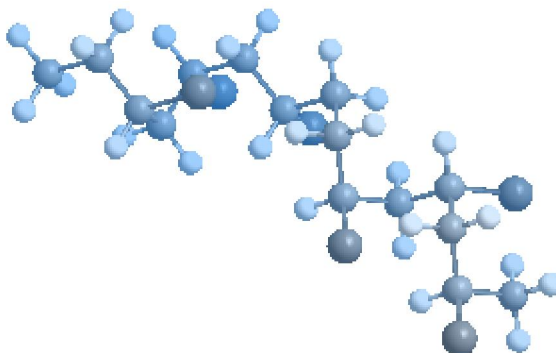




МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ
ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧУВАННЯ
ТА ТОРГІВЛІ

Кафедра загальної та харчової хімії



ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПЛАСТМАС

Опорні конспекти лекцій



Харків
2012

Обговорено і схвалено на засіданні кафедри загальної та харчової хімії, протокол № 14 від 03.05.2012 р.

Обговорено і схвалено на засіданні науково-методичної комісії товарознавчого факультету протокол № 4 від 13.05.2012 р.

Рецензенти:

канд. хім. наук, проф. Ю. О. Савгіра

канд. техн. наук, доц. Н. В. Федак

ВСТУП

Опорні конспекти лекцій складено у відповідності з робочою програмою дисципліни «Ідентифікація пластмас», яку створено на підставі індивідуальної розробки кафедри загальної та харчової хімії і галузевого стандарту вищої освіти України відповідно до вимог освітньо-професійної програми підготовки фахівців з напрямку 6.030510 «Товарознавство і торговельне підприємництво» за освітньо-кваліфікаційним рівнем «Бакалавр» денної форми навчання.

На теперішній час практично всі галузі господарства використовують пластмасові вироби. Хімічні товари, харчові продукти, медичні препарати, запасні частини та іншу сільськогосподарську і промислову продукцію не можна зберегти та доставити споживачу без упаковки, в тому числі, з полімерних матеріалів. Тому майбутнім спеціалістам необхідні знання про будову і властивості, методи дослідження хімічних полімерів, а також про можливості й екологічні аспекти їх застосування для створення широкої гами нових видів пластмас і композиційних матеріалів.

В опорних конспектах лекцій (8) розглянуто питання особливостей полімерної хімії. Головну увагу звернуто на ідентифікацію полімерів у складі матеріалів і виробів хімічними, фізичними і фізико-хімічними методами, на санітарно-хімічні дослідження полімерних матеріалів, охарактеризовано основні напрямки утилізації пластмасових відходів.

Опорні конспекти лекцій у дисципліни «Ідентифікації пластмас» будуть корисними майбутнім фахівцям, які матимуть справу з полімерними пакувальними матеріалами для харчових продуктів.

Лекція 1. СТРУКТУРА ПОЛІМЕРІВ

План

- 1.1 Конституція полімерів
- 1.2 Конфігурація полімерів
- 1.3 Конформації полімерів

Література: [1].

Ключові поняття і терміни: *макромолекула, «середня молекулярна маса», лінійні, розгалужені, просторові, регулярні і нерегулярні полімери.*

Визначення полімеру за IUPAC:

Речовина, що складається з молекул, які характеризуються багаторазовим повторенням одного або більше типів атомів (складових ланок), зв'язаних між собою в кількості, достатній для виявлення комплексу властивостей, який залишається практично незмінним при додаванні або вилученні однієї або кількох складових ланок.

Структура полімерів може бути описана в термінах хімічної будови молекул: 1) конституція; 2) конфігурація (первинна структура) полімерів; 3) конформація (вторинна структура) полімеру, наприклад, поява петельок, клубків, спіралей у його ланцюгах); 4) загальна просторова конформація (третинна структура, коли у взаємодію вступають фрагменти ланцюга полімеру з утворенням унікальної компактної структури, в якій довгі спіральні ділянки зникають і замість них з'являються короткі спіральні сегменти, що чергуються з ділянками, які мають будову хаотично згорнутого клубка).

1.1 КОНСТИТУЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Поняття про конституцію молекул (порядок сполучення атомів у молекулі) як визначальний фактор властивостей повною мірою входить у полімерний рівень організації матерії і, крім того, доповнюється такими категоріями, як ступінь полімеризації, розгалуженість, регулярність (рис. 1.1, табл. 1.1).

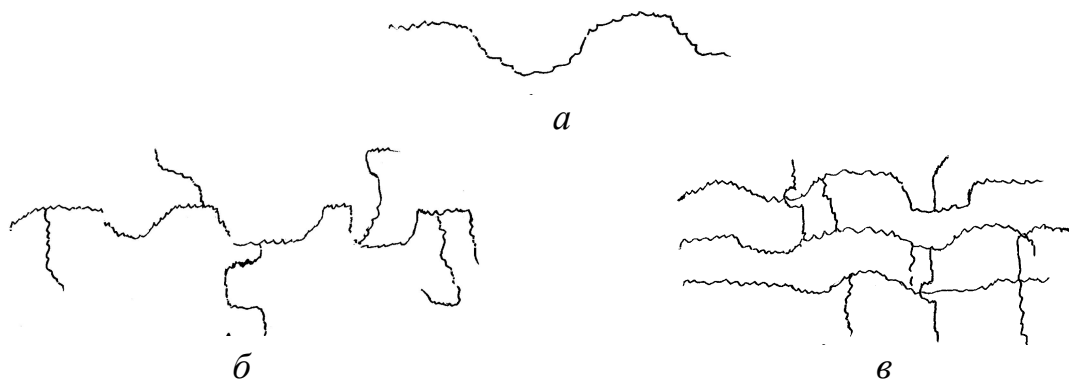


Рис. 1.1 – Схематичне зображення полімерів різних видів: а – лінійні; б – розгалужені; в – просторові (сітчасті)

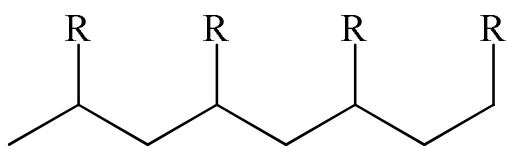
За винятком розчинів молекули в полімерах ніколи не бувають ізольованими і завжди перебувають у взаємодії з іншими молекулами. Навіть ретельно очищені полімери майже завжди є сумішшю речовин. Втрачає своє значення поняття «молекулярна маса», яке замінюють поняттям «середня молекулярна маса» або «середній ступінь полімеризації». В полімерах мають справу не з індивідуальними молекулами, а з їх ансамблями, для яких характерна ефективна міжмолекулярна взаємодія (сили Ван дер Ваальса, водневі зв'язки), яка є конкурентною ковалентним силам. Природа міжмолекулярних сил зумовлює: високу в'язкість розчинів полімерів, механічні властивості, розчинення з попереднім набуванням, здатність утворювати нитки тощо.

Таблиця 1.1

Залежність властивостей поліетилену від ступеня полімеризації і розгалуженості

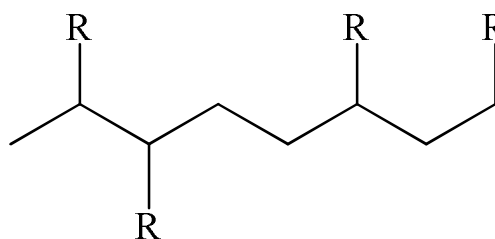
Показник	Поліетилен	
	високого тиску розгалужений	низького тиску нерозгалужений
Відносна молекулярна маса M_r	30 000 – 400 000	50 000 – 2 000 000
Температура плавлення $T_{пл.}$, °C	103 – 110	124 – 137
Число розгалужень на 100 атомів Карбону	20 – 50	3 – 15
Ступінь полімеризації n	1070 – 14 280	1 785 – 71 420

До поняття конституції полімерів входить як необхідна складова категорія регулярності. Залежно від характеру розміщення елементарних ланок у полімерному ланцюзі розрізняють регулярні і нерегулярні полімери. Типовим прикладом регулярного полімеру є фрагмент продукту полімеризації мономеру $H_2C=CH-R$, в макромолекулах якого всі етиленові ланки сполучені між собою в положенні 1,2 («голова до хвоста»: $-CH_2-CHR-CH_2-CH-R-$, 1). Регулярність такого полімеру виявляється і в тому, що кожен третій атом ланцюга з'єднаний з радикалом R. Якщо розташування елементарних ланок у макромолекулі має хаотичний характер (то «голова до хвоста», $-CH_2-CHR-CH_2-CHR-$, то «голова до голови», $-CH_2-CHR-RHC-CH_2-$), як це показано в структурі 2, то відстані між бічними або функціональними групами неоднакові на різних ділянках полімерного ланцюга. Такий полімер буде нерегулярним.



