

Monika MARGOL^{*)}, Dariusz KWIATKOWSKI, Włodzimierz BARANOWSKI, Paweł PALUTKIEWICZ
Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Technologii
Mechanicznych, Zakład Przetwórstwa Polimerów,
Al. Armii Krajowej 19c, 42-201 Częstochowa

^{*)} e-mail: margol@ipp.pcz.pl

Podatność na identyfikację tworzyw polimerowych i wyrobów z tworzyw

Streszczenie: W artykule przedstawiono krótką definicję identyfikacji i identyfikowalności zgodną z normą PN-EN ISO 9001:2009. Opisano ich metody i sposoby na przykładzie tworzyw polimerowych oraz wyrobów z nich produkowanych. Przedstawiono, na co zwracać szczególną uwagę przy ich ocenie do użytkowania.

Słowa kluczowe: identyfikacja, identyfikowalność, polimery

SUSCEPTIBILITY TO IDENTIFY PLASTICS AND OF PLASTIC

Abstract: This paper presents a brief definition of identification and traceability in accordance with PN-EN ISO 9001: 2009. Describes their methods and ways for example polymer materials and products are produced. Presented on what to pay particular attention in their assessment for use.

Keywords: identification, traceability, polymers

W wielu dziedzinach życia codziennego stosuje się dużą ilość różnorodnych tworzyw sztucznych różniących się składem chemicznym oraz właściwościami. Niektóre z nich na pierwszy rzut oka są bardzo do siebie podobne, jednak w rzeczywistości różnią się zasadniczo. Podczas klejenia uszkodzonego wyrobu, recyklingu odpadów, użycia określonego materiału, niezbędne jest wcześniejsze określenie składu chemicznego tworzywa. Konieczne jest wcześniejsze rozdzielenie tworzywa na poszczególne elementy składowe, takie jak polimer, wypełniacze, zmiękczacze, pigmenty. Do wielu celów wystarczy zidentyfikowanie podstawowego składnika tworzywa, jakim jest polimer. Znane są jednak proste metody pozwalające na szybkie zidentyfikowanie najczęściej stosowanych polimerów i zakwalifikowanie tworzywa do określonej grupy [1].

Jedną z metod określającą przeznaczenie tworzyw polimerowych jest ich identyfikacja. Identyfikacja jest to wiedza o tym, czego wynikiem jest wyrób lub usługa i czym jest dany proces. Przez identyfikację rozumiemy stałą możliwość odróżnienia wyrobu za pomocą pewnych cech (oznaczeń) podczas procesu realizacji wyrobu.

Identyfikacja wyrobu jest jednym z wielu wymagań, które organizacja wdrażająca i utrzymująca system zarządzania jakością musi spełnić (zgodnie z pkt 7.5.3 normy PN-EN ISO 9001:2009 „Identyfikacja i identyfikowalność”) – tam gdzie identyfikowanie wyrobu lub usługi jest potrzebne, należy określić metody identyfikacji i zapisy, które mają być prowadzone. Poprzez identyfikację rozumie się także określenie rodzaju polimeru stanowiącego główny składnik analizowanego tworzywa [2–4]. Oprócz polimeru tworzywa zawierają między innymi [1, 5]:

- **• dodatki funkcyjne**, np. środki przeciwdziałające sklejeniu, barwniki, utwardzacze, inhibitory, plastyfikatory, zmiękczacze, aktywatory, przeciwutleniające, itp.

- **• wypełniacze**, np. sadza, grafit, talk, skałen, mika, kaolin, ziemia okrzemkowa, itp.

- **• środki wzmacniające**, np. włókna szklane, tkaniny lub maty, włókna węglowe, węgiel krzemowy, aramidowe włókna i tkaniny,

- **• środki poprawiające mieszalność** – kompatybilizatory – w ostatnim czasie zyskują na znaczeniu, ponieważ spełniają ważną rolę podczas powtórnego przetwarzania tworzyw sztucznych.

Sposób identyfikacji tworzywa polega wstępnie na przeprowadzeniu prób systematycznych, które opierają się na następujących czynnościach [1, 2, 5]:

- wydzielenie i oczyszczenie polimeru przez usunięcie zmiękczaczy, napełniaczy lub usunięcie rozpuszczalników,

- zakwalifikowanie polimeru do jednej z grup przez oznaczenie składu pierwiastkowego oraz liczby zmydlenia i liczby acetylowej,

- określenie typu polimeru na podstawie własności fizycznych (gęstość, współczynnik refrakcji, temperatury topnienia, itp.),

- zachowania się podczas termicznego rozkładu.

Do identyfikacji tworzyw polimerowych stosuje się następujące metody [6–9]:

- chemiczne (bada się rozpuszczalność, pirolizę, oznacza się liczbę zmydlenia i liczbę kwasową),

- fizyczne (oznaczanie gęstości i badania spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni oraz badania chromatograficzne i analiza termiczna).

- chemiczno – fizyczne.

Natomiast metoda fizyczno – chemiczna polega na spalaniu próbki i obserwacji zjawisk zachodzących podczas spalania. Podczas spalania bada się sposób palenia, kolor płomienia, kolor

dymu, pozostałości po spaleniu oraz zapach produktów wydzielających się podczas rozkładu tworzywa w wyniku spalania.

