках было также обнаружено качественными реакциями [1]: обесцвечиванием раствора перманганата калия (KMnO_4) в присутствии ионов (NO_2^-) и окислением иодида калия (KI) нитритами до иода (I_2).

Нитрит натрия входит в состав наиболее употребляемых ингибиторов атмосферной коррозии (УНИ, НДА и др.) [2, 3]. По степени воздействия на организм человека технический нитрит натрия относится к веществам 3-го класса опасности. При длительном контакте он поражает кожу и вызывает отечность рук и ног. Количество ингибитора коррозии УНИ (нитрита натрия уротропина в соотношении 1:1), определенное по ГОСТ 16295-93 составило $46,4 \text{ г/м}^2$.

На рис. 2 представлена фотография поверхности картонного уголка, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ). Образец содержит отчетливо проявляющиеся вкрапления инородных твердых частиц, которые не имеют отношения к целлюлозе и парафину (белые точки на электронной фотографии).

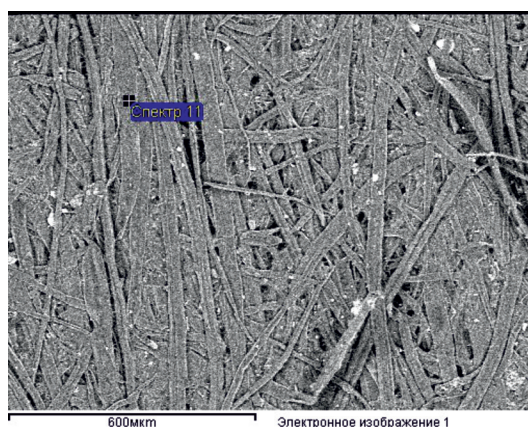


Рис. 2. Изображение поверхности картонного уголка, полученное методом сканирующей электронной микроскопии в отраженных электронах

Из анализа кривых синхронного термического анализа картонного вошеного уголка (рис. 3) следует: по мере повышения температуры первая потеря массы (1,39%) наблюдается в температурном интервале $53,9^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$, где происходит потеря адсорбционной влаги [4]. Вторая потеря массы (3,38%) при температуре около 200°C связана с испарением летучей части азотсодержащего ингибитора. Пик при температуре $367,9^\circ\text{C}$ соответствует разложению материала покровного слоя и целлюлозы. Остаточная масса (3,23%) соответствует неорганическим компонентам.

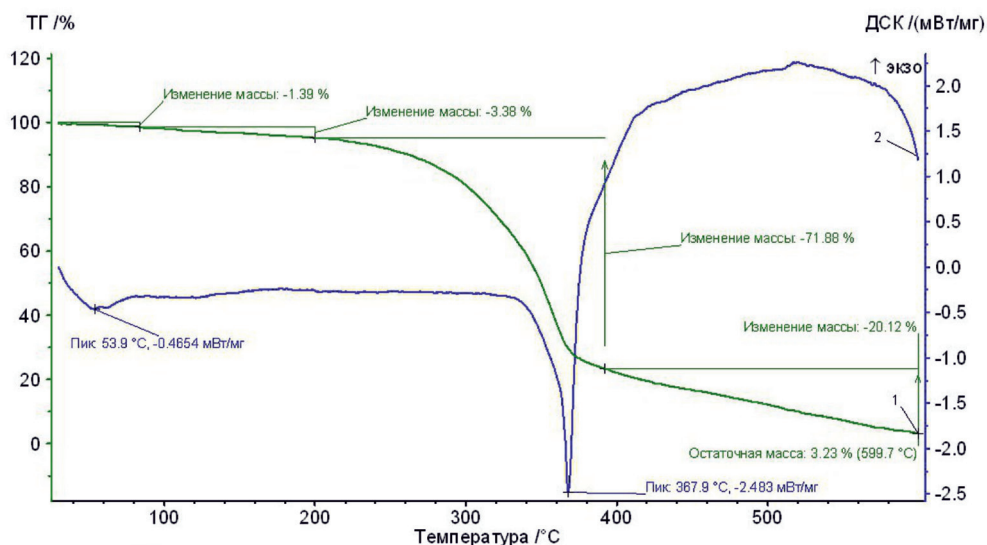


Рис. 3. Кривые синхронного термического анализа картонного уголка: 1 – термогравиметрическая кривая; 2 – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии

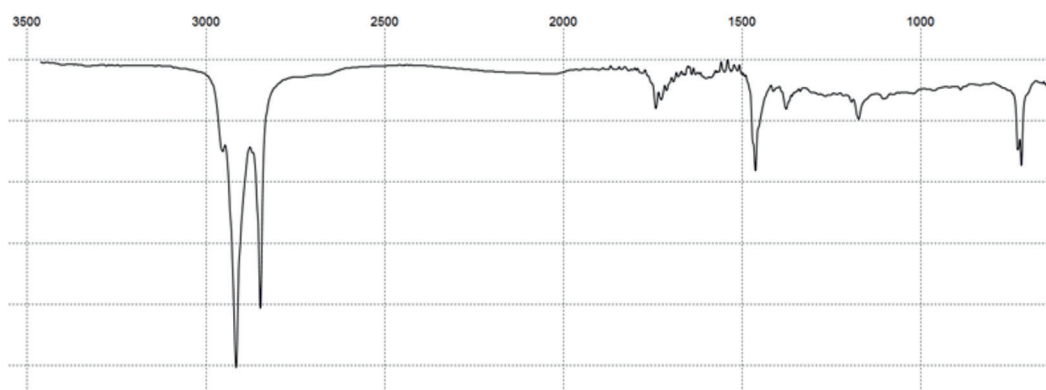


Рис. 4. ИК-спектр экстракта в хлороформе

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в спектре экстракта покровного слоя защитного уголка в хлороформе (рис. 4) обнаружены [5]:

- полоса сильной интенсивности при 2950 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям метильной группы – CH_3 , присущая алканам;
- группа колебаний сильной интенсивности $2900\text{--}2840\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям метиленовых групп – CH_2 алканов;
- полоса 1760 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной (сложноэфирной) группы $\text{C}=\text{O}$;
- полоса в области 1250 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{N}-\text{O}$ связи;
- полоса 1037 см^{-1} , соответствующая колебаниям, связанным с группой $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ в спиртах фенольного происхождения;

– полоса при 2390 см^{-1} соответствует нитритной группе $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$.

Методом ИК-спектроскопии в составе покровного слоя выявлено наличие кислот, азотсодержащих функциональных групп, в то время как парафин для вождения не должен их содержать.

Результаты проведенных исследований показывают, что покровной слой поверхности защитных многослойных уголков производства ООО «Европак Термопласт» растворяется в полярных растворителях, следовательно содержит полярные активные группы. Вещества, входящие в состав покровного слоя уже при низких температурах начинают окисляться азотной и серной кислотами с выделением газообразных продуктов, в том числе опасных газов NO и NO_2 . Водная вытяжка содержит нитрит-ионы, что подтверждается химическим

анализом. Содержание нитрита натрия – 46,4 г/м². Водный дистиллят покровного слоя раздражает кожные покровы и вызывает аллергический зуд.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволил определить температуры и теплоту плавления, фазовые переходы. При температуре около 200°C происходит разложение материала покровного слоя. Следовательно, картон покрыт более низкокипящими фракциями, чем парафин.

Методом ИК-спектроскопии в составе покровного слоя выявлено наличие кислорода, азотсодержащих функциональных групп, в то время как парафин для вошения не должен содержать их.

Исследование качества защитного многослойного уголка для упаковки металлопродукции показывает несоответствие техническим условиям на данный вид продукции. Покровной слой уголка содержит

дистиллятный гач, азотсодержащие ингибиторы коррозии и требует определенных мер защиты при упаковке металлопродукции.

Список литературы

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. Изд. 5-е, перераб. и доп. М.: «Химия», 1973. – 584 с.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1981. – 183 с.
3. Калугина Н.Л. Получение целлюлозного композиционного материала для упаковки металлопродукции / Н.Л. Калугина, Л.Г. Коляда, Н.Л. Медяник, И.А. Варламова, Х.Я. Гиревая, Л.А. Бодьян // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1. – С. 41.
4. Коляда Л.Г., Катюшенко О.М., Салихова Л.Р. Изучение защитных свойств комбинированных упаковочных материалов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2007. – № 1. – С. 110–112.
5. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.