1

Регулярний полімер

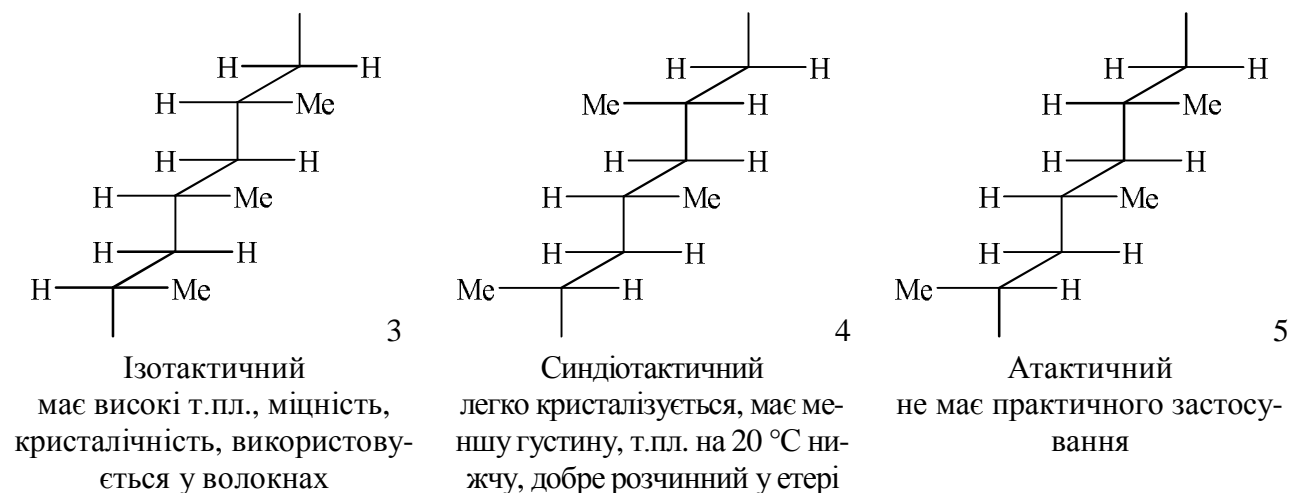


2

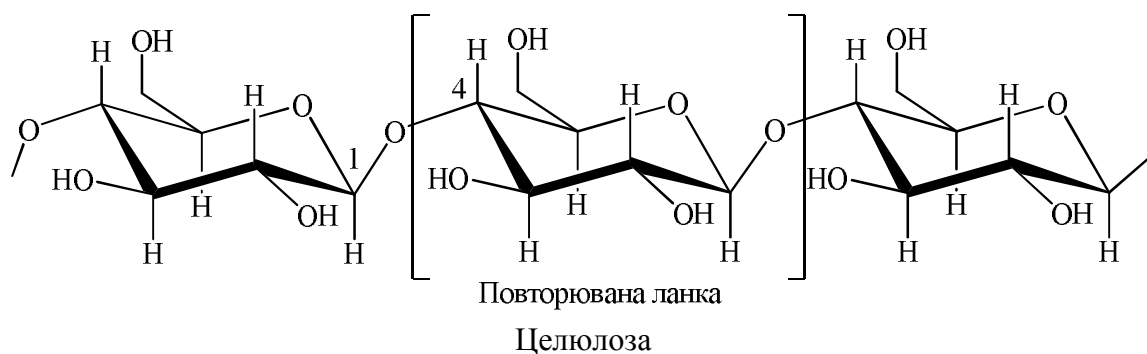
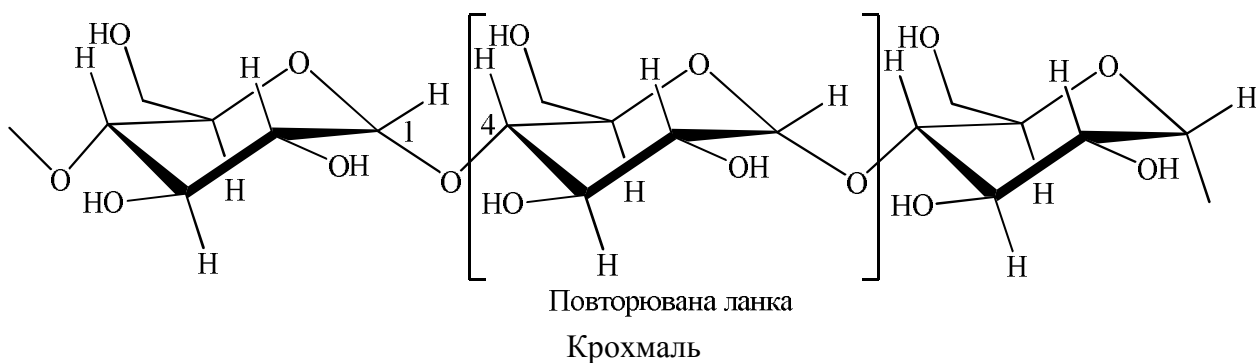
Нерегулярний полімер

1.2 КОНФІГУРАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

З поняттям конфігурації з'являється категорія тактичності полімеру (відносного порядку розташування хіральних центрів), яку слід розглядати як уточнення, розвиток та поглиблення категорії регулярності основного полімерного ланцюга. За числом хіральних центрів на кожній із структурних ланок розрізняють монотактичні, дитактичні й т.п. полімери.



У монотактичних полімерах, подібних до поліпропілену, всі хіральні центри можуть мати одну й ту саму конфігурацію. В цьому разі говорять про ізотактичний полімер (3). Якщо хіральні центри чергуються, то такий полімер розглядається як синдіотактичний (4). Ізотактичні та синдіотактичні полімери називають також стереорегулярними. Атактичні полімери хаотично побудовані – хіральні центри протилежної конфігурації розташовані хаотично в статистичному розподілі (5).



Стереоізомерія має суттєвий вплив на властивості ізомерних полісахаридів – крохмалю та целюлози (6, 7). Целюлоза є більш високо кристалічним полімером, ніж крохмаль, має вищу механічну міцність, низьку розчинність і меншу здатність до гідролізу. Саме тому целюлоза – основний структурний компонент рослинних тканин. Довгі прямі ланцюги полімеру зібрані в пучки чи волокна, причому всі макромолекули – однонапрямлені. Пучки макромолекул утворюють кристалоподібні нитки, міцність яких вища за міцність нитки високоякісної сталі такого самого діаметра. Крохмаль не має застосування як конструкційний матеріал, а його використання як елемента живлення рослин та тварин базується на здатності до гідролізу, зумовленому молекулярною структурою. Таким чином, різні властивості цих полімерів зумовлені тим, що повторювана ланка в структурі целюлози містить два залишки глюкози, тоді як у ланці крохмалю – лише один.

1.3 КОНФОРМАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

Здатність полімерів до зміни форми й лінійних розмірів у результаті теплового руху, обмеженого обертання навколо валентних зв'язків пов'язана зі змінами конформацій макромолекул при сталих конституції та конфігурації.

Поняття конформації доповнюється категоріями сегментів, клубків та спіралей як можливих форм реальних макромолекул.