W celu zidentyfikowania rodzaju polimeru w pierwszym etapie dokonuje się oceny jego wyglądu zewnętrznego (barwy, połysku, przezroczystości i rodzaju powierzchni). W kolejnych etapach określa się jego właściwości mechaniczne, gęstość, odporność na czynniki chemiczne (30% H_2SO_4 , 20% $NaOH$). Ważnym elementem jest także próba palności metodą płomieniową [10].

Wygląd zewnętrzny jest często tak silnie związany z danym tworzywem, że można na pierwszy rzut oka zawęzić poszukiwania do bardzo niewielu tworzyw. Istotną rolę odgrywa tu barwa, przezroczystość lub przeświecanie, sposób formowania i charakter kształtek – np. wytwory z polistyrenu rzucone na płytę stołu dają charakterystyczny brzęczący odgłos szklano – metaliczny, polipropylen w dotyku przypomina parafinę, a politetrafluoroetylen – mydło [7–9, 11].

Kolejnym ważnym czynnikiem jest odporność polimerów na czynniki chemiczne, którą przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Odporność przykładowych polimerów na czynniki chemiczne [12–14]

Table 1. Examples of polymers resistance to chemical agents [12–14]

Tworzywo	Woda zimna	Woda gorąca	Kwasy	Zasady	Węglowodory alifatyczne	Alkohole	Estry	Ketony	Etery	Węglowodory aromatyczne	Benzyna	Tłuszcze	Oleje
PE	+	+	+	+	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+	+
PP	+	+	+/-	+	+	+	+/-	+/-	-	+/-	+/-	+	+
PS	+	+	+/-	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+
SAN	+	+	+/-	+	+	+	-	-	-	+/-	-	+	+
ABS	+	+	+/-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+
PTFE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PA 6	+	+/-	-	+/-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
PC	+	+/-	+/-	-	+	+/-	+/-	+/-	-	-	+/-	+	+
PET	+	-	+/-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PBT	+	-	-	+	+	+	+/-	-	+	+/-	+	+	+

(+) – odporny, (+/-) – warunkowo odporny, (-) – nieodporny

Wśród metod palności próba płomieniowa jest metodą niszczącą pozwalającą na dość jednoznaczny identyfikację polimeru, który jest głównym składnikiem tworzywa polimerowego. W czasie badania należy określić:

- stopień łatwopalności,
- czy próbka gaśnie po wyjęciu z płomienia czy też nie,
- rodzaj płomienia (świecący, kopcący),
- barwę płomienia i układ barw (np. barwna obwódka),
- zmiany wyglądu tworzywa pod wpływem płomienia (topienie się tworzywa, zwęglanie, tworzenie się pęcherzy, itp.),
- zapach gazów wydzielających się podczas palenia.

Po wykonanym badaniu przeprowadza się jej analizę, po czym określa się czy dany płomień pali się czy też nie. Podczas palenia się bądź nie palenia polimeru określa się następujące cechy:

Polimer nie pali się:

- a) żarzy się w płomieniu – kauczuk silikonowy lub poliimidy,
- b) żarzy się w płomieniu, pozostają resztki wypełniacza (np. włókna) – laminaty napełnione azbestem lub innym napełniaczem nieorganicznym
- c) żarzy się w płomieniu, niebiesko-zielony koniec płomienia, nie zwęglą się – politetrafluoroetylen lub polimery pochodne zawierające chlor,
- d) próbka zachowuje swój kształt, we wszystkich przypadkach czuje się zapach formaldehydu:
 - brak innego zapachu – żywica mocznikowo – formaldehydowa.
 - silny rybi zapach – żywica melaminowo – formaldehydowa.

Polimer pali się w płomieniu, ale po wyjęciu z płomienia gaśnie:

1. Płomień jasny, żółtawy lub bez wyraźnego zabarwienia, kopcący tworzywo tworzy pęcherze – poliwęglan (lub nieutwardzone żywice fenolowe lub formaldehydowe)
2. Płomień ma żółto – zielone zabarwienie:
 - a) zapach palonej gumy,
 - zielona obwódka – chlorowany kauczuk,
 - zielona obwódka otoczona żółtą – neopren,

- b) nie zapala się, polimer zmienia kolor na żółty, potem na brunatnoczerwoną, a w końcu czarną, ostry zapach (HCl) – polichlorek winylu i jego pochodne,

- c) zapach słodki, czarny popiół – polichlorek winylidenu,

- d) zapach spalonego mleka – kazeina.

Polimer pali się po wyjęciu z płomienia. Obserwuje się płomień podczas pierwszych sekund palenia.

1. Palenie bardzo gwałtowne z intensywnym płomieniem.

- a) zapach kamfory – azotan celulozy plastyfikowany (zmiękczoney),

- b) brak zapachu kamfory – azotan celulozy,

- c) zapach octu i palonego papieru, żółtawy, kapie – octan celulozy,

2. Jasny płomień głównie niebieski z małym białym końcem:

- a) bardzo słodki owocowy zapach, trzaski, kapiące krople – metakrylany,

- b) trudny do zapalenia, zapach przypomina palone włosy, lub róg, płomień biały, później niebieskawo – żółty, trzeszczy, ciągnące się (niekiedy pieniające) krople – poliamid,

- c) słaby słodki zapach – poliwinylformal,

- d) zapach zjełczałego masła, płomień iskrzący – octanomaślan celulozy,

- c) brak iskiek – poliwinylbutaral.