Гнучкість ланцюгових макромолекул, зумовлена внутрішнім обертанням й обертальними коливаннями їх ланок, разом із великою молекулярною масою є тією характерною відмінністю полімерів, що визначає весь комплекс характеристик для цих сполук властивостей.

Макромолекула – це довгий ланцюг, який складається із сотень та тисяч мономерних субодиниць. Довжина відрізка ланцюга, при якому можливе «вільне» обертання, прийнято називати сегментом. Із підвищенням температури зростає інтенсивність теплового руху окремих ланок (сегментів), ослаблюються міжмолекулярні сили і, як наслідок, збільшується гнучкість – макромолекули згортаються, утворюючи клубки.

Трансформація лінійної макромолекули у формі клубка – не єдиний можливий спосіб перебудови структури полімеру. Залежно від конституції полімерного ланцюга він може набувати також і форми спіралі.

Отже, характерні ознаки полімерного рівня організації речовини такі:

- основні типи зв'язку в полімерах – ковалентний та міжмолекулярний;
- відсутність точного значення молекулярної маси;
- для характеристики конституції полімеру вводяться поняття ступеня полімеризації, розгалуженості та регулярності;
- поняття конфігурації доповнюється категорією тактичності полімеру;
- поняття конформації доповнюється категоріями сегментів, клубків та спіралей як можливих форм реальних макромолекул.

Питання для самоконтролю

1. Дати визначення високомолекулярних сполук (полімерів).
2. Класифікація полімерів за походженням, за типом мономерних ланок, за хімічним складом, за відношенням до нагрівання, за просторовою структурою макромолекул.
3. Наведіть приклади лінійних, розгалужених, просторових полімерів.
4. Охарактеризуйте властивості ізомерних полісахаридів – крохмалю і целюлози.
5. Назвіть характерні ознаки полімерного рівня організації речовини.

Лекція 2. СТАНОВЛЕННЯ УЯВЛЕНЬ ПРО ПОЛІМЕРИ

План

- 2.1 Будова полімерів
- 2.2 Методи синтезу полімерів
- 2.3 Класифікація і номенклатура полімерів
- 2.4 Молекулярна маса і ступінь полімеризації полімерів

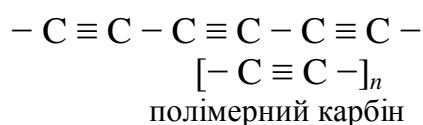
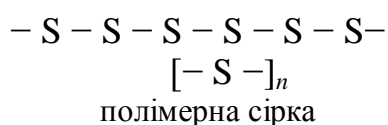
Література: [1]

Ключові поняття і терміни: *гомоланцюгові і гетероланцюгові полімери, полімеризація, ступінь полімеризації, поліконденсація.*

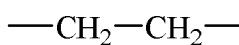
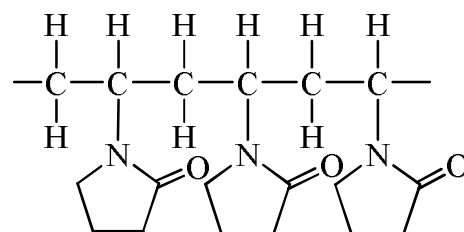
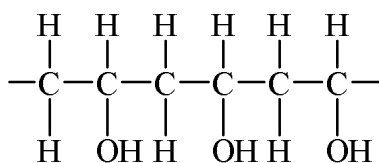
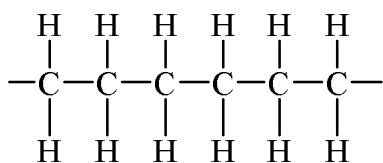
2.1 БУДОВА ПОЛІМЕРІВ

Полімер – це хімічна сполука, що складається з ланцюгів ковалентно зв'язаних атомів.

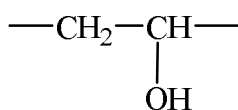
Гомоланцюгові неорганічні полімери:



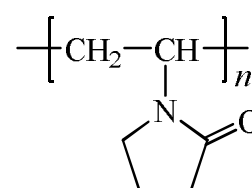
Органічні гомоланцюгові полімери:



поліетилен

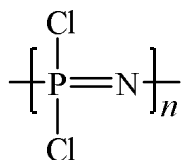
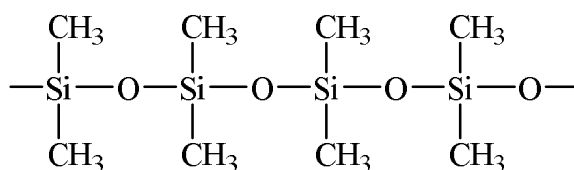
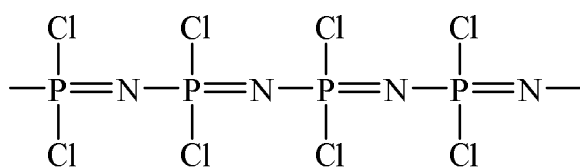


полівініловий спирт

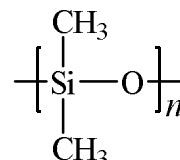


полівінілпіролідон

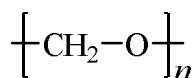
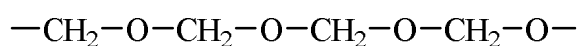
Елементоорганічні полімери:



полідихлорофосфазен



полідиметилсилоксан



поліформальдегід

Молекулярна маса елементарної ланки — m ; ступінь полімеризації — n .

Молекулярна маса полімеру (M) дорівнює ступеню полімеризації (n), помноженому на молекулярну масу елементарної ланки (m), тобто

$$M = m \cdot n.$$

Типи макромолекул полімерів:



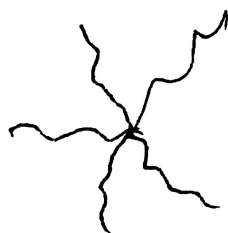
гребенеподібна



циклоланцюгова



макроциклічна



радіальна (зіркоподібна)

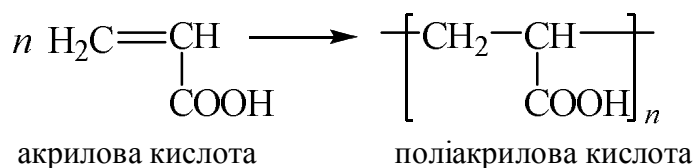
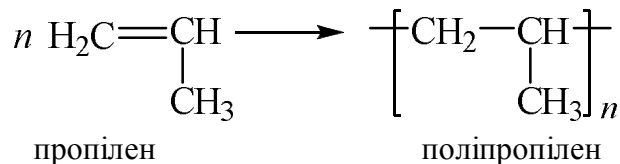
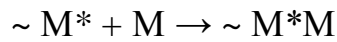


драбиноподібна

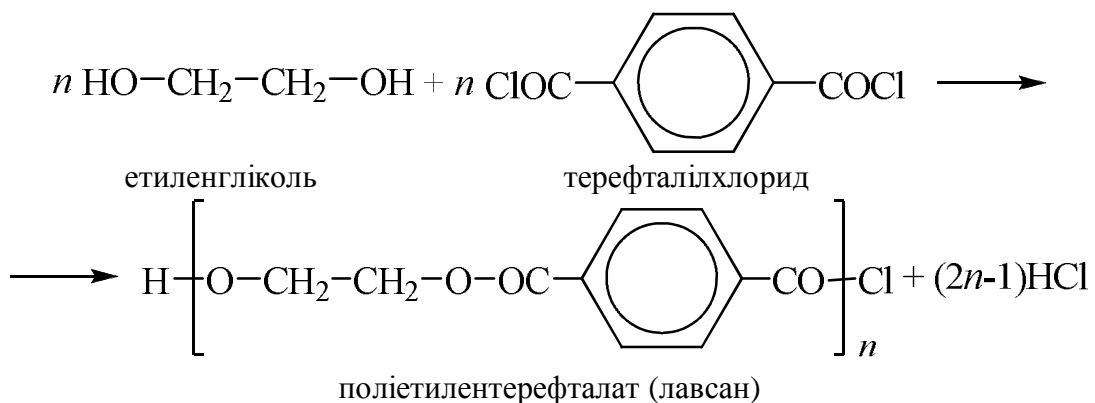
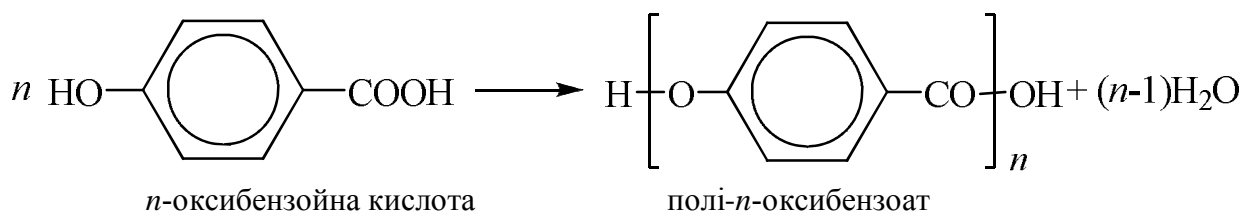
2.2 МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

Полімерна хімія вивчає переважно синтетичні полімери і ті, що одержують із мономерів. Існують два основні методи синтезу полімерів: полімеризація та поліконденсація.

Полімеризація: процес утворення полімеру шляхом послідовного приєднання молекул мономеру до активних центрів реакційної системи:



Поліконденсація: процес утворення полімеру при одночасній взаємодії всіх молекул реакційної системи: $[-M-]_n + [-M-]_m \rightarrow [-M-]_{n+m}$



2.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА ПОЛІМЕРІВ

У.Х. Карозерс: полімеризаційні полімери утворюються з мономерів без виділення побічних продуктів, коли хімічний склад елементарної ланки відповідає хімічному складу мономеру. Полікондесаційні полімери складаються з елементарних ланок, що не відповідають будові та хімічному складу мономеру.

В.В. Коршак: I ступінь – всі полімери поділяють на два великі класи: гомо- та гетероланцюгові;

II ступінь – два класи полімерів поділяють на підкласи залежно від елементів, що входять до головного ланцюга полімеру. Гомоланцюгові полімери містять невелику кількість підкласів: карболанцюгові – побудовані з атомів карбону, кремнійланцюгові – з атомів силіцію.

III ступінь – групи полімерів. Класифікаційна ознака груп – тип і характер хімічного зв'язку в головному ланцюзі полімеру.

На IV ступеню розподілу підгрупи враховують тільки замісники біля атомів головного ланцюга.

V рівень розподілу – вид. Це вже конкретна назва полімеру.

За правилами IUPAC – нової номенклатури полімерів, вибір єдиної правильної структури для назви полімеру базується на визначенні старшинства атомів, з яких складається елементарна ланка. Старшинство в періодичній системі зменшується зверху вниз у групах і справа наліво – в періодах: тобто «найстаршим» є Флуор і «наймолодшим» – Талій.

2.4 МОЛЕКУЛЯРНА МАСА ТА СТУПІНЬ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

Полімери можуть складатися з макромолекул або мати просторову будову, для якої поняття «макромолекула» втрачає сенс. Полімери просторової будови не можна розплавити чи розчинити в будь-якому розчиннику.

Однією з найважливіших характеристик полімерів є розмір їхніх макромолекул, який, за рекомендацією IUPAC, характеризують ступенем полімеризації – коефіцієнтом n у загальній формулі полімеру $[-CH_2-CHR-]_n$. У розрахункових формулах, однак, ступінь полімеризації найчастіше позначають літерою P . Способів безпосереднього знаходження P не існує, і ступінь полімеризації завжди розраховують через відносну молекулярну масу полімеру M , виміряну різними способами: $P = M/t$, де t – молекулярна маса елементарної ланки полімеру.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть фізичні стани полімерів.
2. Якими методами добувають полімери?
3. Назвіть три фізичні стани аморфних полімерів.
4. Які форми мають макромолекули?
5. Якими методами визначають молекулярну масу полімерів?

Лекція 3. ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

План

- 3.1 Окисна деструкція полімерів
- 3.2 Термічна деструкція полімерів
- 3.3 Вплив іонізуючих випромінювань на полімери
- 3.4 Механічна деструкція полімерів
- 3.5 Біологічна деструкція полімерів
- 3.6 Хімічна деструкція полімерів

Література: [1].

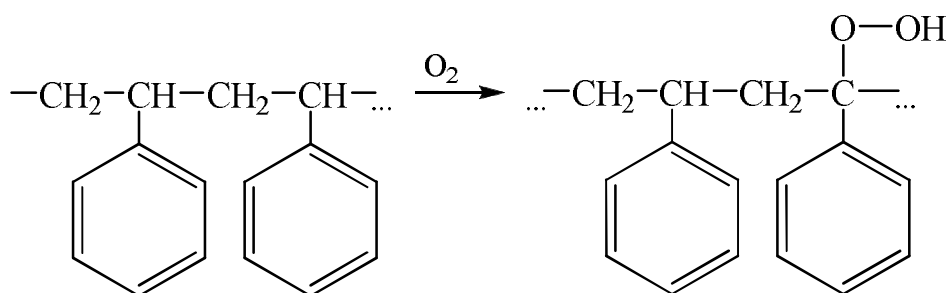
Ключові поняття і терміни: *кисень повітря, озон, дія гарячої води, кислот, лугів на полімери, в'язка течія полімерів, дія механічних навантажень на полімери.*

Деструкція полімерів – розрив макромолекул за довжиною ланцюга або відрив атомів чи груп від окремих ланок під впливом зовнішніх дій – кисню, повітря, УФ-опромінення, тепла, механічних напруг, іонізуючого випромінювання. Найбільш докладно вивчено деструкцію полімерів під впливом окисної, термічної, радіаційної і механічної дії.

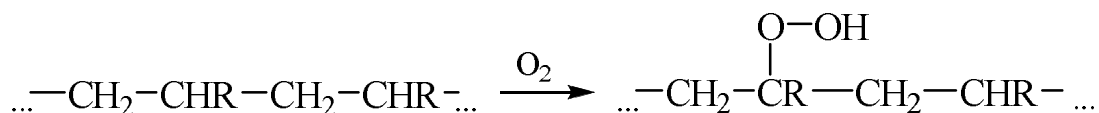
3.1 ОКИСНА ДЕКТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Окисна деструкція полімерів відбувається під впливом кисню повітря або озону. Приєднання кисню може призвести до утворення різних функціональних груп (гідроксильних, карбонільних, карбоксильних, пероксидних, гідропероксидних).