3. Płomień otoczony przez czerwoną obwódkę, iskrzy, zapach kwasu octowego – poliwinylacetat.

4. Płomień żółty,

- a) zapach kwasu masłowego – octanomaślan celulozy,

- b) zapach słodki, kwiatowy (hiacyntów), płomień, niekiedy żółto – pomarańczowy, silnie kopcący, błyskający – polistyren,

- c) słaby słodki zapach – poliwinylformal,

- d) zapach palonego papieru – celuloza,

- e) jasny płomień, trudny do zapalenia, nieprzyjemny zapach (izocjaniany), pieni się, krople – poliuretany,

- f) środek płomienia niebieski, zapach parafiny, – polietylen, polipropylen,

5. Płomień z żółto – zieloną obwódką,

- a) pali się bardzo trudno i iskrzy, zapach kwa-

su octowego. Stopiony palący się materiał wkroplony do wody tworzy ciężkie brązowo – czarne pniące się granulki lub płatki – octan celulozy,

b) palenie zaczyna się od razu, słaby słodki zapach, stopiony polimer wkroplony do wody two-

rzy płaskie dyski, które są jasnoorzechowe, kiedy polimer jest niezabarwiony – etyloceluloza.

W tabeli 2 zestawiono najważniejsze polimery oraz ich charakterystyki przed i po procesie palenia.

Tabela 2. Podsumowanie próby płomieniowej dla najczęściej spotykanych polimerów [12]

Table 2. Summary of the sample to the flame of the most common polymers [12]

Nazwa tworzywa	Gęstość [g/cm ³]	Zachowanie w płomieniu	Wygląd płomienia	Zapach po zgaszeniu próbki
PE	0,92–0,96	Po zapaleniu pali się sam	Świecący, z niebieskim środkiem	Palonej parafiny
PP	0,89–0,91	Po zapaleniu pali się sam	Świecący, z niebieskim środkiem	–
PVC	1,38	Pali się w płomieniu, gaśnie poza nim	Żółty, zielony na brzegach, białe dymy, ewentualnie zielone iskry	Chlorowodoru
PS	1,08	Po zapaleniu pali się sam	Świecący, silnie kopący	Charakterystyczny, słodko – kwiatowy
PMMA	1,19	Po zapaleniu pali się sam	Świecący, trzeszczący	Typowy, owocowy
PC	1,20	Pali się w płomieniu, gaśnie poza nim	Świecący, kopący, próbka zwęgla się, tworzą się pęcherze	–
PA	1,02–1,14	Po zapaleniu pali się sam	Świecący, niebieskawy, z żółtym brzegiem, kapie, powstają banieczki i ciągnące się nitki	Palonego rogu
PTFE	2,1–2,25	Nie pali się	–	–
Silikony	1,30	Żarzy się	Biały jasny płomień, wydziela się biały osad (krzemionka)	–
PU	1,21	Po zapaleniu pali się sam	Świecący	Ostry, charakterystyczny
POM		Pali się	Słabo widoczny, niebieskawy	Formaliny
Żywica fenolowa	1,34–1,40	Nie pali się, niektóre palą się w płomieniu	Gdy się palą – płomień jasny, kopący	Fenolu, formaldehydu

Do ważnych metod identyfikacji zalicza się również metodę DSC, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię Ramana oraz spektroskopię mas oraz chromatografię gazową [2, 5, 7–9]. DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry) czyli różnicowa kalorymetria skaningowa umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania badanego tworzywa polimerowego. Jest to metoda kalorymetryczna, tzn. polega ona na bezpośrednim pomiarze ciepła wydzielanego lub pochłanianego przez polimer. Metoda DSC jest wykorzystywana do pomiarów efektów ciepl-

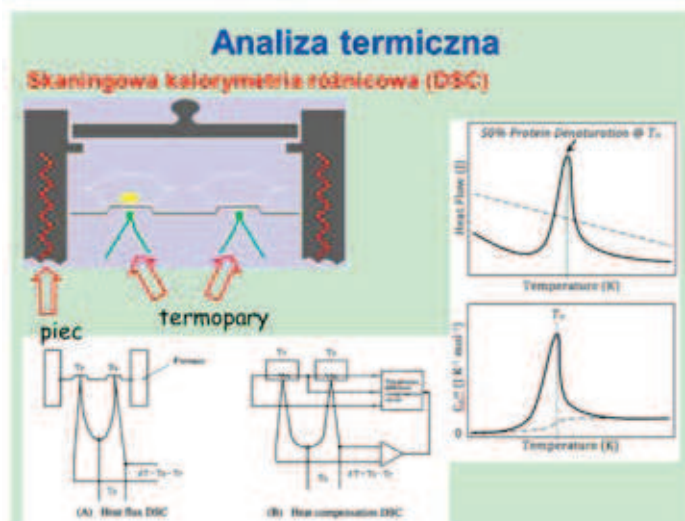
nych przemian endotermicznych lub egzotermicznych różnego typu:

- reakcji chemicznych (rozkładu, utleniania),
- przemian fazowych (rekrytalizacji, topnienia).

Umożliwia ona wyznaczanie wielkości charakterystycznych dla badanych tworzyw polimerowych

- ciepła (entalpii) przemiany,
- ciepła właściwego.

Metoda ta jest stosowana do identyfikacji i badania różnych polimerów, zarówno naturalnych jak i syntetycznych, umożliwia także tworzenie diagramów fazowych (rys. 1).