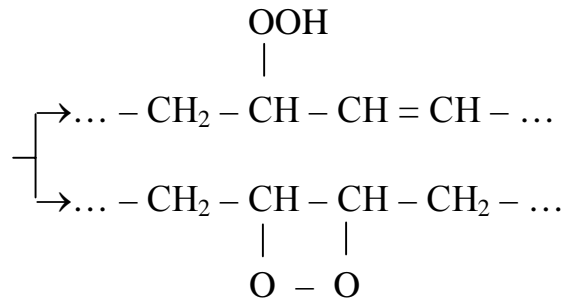
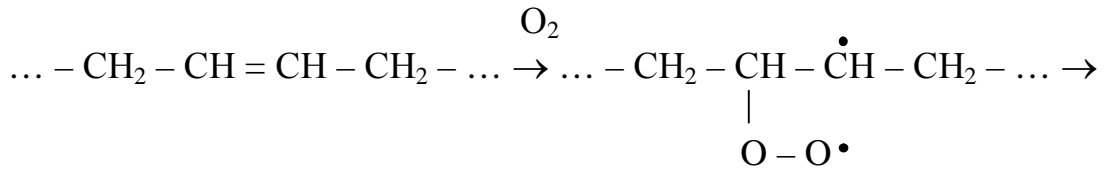
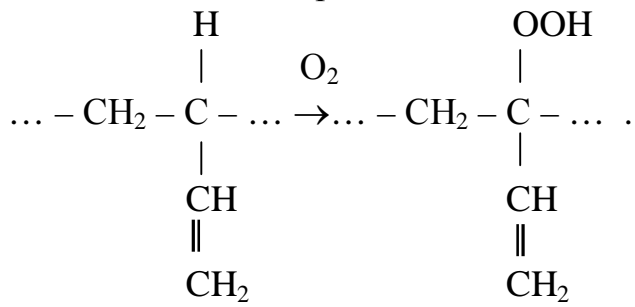
Насичений полімер:



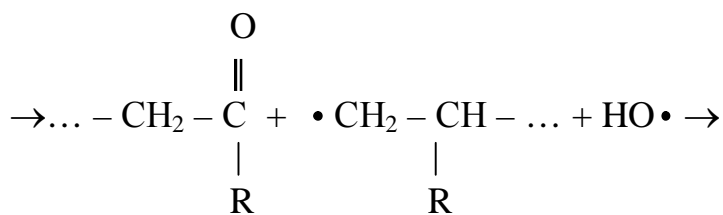
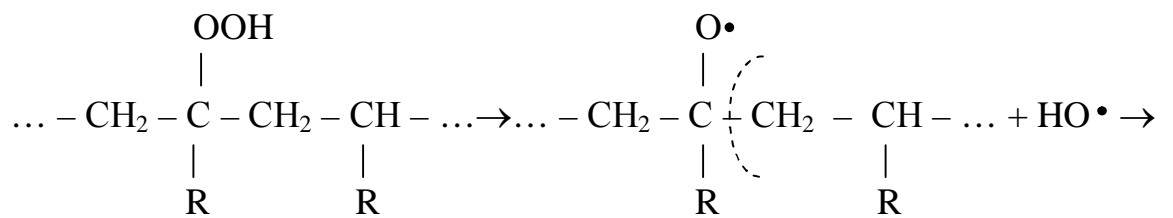
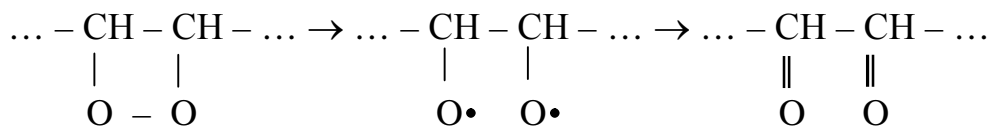
або у загальному вигляді:

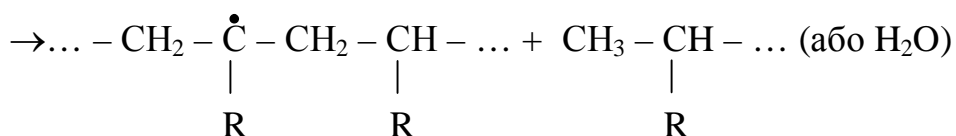
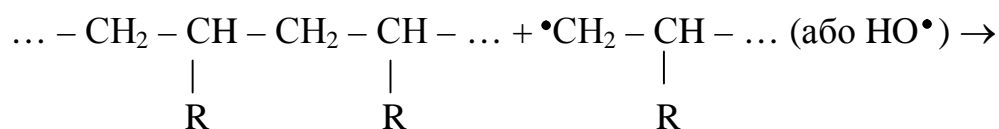


Ненасыченный полимер:

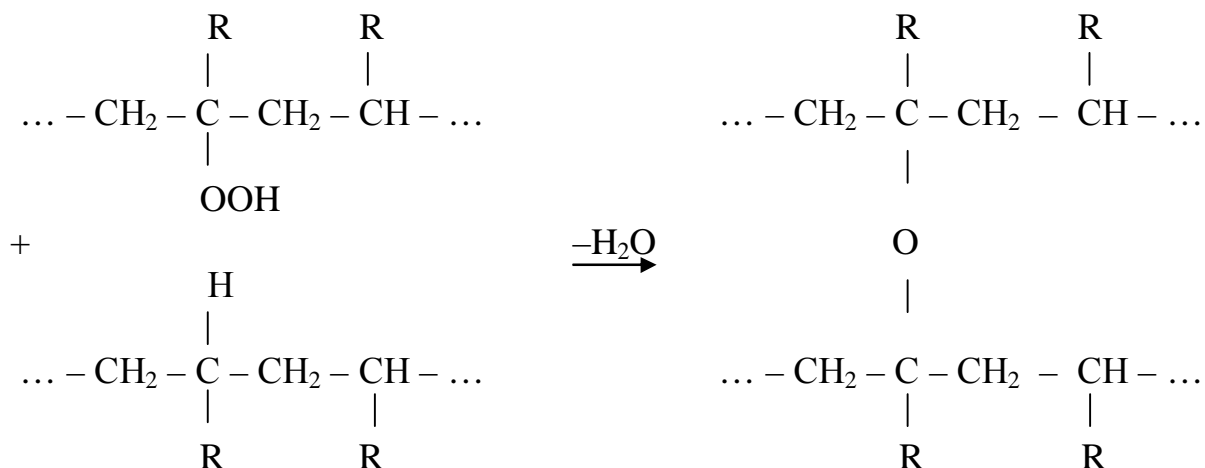


Подальший процес окиснення



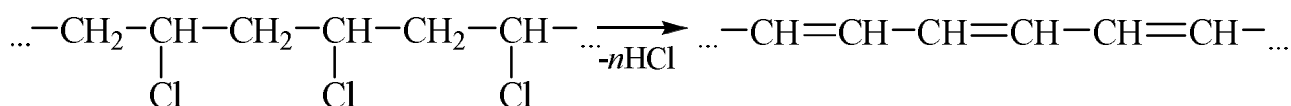


За малих концентрацій кисню в товщі полімеру переважає процес зшивання:

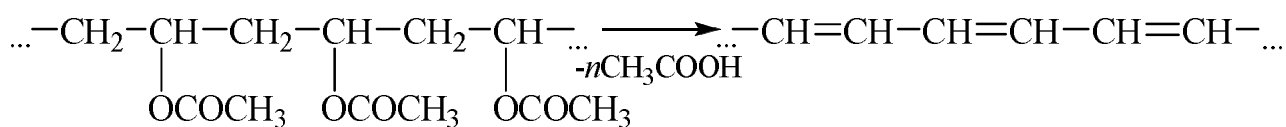


3.2 ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

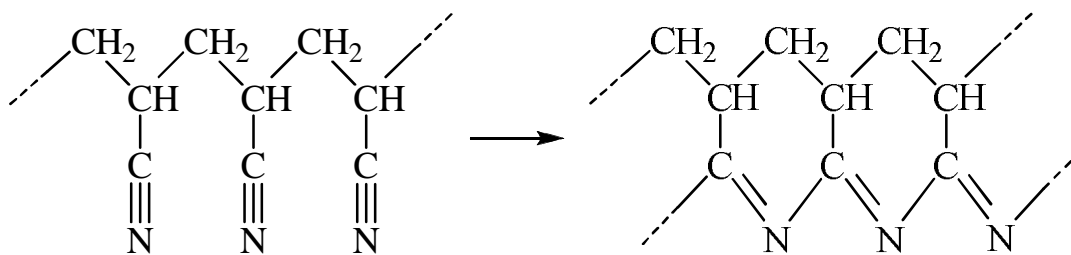
Термічна дія в більшості випадків спричинює зміну хімічного складу ланок полімеру і зміну кратності зв'язків, перегрупування атомів, появу нових функціональних груп, а також деполімеризацію (процес руйнування полімеру, який перебігає за законом ланцюгової реакції). Хімічні зміни супроводжуються утворенням низькомолекулярних газоподібних речовин і підвищенням процентного вмісту Карбону в полімері. Це призводить до виникнення подвійних (часто спряжених) зв'язків або ланок, що мають циклічну структуру.



полівінілхлорид

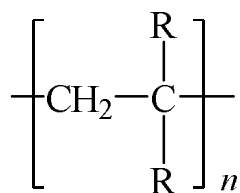


полівінілацетат



поліакрилонітрил

Термічна деструкція багатьох полімерів перебігає до утворення мономеру. Максимальний вихід мономеру спостерігається за деполімеризації полімерів, ланки яких містять четвертинний атом Карбону (табл. 3.1)



Таблиця 3.1

Продукти термічної деструкції деяких полімерів

Полімер	Структурна ланка	Продукти деструкції
1	2	3
Поліалкілметакрилати (за виключенням естерів третинних спиртів)	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	Мономер (вихід >90%)
Поліалкілакрилати	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-$	Мономер (вихід ~1%); великі відламки ланцюгів
Полі- α -метилстирол	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	Мономер (вихід >90%)
Полістирол	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Мономер (вихід ~65%), димер, тример, тетрамер

1	2	3
Полівініліденціанід	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Мономер (вихід > 90%)
Поліакрилонітрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Мономер (вихід ~1%), невелика кількість HCN
Поліметакрилонітрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Мономер (вихід до 85%)
Поліетилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Мономер (вихід <1%); великі відламки ланцюгів з одним подвійним зв'язком
Поліпропілен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Мономер (вихід <1%); великі відламки ланцюгів
Полізобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Мономер (вихід до 50%), димер, тример, тетрамер
Полібутадиєн	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Мономер (вихід 20-30%); великі відламки ланцюгів
Полівінілацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	Оцтова кислота (вихід >95%)
Полівінілхлорид	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Хлороводень (вихід >95%)

1	2	3
Полівініліденхлорид	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	Хлороводень (вихід >95%)
Поліетиленгліколь-терефталат	$ -\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- $	СО і СО ₂ , ацетальдегід, терефталева кислота
Поліетиленгліколь-карбонат (у присутності розчину лугу)	$ -\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})- $	Мономер у вигляді п'ятиланкового циклу

3.3 ВПЛИВ ІОНІЗУЮЧИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ НА ПОЛІМЕРИ

Радіаційна деструкція полімерів перебігає під впливом «випромінювань високої енергії» або «іонізуючих випромінювань» (рентгенівські промені, γ -випромінювання, електрони, протони, α -частки, нейтрони). На відміну від термічної деструкції під впливом радіаційного діяння не відбувається деполімеризація. Деструкція макромолекул супроводжується перегрупованням тільки тих атомів, які перебувають поблизу місця розриву в залежності від типу полімеру і тривалості опромінення, деструкція полімерів супроводжується виділенням різної кількості низькомолекулярних газоподібних речовин (водню, хлору, азоту, метану, СО і СО₂). Деструкція і зшивання макромолекул звичайно перебігають одночасно. Переважно деструкуючі за опромінення є такі полімери: поліметакрилові естери, поліметакрилова кислота, поліметакриламід, поліізобутилен, поліметакрилонітрил, полівініліденхлорид, політетрафторетилен, полі- α -метилстирол. Сітчасті полімери утворюються при опроміненні поліакрилових естерів, поліакрилової кислоти, поліакриламід, полівінілацетату, полістиролу, полібутадієну, поліефірів, поліамідів, полівінілхлориду, поліетилену, поліпропілену, полівінілового спирту, поліетиленоксиду.

Опромінення насичених і ненасичених полімерних вуглеводнів супроводжується виділенням водню. Полімерні вуглеводні, які складаються з ароматичних ланцюгів, особливо стійкі до радіаційних діянь. Наприклад, полістирол у 80-100 разів більш стабільний до опромінення, ніж полімери аліфатичного ряду.

3.4 МЕХАНІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Механічна деструкція полімерів перебігає під впливом механічних навантажень, значно перевищуючих межі міцності цих матеріалів. Механічна деструкція відрізняється від термічної і радіаційної складом продуктів розпаду: відсутні газоподібні продукти, мономері і низькомолекулярні відламки ланцюгів. В результаті механічної деструкції змінюються фізико-механічні властивості полімеру: зростає хладотекучість, знижуються твердість, міцність, температура текучості, звужується область високоеластичного стану. Процес механічної деструкції супроводжується в'язкою течією. Це обмежує можливість руйнування макромолекул на відламки, молекулярна маса яких лежить у межах 4000-15000.

Механічна деструкція полімерів має велике практичне значення і широко використовується в тих випадках, коли необхідно трохи зменшити молекулярну масу полімеру для підвищення його пластичності або коли необхідно модифікувати його властивості блоксополімеризацією.

3.5 БІОЛОГІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Цей вид руйнування полімерних матеріалів пов'язаний з дією на них мікроорганізмів і комах. Мікроорганізми погіршують зовнішній вигляд виробів, утворюючи плями різного кольору.

Більшість природних високомолекулярних сполук або їх похідних – джерело харчування для макроорганізмів. Навпаки, більшість синтетичних полімерних матеріалів не є харчовим середовищем для мікроорганізмів і в їх присутності розмноження останніх пригнічується. Але наявність у складі пластмас карбонвмісних наповнювачів, пластифікаторів, стабілізаторів, може привести до руйнування виробів, виготовлених навіть із достатньо стійких полімерів.

3.6 ХІМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Хімічна взаємодія полімерних матеріалів з такими чинниками навколишнього середовища як кисень, вода та ін. спричинює хімічну деструкцію полімерів.

Хімічні реакції макромолекулярних і органічних низькомолекулярних речовин підпорядковані однаковим закономірностям, але перебігають різно.

Гетероцепні полімери (поліаміди, тіокол, силосани, поліефіри та ін.) порівняно легко розкладаються під дією гарячої води, кислот, лугів. Карбоцепні полімери є більш стійкими до дії агресивних середовищ.

Молекулярна решітка полімеру належить до найменш міцних, а енергія розриву зв'язків атомів в органічних вуглеводневих сполуках значно менше, ніж в молекулах більшості неорганічних речовин. Цим і обумовлені невисока робоча температура (до 60° С), за якої можлива експлуатація пластмас, а також їх схильність до окисних процесів, які призводять до зміни як фізико-хімічних, так і технічних показників властивостей.

Питання для самоконтролю

1. Як відбувається окисна деструкція насичених і ненасичених полімерів?
2. Які зміни відбуваються в полімері під впливом теплових діянь?
3. Назвіть продукти термічної деструкції полімерів: поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду, полістиролу, поліетилентерефталату.
4. Як відбувається біологічна деструкція природних і синтетичних полімерних матеріалів?
5. Як розкладаються під дією гарячої води, кислот і лугів гетероцепні і карбоцепні полімери?
6. Як відбувається деструкція під дією іонізуючого випромінювання полімерних вуглеводнів?

Лекція 4. ПОПЕРЕДНІ ВИПРОБУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ

План

- 4.1 Якісне визначення розчинності полімерів
- 4.2 Ідентифікація полімерів за горючістю
- 4.3 Поведінка полімерів за сухої перегонки

Література: [4].