Rys. 1. Analiza termiczna w badaniu DSC [15]

Fig. 1. Thermal analysis DSC study [15]

Dyfrakcja Rentgenowska – metoda ta opiera się na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich, powstających na skutek subtelnych interakcji tego promieniowania z chmurami elektronowymi atomów.

Spektroskopia Ramana – technika spektroskopowa polegająca na pomiarze promieniowania rozproszenia Ramana, tj. nieelastycznego rozpraszania fotonów.

Spektrometria mas (MS) – pomiar stosunku masy do ładunku elektrycznego danego jonu.

Chromatografia – dokonuje się podziału substancji (w przeciwnym kierunku) między fazę nieruchomą (bibuła filtracyjna, cienka warstwa adsorbentu naniesiona na płytkę, wypełnienie kolumny) i fazę ruchomą, stanowiącą roztwór ciekły (chromatografia ciekłowa) lub gazowy (chromatografia gazowa).

Identyfikację tworzyw polimerowych można przeprowadzić także wykorzystując do tego celu próbę Beilsteina [16–19], która polega na ocenie zawartości chloru, bromu i jodu. Przeprowadza się ją następująco: małą próbkę substancji nabiera się na drucik platynowy lub na kawałek zwiniętej siatki miedzianej, na których umieszczono poprzednio niewielką ilość tlenku miedziowego (CuO) i ogrzewa w nieświecącym płomieniu palnika Bunsena. Jeśli płomień zabarwia się na zielono, to substancja zawiera chlorowec. Czyste

zabarwienie zielone świadczy o obecności jodu, bardziej niebieskozielone o obecności chloru lub bromu. Przed wykonaniem próby tlenek miedziowy i siatkę miedzianą należy prażyć w płomieniu tak długo, aż nie będzie występować zielone zabarwienie.

Do identyfikacji tworzyw polimerowych oprócz wyżej wymienionych metod wykorzystuje się spektrofotometrię absorpcyjną w podczerwieni (IR) oraz w nadfiolecie (UV), chromatografię (cieczową, bibułową, cienkowarstwową, gazową), polarografię, gdzie bada się produkty termicznego rozkładu polimerów, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [5, 7–9, 11]. W szeregu przypadków do tego celu stosuje się próby, takie jak m.in.: zachowanie się w czasie rozkładu termicznego, rozpuszczalność, barwne reakcje chemiczne lub badanie widma w podczerwieni.

Obok identyfikacji pkt. 7.5.3 normy ISO 9001, definiuje również identyfikowalność, czyli zdolność do prześledzenia historii, zastosowania lub lokalizacji tego, co jest przedmiotem rozpatrywania i może ona dotyczyć: pochodzenia materiałów i części, historii wytwarzania i dystrybucji oraz lokalizacji wyrobu po jego dostarczeniu [20, 21]. Jeżeli klient lub przepisy prawa wymagają identyfikowalności wyrobu, organizacja ma obowiązek nadzoro-

wać jednoznacznie jego identyfikację. Identyfikacja wyrobu to jedno z wielu wymagań, jakie wdrażająca i utrzymująca system zarządzania jakością organizacja musi spełnić.

Gęstość polimerów to jedna z kilku ważnych cech określających ich identyfikowalność. Wyróżnia się pięć najważniejszych, które decydują o przeznaczeniu tworzywa do użytku [1, 5, 11, 12]:

1. Pomiar objętości i masy – stosuje się do oznaczania gęstości tworzyw polimerowych uformowanych w postaci prętów, belek, rur (próbki o dowolnym, prawidłowym kształcie geometrycznym, o objętości nie mniejszej niż 1 cm i masie nie większej niż 180g).

2. Metoda hydrostatyczna – polega na porównaniu masy jednostkowych objętości próbki badanego tworzywa i cieczy o znanej gęstości (np. wody destylowanej) – próbki o kształcie dowolnym i masie 0,2–5g. Do oznaczenia stosuje się wagę hydrostatyczną, ciecz immersyjną do zanurzania próbek, termometr, termostat.

3. Metoda piknometryczna – polega na obliczeniu stosunku masy próbki do jej objętości, czyli objętości cieczy immersyjnej o znanej gęstości wypartej przez próbkę. Metodę tę stosuje

się do oznaczania gęstości tworzyw polimerowych w postaci proszków, granulek, płatków.

4. Metoda flotacyjna – polega na porównaniu gęstości próbki badanego tworzywa z gęstością cieczy immersyjnej w chwili przechodzenia próbki w stan zawieszenia. W metodzie tej sporządza się kilku roztworów o różnych, znanych gęstościach a następnie zanurza badaną próbkę w każdym z tych roztworów. Gęstość cieczy, z którą badane tworzywo jest w równowadze jest zarazem gęstością tworzywa.

5. Reakcja Liebermana – Storcha – Morawskiego wykorzystuje bezwodnik octowy i kwas siarkowy w celu uzyskania barwnych pochodnych. Przeprowadza się ją następująco: niewielka ilość badanego polimeru umieszcza się na szkiełku zegarkowym i zadaje kilka kropli bezwodnika octowego. Obserwuje się rozpuszczalność polimeru na zimno i po ogrzaniu. Następnie wprowadza się jedną kroplę stężonego kwasu siarkowego i obserwuje zabarwienie roztworu i polimeru natychmiast po dodaniu kwasu, po upływie 10 minut, po upływie pół godziny i po dodatkowym ogrzewaniu [13].