Ключові поняття і терміни: *розчинники, осаджувачі, горючість полімера, зола, суха перегонка полімерного зразка.*

4.1 ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Розчинники й осаджувачі та їх кількісне співвідношення наведено у табл. 4.1

Таблиця 4.1

Полімерна сполука	Розчинник	Осаджувач	Співвідношення розчинник:осаджувач
1	2	3	4
Пентапласт	Циклогексан	Суміш етанолу з гексаном (1:1)	1:5
Полібутилметакрилат	Ацетон	Метанол	1:6
Полівінілацетат	Метанол, етанол	Вода, діетиловий етер	1:6
Полівінілбутираль	Етанол	Вода, діетиловий етер	1:10
Полівініловий спирт	Вода, диметилформамід	Метанол, етанол	1:5

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4
Полівінілхлорид	Дихлоретан, тетрагідрофуран	Метанол, етанол	1:5
Поліізобутилен	Бензол	Метанол, етанол	1:6
Полі метилметакрилат	Бензол, дихлоретан	Метанол, етанол, бензин	1:10...15
Полістирол	Бензол, дихлоретан	Метанол, етанол	1:5...6
Естери целюлози	Ацетон, метиленхлорид, суміш метиленхлориду з метанолом (9:1)	Вода, діетиловий етер	1:5...6
Сополімер вінілхлориду з вінілацетатом	Дихлоретан, тетрагідрофуран, ацетон	Метанол, етанол	1:6...10

4.2 ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ ЗА ГОРЮЧІСТЮ

(Пожаровзривоопасность веществ и материалов.

ГОСТ 12.1.044-84*(СТ СЭВ 4831-84))

Таблиця 4.2

Полімер	Горючість	Особливості горіння	Запах	Колір золи
1	2	3	4	5
Поліетилен (ПЕ)	Добра	Плавиться, горить, утворюючи краплі	Характерний для парафіну	Чорний
Поліпропілен (ПП)	Добра	Плавиться, горить, краплі майже не утворює	Також	Чорний
Полівінілхлорид (ПВХ)	Погана	Колір полум'я, характерний для хлорвмісних речовин, з горінням полімеру утворюється чорний дим, гасне з видаленням вогню	Специфічний, різкий	Чорний
Полівініловий спирт (ПВС)	Добра	Сильно горить зі спалахом, плавиться	Шерсті	Ясно-попелистий
Полістирол (ПС)	Добра	Горить з утворенням чорного диму, сильно сідає з наближенням вогню	Характерний для мономеру	Чорний
Полівініліденхлорид (ПВДХ)	Середня	Сідає з наближенням вогню, горить зеленуватим полум'ям	Специфічний, різкий	Чорний
Полікарбонат (ПК)	Середня	Горить з виділенням чорного диму	Відсутній	Чорний

1	2	3	4	5
Поліамід (ПА)	Середня	Горить блакитним полум'ям, гасне з видаленням вогню, плавиться	Специфічний	Ясно-жовтий
Фторопласт (ФТП)	Погана	Горить погано	Відсутній	Попіл не утворюється
Поліетилентерефталат (ПЕТФ)	Середня	Горить з утворенням кіптю, плавиться, сідає	Специфічний	Чорний
Целофан (Ц)	Добра	Горить добре, подібно паперу	Паперу	Залишається небагато попелу
Ацетилцелюлоза (АЦ)	Середня	Повільно горить з утворенням чорного диму, плавиться, гасне з видаленням вогню	Оцтової кислоти	Чорний
Гідрохлорид каучуку (ГК)	Погана	Дуже погано горить, сідає з видаленням вогню	Гуми	Чорний

4.3 ПОВЕДІНКА ПОЛІМЕРНИХ СПОЛУК ЗА СУХОЇ ПЕРЕГОНКИ

Таблиця 4.3

Ставлення до сухої перегонки	Передбачувана речовина
1	2
Плавиться, виділяється мономер, на стінках пробірки конденсується рідина	Поліметилметакрилат, поліметилстирол, полістирол, сополімери стиролу, поліізобутилен
Розкладається з виділенням тільки газоподібного мономеру	Політетрафторетилен, політрифторхлоретилен
Сублімує, осаджуючись на холодних частинах пробірки у вигляді білих кристалів	Поліаміди, поліефіри на основі фталевої або адипінової кислот
Розкладається з виділенням жирних кислот	Полівінілформіат, полівінілпропіонат, полівінілбутират, полівінілстеарат, сополімери вінілацетату з вінілпропіонатом або вінілбутиратом і сополімер вінілпропіонату з вінілбутиратом, складні ефіри целюлози
Розкладається з виділенням альдегідів	Полівінілацеталі
Розкладається з виділенням диму, який показує кислу реакцію з конго червоним папером і позитивну реакцію на хлор з AgNO_3	Полімери і сополімери на основі вінілхлориду, полімери і сополімери на основі вініліденхлориду, хлорований каучук, поліхлоропрен
Розкладається; запах горілого паперу	Целюлоза, целофан
Розкладається з виділенням оксидів нітрогену, вибухає	Нітроцелюлоза

1	2
Розкладається; запах згірклого масла або сиру	Ацетобутиратцелюлоза
Розкладається з виділенням диму, запах фенолу	Феноло-формальдегідні і феноло-фурфурольні смоли, полікарбонати, модифікована фенолоформальдегідна смола
Розкладається з виділенням сірководню	Алкілполісульфіди

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте розчинники й осаджувачі для полімерних сполук.
2. Як проводиться ідентифікація полімерів за горючістю?
3. Поведінка полімерних матеріалів за сухої перегонки.

Лекція 5. ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПОЛІМЕРІВ

План

- 5.1 Якісний хімічний аналіз полімерів
- 5.2 Інфрачервоні спектри полімерів
- 5.3 Полярографічний аналіз та його переваги при ідентифікації полімерів
- 5.4 Маркування полімерних матеріалів

Література: [2].

Ключові поняття і терміни: *характерні якісні реакції, інфрачервоні спектри, якісний полярографічний аналіз полімерів, маркування полімерів, кільце Мебіуса.*

5.1 ЯКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ

Для одержання більш повної характеристики досліджуваної полімерної сполуки необхідно крім попередніх досліджень запровадити якісний аналіз на присутність у досліджуваному зразку таких елементів, як Хлор, Фтор, Нітроген, Сульфур, Фосфор та ін.

Указані елементи після деструкції полімеру дають характерні якісні реакції, що дозволяють виявити їх присутність у продуктах розкладу полімерного зразка.

Реакції та Хлор і Бром

1. Реакція Бейльштейна. Невелику кількість аналізованого полімеру сплавляють у вушку ретельно прожареного мідного дроту. За наявності галогену полум'я забарвлюється на зелений колір, який обумовлений утворенням леткого купрум галогеніду.

2. Невеликий шматочок аналізованого полімеру поміщують у пробірку з кристаликом AgNO_3 , додають 1...2 мл концентрованої HNO_3 і 1 краплю конц. H_2SO_4 . Суміш нагрівають до кипіння. Після розкладання полімерного зразка вміст пробірки розбавляють дистильованою водою.

У присутності Галогенів утворюється осад срібних солей, які відрізняються одна від одної різною розчинністю в аміаку: AgCl – повністю розчинюється в аміаку з утворенням комплексної сполуки і знову висаджується від додавання HNO_3 , AgBr – не розчинюється в аміаку.

Реакції на Флуор

1. Розчин продукту термічної деструкції полімеру (4 мл) підкиснюють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння, охолоджують і додають 2-5 крапель насиченого розчину CaCl_2 ; за наявності Флуору через декілька годин утворюється драглистий осад CaF_2 .

2. Близько 2 мл розчину піролізату полімеру підкиснюють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння і охолоджують. Одну краплю цього розчину переносять на смужку реактивного цирконієво-алізаринового паперу. Утворення жовтої плями на червоному папері свідчить про присутність флуоровмісної сполуки.

Реакції на Сульфур

За умов сплавлення полімерної сполуки, яка містить Сульфур, із металічним натрієм (калієм) Сульфур переходить у Na_2S (K_2S). У профільтованому водному розчині Сульфур виявляють наступними реакціями:

1. Після додавання кількох крапель розчину плюмбум ацетату за присутності Сульфуру утворюється осад плюмбум(II) сульфід PbS .

2. При додаванні кількох крапель свіжоприготовленого розчину нітропруссиду натрію за присутності Сульфуру утворюється швидко зникаюче червоно-фіолетове забарвлення.

Реакції на Фосфор

Для виявлення Фосфору здійснюють термічну деструкцію зразка полімерної сполуки.