Tabela 3. Identyfikacja polimerów na podstawie reakcji Liebermana – Storcha – Morawskiego [13]

Table 3. Identification of polymers based on reaction Lieberman – Storch – Morawski [13]

Polimer	Zabarwienie
azotan celulozy	wydziela się NO ₂
octan celulozy	brak zabarwienia lub jasnobrązowe
octanomaślan celulozy	brak zabarwienia
benzylceluloza	pomarańczowe do brązowego
etyloceluloza	pomarańczowe do brązowego
metyloceluloza	żółte do oliwkowego i czarnego
chlorowany kauczuk	brak zabarwienia
chloropren	czerwonobrązowe
izobutylen	brak zabarwienia
kauczuk wulkanizowany	brak zabarwienia
żywica melaminowo-formaldehyd.	brak zabarwienia
metakrylan metylu	brak zabarwienia
żywica fenolowa	bardzo różowe
poliamidy	brak zabarwienia
polistyren	brak zabarwienia
czterofluoroetylen	brak zabarwienia
żywica mocznikowo-formaldehyd.	brak zabarwienia
octan winylu	zielone (wolno)
poliwinylobutyral	żółte do ciemnobrązowego
polichlorek winylu	niebieskie (wolno)
kopolimer chlorku i octanu winylu	zielone do niebieskiego do brązowego
polichlorek winylidenu	żółte (wolno)

Gęstość tworzywa jest jednym z ważniejszych wskaźników użytkowych (przykładowo wkłady do zlewozmywaków z PP gęstość = 0,9 ażeby uzyskać „zatapialność” gęstość > 1, napełnia się kredą gęstość = 2,7). W nielicznych przypadkach, gdy polimer występuje w kilku odmianach o bardzo podobnych właściwościach chemicznych i fizycznych, pomiar gęstości może być wykorzystany do identyfikacji odmiany polimeru, np. dla polietylenów czy poliamidów.

Innym przykładem identyfikowalności są kody kreskowe. Obecnie na świecie istnieje ponad 400 rodzajów kodów kreskowych. Nie wszystkie jednak są powszechnie stosowane. Kod kreskowy rzadko sam w sobie zawiera istotną dla jego użytkownika informację. Jest tylko swego rodzaju identyfikatorem, pozwalającym na szybkie otrzymanie potrzebnych danych.

Aby używać kody musimy najpierw zarejestrować się jako ich użytkownicy i otrzymać swój numer identyfikacyjny. Po drugie, należy zapoznać się z zasadami i wymaganiami stosowania określonego kodu kreskowego.

Zanim zaczniemy wykorzystywać kody kreskowe, musimy określić rodzaj kodu, który będziemy stosować. Zależć on będzie przede wszystkim od celu, w jakim chcemy go użyć i obowiązujących standardów. Jednym z najpowszechniejszych zastosowań jest wykorzystanie kodu kreskowego do oznaczania towarów trafiających do sprzedaży hurtowej i detalicznej. W tym celu powinniśmy zastosować kod EAN. W handlu od prawie 20 lat używany jest system EAN/UPC i ten właśnie rodzaj kodu umieszczany jest na opakowaniach towa-

rów, aby ułatwić ich obrót hurtowy i detaliczny. Zastosowanie kodu kreskowego ułatwiło prace ewidencyjno – kontrolne, wyeliminowało dużą ilość dokumentacji, udoskonało i przyspieszyło obsługę klienta, usprawniło prace inwentaryzacyjne i umożliwiło automatyczne sygnalizowanie braków w zaopatrzeniu itp. [22].

Kod EAN daje możliwość oznaczenia danego rodzaju towaru trzynastocyfrowym lub ośmiocyfrowym numerem identyfikacyjnym. Poza nim kod kreskowy nie zawiera żadnej innej informacji. Takie cechy jak nazwa czy cena „pobierane” są przy odczycie kodu z bazy danych uprzednio wprowadzonej do komputera.

EAN jest systemem międzynarodowym i przestrzegając jego zasad mamy pewność, że dany numer towaru jest niepowtarzalny na całym świecie. Jest to możliwe dzięki Międzynarodowemu Stowarzyszeniu EAN, które kontroluje przydzielanie numerów poprzez organizacje narodowe. Dlatego aby producent (dystrybutor) mógł oznaczać swoje towary kodem EAN musi zarejestrować się w systemie poprzez organizację krajową lub jej przedstawiciela. Wówczas otrzyma swój numer producenta i zakres numerów na swoje towary.

Występują dwie wersje kodu EAN: podstawowa trzynastocyfrowa (EAN-13) i skrócona ośmiocyfrowa (EAN-8), która ułatwia umieszczenie kodu na małych opakowaniach. Kod EAN-13 zawiera 13 cyfr: nr kraju (pierwsze 3 cyfry), nr producenta lub dystrybutora (następne 4-7 cyfr), nr produktu (następne 2-5 cyfr), cyfra kontrolna (ostatnia cyfra). Kod EAN-8 zawiera 8 cyfr: nr kraju, nr produktu i cyfra kontrolna [23].



Rys. 2. Budowa 13 – sto cyfrowego kodu kreskowego EAN [24]

Fig. 2. Construction of 13 – one hundred digit EAN [24]

Numer towaru w kodzie EAN-8 przydzielą się tylko w uzasadnionych przypadkach, gdy nie ma żadnej możliwości umieszczenia na opakowaniu kodu EAN-13. Podstawowymi elementami kodu kreskowego są: tło kodu, układ kresek, zakodowany numer, znacznik marginesu i marginesy ochronne. Kody EAN mogą mieć różny rozmiar, przy czym należy pamiętać, że im mniejszy kod tym mniejsze są dopuszczalne odchyłki odwzorowania szerokości kresek i odstępów, a tym samym bardziej dokładny musi być proces drukowania i trudniej jest otrzymać właściwą jakość kodu (patrz następny punkt).

Ważnym czynnikiem przy drukowaniu kodów kreskowych jest kontrast pomiędzy kreskami a odstępami (tłem). Kreski powinny maksymalnie pochłaniać, a tło odbijać czerwone światło (emitowane przez czytnik kodów). Idealnym zestawieniem jest białe tło i czarne kreski. Szerokość całego kodu kreskowego nie jest odległością od pierwszej do ostatniej kreski, lecz zawiera jeszcze marginesy ochronne, które powinny być w kolorze tła. Orientacyjnie wyznaczone są one poprzez początek pierwszej lewej cyfry i koniec ostatniego prawego znaku ">". Ostatnią cyfrą w kodzie jest cyfra kontrolna, która służy do wy-

krywania błędu odczytu kodu kreskowego. Oblicza się ją według specjalnego algorytmu dla danego rodzaju kodu kreskowego.

W ostatnich latach wraz ze wzrostem produkcji pojawia się zapotrzebowanie na zwiększenie wydajności. W tej sytuacji najlepszym rozwiązaniem są **kody kreskowe 2D**. Kody dwuwymiarowe to forma graficznego zapisu informacji w postaci dwuwymiarowych obrazków złożonych z czarno-białych kwadratów. Można zastosować je wszędzie tam, gdzie mała ilość miejsca nie pozwala na umieszczenie długiego tekstu. Ułatwiają również szybkie zapisywanie i przenoszenie informacji. Fotokody można zeskanować przy użyciu telefonu komórkowego z aparatem cyfrowym, wyposażonego w aplikację do odczytywania fotokodów. W kodach 2D zapis danych następuje na dwóch osiach, przez co są one bardziej pojemne, niż ich kody liniowe (możliwość zakodowania większej ilości znaków alfanumerycznych). Dodatkowym atutem kodów 2D jest ich większa odporność na uszkodzenia. Częściowo uszkodzony kod 2D może być nadal poprawnie odczytany, dzięki zaimplementowanym mechanizmom korekcji błędów. Jednym z celów wykorzystania kodów 2D jest identyfikacja układów scalonych. Można je znaleźć m.in. na procesorach [25].



Rys. 3. Kody dwuwymiarowe [25]

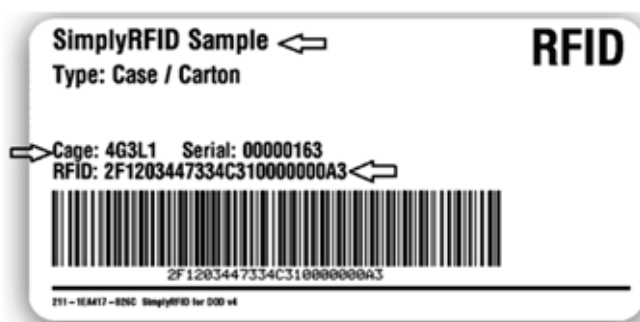
Fig. 3. The two – dimensional codes [25]

Obok tych dwóch metod identyfikowalności wyrobów można także znaleźć technikę RFID (*Radio Frequency Identification*). Metoda ta wykorzystuje fale elektromagnetyczne

do automatycznego rozpoznania towaru a dzięki umieszczonym w nich mikroprocesorom można łatwo kontrolować dany towar z punktu A do punktu B. Ten sposób jest bardzo praktyczny

w każdej dziedzinie jednak wzbudził pewne obawy: ze względu, że można nim zastąpić dotychczas stosowane wszelkiego rodzaju kody kreskowe i możliwość ich stosowania do oznakowania zwierząt gospodarczych wzbudził bardzo poważne obawy dotyczące prywatności

i ochrony danych osobowych. W związku z tym powstała standardowa specyfikacja prywatności w kwestiach bezpieczeństwa – normy ISO/IEC 18000 oraz ISO/IEC 29167 [26, 27]. Zastosowanie technologii RFID zmniejsza możliwość fałszowania produktów [28] (rys. 4).



Rys. 4. Przykładowa etykiетка produktu z mikroprocesorem RFID [29]

Fig. 4. A sample of the product label with the RFID chip [29]



Rys. 5. Wstęga Möbiusa i jej praktyczne zastosowanie w recyklingu [19]

Fig. 5. The web Möbius and its practical application in recycling [19]



Rys. 6. Oznaczenie tworzyw polimerowych przeznaczonych do recyklingu [31]

Fig. 6. Determination of plastics for recycling [31]

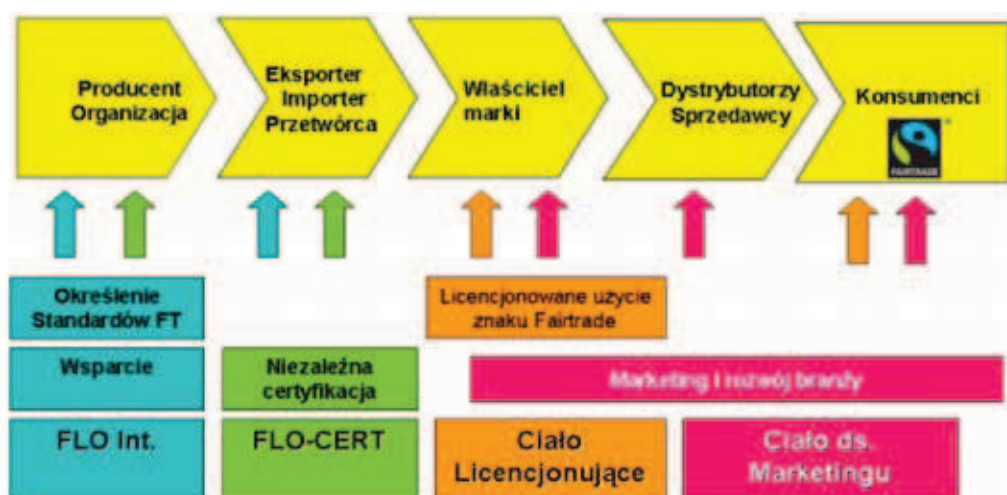
Bardzo ważnym elementem, który występuje w identyfikowalności a jego praktyczne zastosowanie najlepiej znalazło zastosowanie w przemyśle to wstęga Möbiusa (rys. 5).

Jest to symbol znajdujący się na wyrobach z tworzyw nadających się do recyklingu. Ponadto wewnątrz wstęgi możemy znaleźć dodatkowe informacje na temat kodu surowca, bądź ilości procentowej odzyskanego i ponownie wykorzystanego materiału (rys. 6) [30].

Spośród wielu technik i metod identyfikacji i dentyfikowalności szczególne znaczenia zajmują także jeszcze dwa sposoby. Pierwsza z nich jest sposób określania wyrobów i produktów poprzez umieszczenie na nich znaku FairTrade. Jest to międzynarodowe oznaczenie pracy legal-

nej, na pełnych warunkach socjalnych i z poszanowaniem dóbr społecznych i osobistych. Znak ten wprowadzono głównie celem zniesienia niewolniczej pracy w krajach Trzeciego Świata oraz w najuboższych krajach pozostałych kontynentów [32]. Fairtrade Labelling Organisations International zarządza międzynarodowym systemem certyfikacji Fairtrade, na który składa się:

- ustalanie standardów Fairtrade i pomoc w ich osiągnięciu
- kontrola spełniania standardów i przyznawanie certyfikatów
- udzielanie licencji na użycie znaku Fairtrade na opakowaniach produktów
- promocja oznaczenia i marketing certyfikowanych produktów



Rys. 7. System certyfikacji Fair Trade [33]

Fig. 7. The Fairtrade certification [33]

FLO Int. zajmuje się opracowywaniem standardów oraz wspieraniem producentów w krajach Południa, aby ułatwić im korzystanie z systemu Fairtrade. Niezależna od FLO Int. firma audytowa FLO-CERT wydaje producentom (ew. eksporterom), importerom oraz przetwórcom (tzw. operatorom Fairtrade) certyfikaty zgodności ze standardami Fairtrade. Końcowym wytwórcom (właścicielom marek), którzy mogą przedstawić certyfikaty swych dostawców, udzielana jest licencja na umieszczenie Znak Certyfikacyjnego Fair-

trade na opakowaniu wyrobu. Licencji udziela Inicjatywa Licencjonująca działająca w danym kraju, lub – w przypadku jej braku – FLO Int. Inicjatywy prowadzą też promocję i marketing produktów Fairtrade w swoich krajach. Na rysunku 7 cały system certyfikacji według zasady Fair Trade.

Drugim, równie ważnym sposobem oznaczania wyrobów z tworzyw polimerowych jest stosowanie „inteligentnych opakowań” czyli tzw. indyktorów. Są to wskaźniki dające informację o stanie jakościowym produktu i warunkach

jego przechowywania. Do najbardziej znanych należą wskaźniki czasu i temperatury, wskaźniki świeżości oraz wskaźniki tlenu. Francuska firma CRYOLOG opracowała samoprzylepną etykietę TRACEO, która jest impregnatorem czasowo – temperaturowym określającym przydatność produktu do spożycia.

Bardzo ciekawym rozwiązaniem są również „świejące” butelki, wprowadzone na rynek światowy przez firmę Cognifex. W butelkach tworzywowych (ta metoda ma również zastosowanie do butelek szklanych) znajdują się źródła światła wykorzystujące promieniowanie elektroluminescencyjne lub lampy diodowe (rys. 8).



Rys. 8. „Świejące” butelki jako jedno z rozwiązań „inteligentnych” opakowań [34]

Fig. 8. „Glowing” bottle as one of the solutions „intelligent” packaging [34]

Tego typu butelki mogą być oświetlane różnym rodzajem odcieni kolorów a ich aktywacja może zachodzić w momencie otwierania butelki. Czas trwania efektu oświetlenia jest zależny od rodzaju koloru i jego odcienia, jednak badania wykazały, że w zaciemnionym lokalu butelka może „świecić” około 20 minut [34].

PODSUMOWANIE

W niektórych branżach identyfikacja i identyfikowalność są wymagane przez obowiązujące przepisy lub umowy. Na przykład, w przypadku produkcji zbiorników ciśnieniowych powszechnie prowadzi się zapisy dotyczące identyfikacji określonego materiału i śledzi się je na wszystkich etapach wytwarzania. Dzięki temu można wstecznie prześledzić pochodzenie produktu końcowego do certyfikatu materiału wejściowego włącznie [35].

W przypadku produkcji wyrobów z tworzyw polimerowych to opakowanie stanowi

integralną część produktu. Jest bardzo ważne: chroni zapakowany produkt przed warunkami zewnętrznymi, wpływa na jakość i bezpieczeństwo zdrowotne, ułatwia transport, przechowywanie i dozowanie produktu oraz wpływa na rozwój marketingu. Opakowania do przechowywania żywności są bardziej funkcjonalne i innowacyjne, w ich produkcji wykorzystuje się aktywne substancje oddziałujące na opakowany produkt, a także biodegradowalne surowce. Z uwagi na wzajemne oddziaływanie zapakowanych produktów z opakowaniami, jakość opakowań odgrywa kluczową rolę dla zachowania bezpieczeństwa produktu oraz zdrowia konsumenta.

LITERATURA

1. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 2000.
2. Koszkuł J., Suberlak O.: Podstawy fizykochemii i właściwości polimerów. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.

3. Hyla I.: Tworzywa sztuczne. WNT, Warszawa 2001.
4. Sikora R.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje właściwości i struktura. Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
5. Broniewski T.: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2000.
6. Koszkuł J.: Materiały niemetalowe, ćwiczenia laboratoryjne. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1995.
7. Identyfikacja tworzyw sztucznych. Materiały dydaktyczne ZUT [online]. [Dostęp: 30.01.10]. Dostępne w Internecie: <http://www.ztp.ps.pl/download/laborki/01.pdf>
8. Identyfikacja tworzyw sztucznych. Materiały dydaktyczne PW [online]. [Dostęp: 11.11.07]. Dostępne w Internecie: <http://kwnae.ee.pw.edu.pl/labmat/mat09.pdf>
9. Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych PG. Ćwiczenie nr 1B Rozpoznawanie tworzyw sztucznych [online]. [Dostęp: 02.12.08]. Dostępne w Internecie: http://www.pg.gda.pl/~kkrzyszt/cw1_matpom.pdf
10. Przygodzki W., Włochowicz A., Janowska G.: Palność polimerów i materiałów polimerowych. Wydawnictwo WNT, 2007, wydanie I.
11. Gruin I. Materiały polimerowe. Warszawa: PWN, 2003.
12. <http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/identyfikacja-tworzyw>
13. <http://home.agh.edu.pl/~jlaska/wyklady/polimery/Id.pdf>
14. PN-EN ISO 1043-1:2011 Tworzywa sztuczne – Symbole i skróty nazw – Część 1: Polimery podstawowe i ich cechy charakterystyczne.
15. <http://slideplayer.pl/slide/2995703/>
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Beilstein_test
17. Beilstein F.: (1872). „Ueber den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen”. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5 (2): 620–621. doi:10.1002/cber.18720050209.
18. Barbara M. Scholz-Böttcher, Müfit Bahadır, Henning Hopf (1992). „The Beilstein Test: An Unintentional Dioxin Source in Analytical and Research Laboratories”. *Angewandte Chemie International Edition in English* 31 (4): 443–444. doi:10.1002/anie.199204431
19. http://www.interklasa.pl/portal/dokumenty/mat_i_co/recycl.html
20. PN-EN ISO 9001:2009 – System zarządzania jakością, źródło: [http://www.udt.gov.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=276&Itemid=862] [dostęp: 14.08.2014].
21. [<http://www.normaiso9001.pl/punkt-7-5-3-identyfikacja-i-identyfikowalnosc/>]
22. <http://kodykreskowe.info/kody.php>
23. <http://kodykreskowe.info/kod-kreskowy-budowa.php>
24. <http://blog.eduweb.pl/kod-paskowy-budowa-i-przygotowanie-do-druku/>
25. <http://kodkreskowy.wordpress.com>
26. Angell I., Kietzmann, J. (2006). „RFID i koniec gotówką?” (PDF) .Communications of the ACM 49 (12):. 90–96 doi: 10,1145 / +1183236,1183237. Źródło 9 listopada 2.013.
27. <http://www.mhi.org/fundamentals/automatic-identification>
28. Piecyk L.: Nowe systemy identyfikacji opakowań uniemożliwiają fałszowanie produktów. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2007, nr 5, str. 46–48.
29. <http://www.simplyrfid.com/blog/tag/wawf>
30. <http://www.czernichow.edu.pl/Do%20pobrania/Materiały%20pomocnicze-matematyka-dzienne-B.%20Mrozicka/strona%20www/Wst%C4%99ga.html>
31. <http://domenasmaku.pl/era-plastiku/>
32. <http://www.fairtrade.net/>
33. http://fairtrade.org.pl/materiały/publ_26_jak_rozwijac_sh_w_polscepdf.pdf<http://zrzywka.pl>
34. Mroziński A.: Inteligentne opakowania produktów spożywczych. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2007, nr 4, str. 40–42.
35. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Dr hab. Błędzkiego A. K.: *Recykling materiałów polimerowych*. Wydawnictwo WNT, Warszawa 1997.

Publikację przyjęto do druku: 27.06.16