1. Добутий прозорий розчин підкиснюють ~20 мл HNO_3 , $\rho = 1,40$, додають 30 мл 34% водного розчину NH_4NO_3 , нагрівають до кипіння. Одночасно в іншому стакані нагрівають до кипіння 120 мл 3% водного розчину молібденово-кислого амонію, цей розчин тонким струменем вливають при постійному збовтуванні в стакан із аналізованим розчином. Утворення жовтого осаду свідчить про наявність Фосфору:



2. Хлорид магнію осаджує в присутності NH_4Cl і NH_4OH білий кристалічний осад магній-амоній офтофосфату:

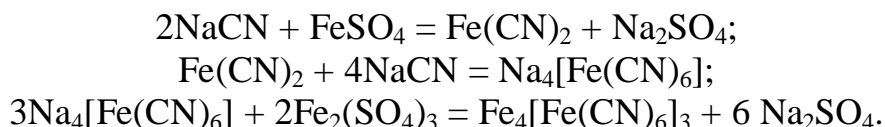


Досліджують лужний розчин піролізату полімеру

Реакції на Нітроген

Нітрогеновмісні полімерні сполуки ідентифікують за відношенням до сухої перегонки, за розчинністю, за вмістом Нітрогену, а також за допомогою специфічних реакцій.

В сухій пробірці сплавають у відкритому полум'ї однакові кількості (~0,1 г) досліджуваного полімеру і металічного натрію (калію) до отримання однорідного сплаву. Відбувається розкладання полімеру і утворення NaCN (KCN), який легко виявити внаслідок утворення берлінської блакиті. Реакції перебігають за наступними рівняннями:



5.2 ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ПОЛІМЕРІВ

Аналіз хімічної будови полімерів пов'язаний з великими труднощами. Це пояснюється тим, що полімери полідисперсні і не належать до хімічно індивідуальних речовин, а також тим, що в їх макромолекулах завжди міститься якась кількість ланок відмінного складу.

Спектроскопічне дослідження дозволяє виявити належність досліджуваної речовини до визначеної групи полімерів.

Спектроскопічні дослідження полімерів розпочаті порівняно недавно і навіть для полімерів найпростішої структури достатні дані для повної розшифровки їх спектрів поки відсутні. Читання спектрів утруднене ще й тому, що в переважній більшості випадків неможливо добути полімер у вигляді монокристалу, придатного для аналізу, наявністю в полімері аморфної фази поряд із кристалічною, неоднаковою довжиною макромолекул, а також різними дефектами (бічні відгалуження, ланки аномальної будови). Але частоти коливань функціональних груп і кратних зв'язків мало залежить від розміру молекули і характерні для них лінії в спектрах полімерів залишаються такими ж, як і в спектрах низькомолекулярних речовин.

При ультрафіолетовому опроміненні полімерних сполук у ряді випадків з'являється світіння, характерне для ланок визначеної структури.

Полібутадиєн –	яскраво-фіолетове
Поліхлоропрен –	слабке ясно-блакитне
Полівінілхлорид –	матове синьо-зелене
Полівініловий спирт –	біле
Поліакрилова кислота –	інтенсивне синє з рожевим переливанням
Поліакрилонітрил –	інтенсивне світло-жовте
Поліметилакрил –	біло-блакитне

Полівінілметиловий естер –	слабко-жовте
Полівінілацетат –	яскраво-блакитне
Полістирол –	яскраво-синьо-фіолетове
Поліметилефеноли – (феноло-формальдегідні полімери)	дуже яскраве фіолетово-блакитне
Полікарбаміди – (сечовино-формальдегідні полімери)	блакитнувато-біле

Ультрафіолетове опромінення не дає однозначних результатів аналізу, бо характер світіння досліджуваного полімеру може трохи змінюватись в залежності від методу підготовки зразка, його форми, ступеня очищення полімеру тощо.

Більш однозначним способом ідентифікації багатьох полімерів є їх піроліз із наступним аналізом виділених низькомолекулярних продуктів полярографічним або спектроскопічним методом.

Інфрачервоним (ІЧ) випромінюванням називають електромагнітні коливання з довжиною хвиль від 0,75 до 200 мкм ($1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$), область яких розташована між видимою частиною спектра і мікрохвильовим діапазоном радіочастот.

Звичайно розрізняють ближню (0,75 – 2,5 мкм), середню (2,5-25 мкм) і далеку (більше 25 мкм) ІЧ-області спектра, розташування яких у діапазоні електромагнітних хвиль показано нижче:

	Ультрафіолетове випромінювання		Видиме випромінювання			Інфрачервоне випромінювання		
			ближня область	середня область	далека область			
Довжина хвилі, мкм	0,2	0,4	0,75	2,5	25	200		
Хвильове Число, см^{-1}	50000	25000	13333	4000	400	50		

Випромінювання характеризується довжиною хвилі λ , або хвильовим числом ν , рівним числу довжин хвиль, які укладаються в 1 см – λ вимірюють у мкм, ν – у см^{-1} . Довжина хвилі пов'язана з хвильовим числом наступним співвідношенням $\nu = 10^4/\lambda$.

Джерелом ІЧ-випромінювання є будь-яке нагріте тіло, але енергія, яку воно віддає в кожному спектральному діапазоні, залежить від характеристик випромінювача. Стандартним джерелом слугує так зване абсолютно чорне тіло. В дослідних і промислових аналітичних приладах використовують ІЧ-джерела випромінювання: вольфрамкові лампи розжарювання, керамічні стрижні, ніхромові випромінювачі тощо.

Проходячи крізь речовину, ІЧ-випромінювання послаблюється. Практично немає речовини, яка б однаково послабляла випромінювання в усьому ІЧ-діапазоні. Деякі довжини хвиль ослаблюються особливо сильно, утворюючи смуги поглинання. Сукупність усіх смуг поглинання складає спектр поглинання (абсорбційний спектр) речовини. Спектр поглинання дуже тісно пов'язаний із молекулярною будовою речовини й є її дуже тонкою і однозначною характеристикою.

Молекула речовини може перебувати тільки у визначених енергетичних станах, на визначених енергетичних рівнях. Кожному рівню відповідає своя загальна енергія молекули. Поглинання випромінювання молекулою означає її перехід з одного рівня на другий, тому поглинають тільки ті кванти випромінювання, енергія яких точно дорівнює різниці енергій будь-яких двох рівнів. Із усього спектра падаючого випромінювання молекула поглинає тільки ті довжини хвиль, які можуть змінити її енергетичний стан.

Енергія, отримана молекулою, може бути витрачена на зміну або електронного стану атомів, які входять в її склад, або коливальної й обертальної енергії молекули.

Колівальна енергія обумовлена коливаннями атомів, які складають молекулу, а обертальна залежить від кутової швидкості обертання і моментів інерції молекули. ІЧ-випромінювання надає молекулі енергію, достатню для переходів між обертальними і коливальними рівнями, спричинюючи вибіркове поглинання відповідних довжин хвиль, тобто інфрачервоний коливально-обертальний спектр поглинання. У більшості випадків для рідкого і твердого агрегатних станів речовини обертальна структура спектра не виявляється, і він є відбиттям коливальних енергетичних станів молекули.

Розрізняють два основні види коливань ядер у молекулах: валентні і деформаційні. Валентні коливання характеризуються тим, що атоми залишаються на осі валентного зв'язку, але відстань між ними періодично змінюється. Під терміном «деформаційні коливання» мають на увазі усі коливання невалентного типу, тобто такі, за яких атоми відходять від осі валентного зв'язку. В зв'язку з тим, що енергія деформаційних коливань значно менше енергії валентних коливань, деформаційні коливання спостерігаються при більших довжинах хвиль, ніж валентні. Як валентні, так і деформаційні коливання можуть бути симетричними і асиметричними.

У багатоатомних молекулах крім валентних і деформаційних коливань відбуваються коливання цілої атомної угруповання, які називають скелетними. Всі види коливань супроводжуються поглинанням ІЧ-випромінювання тільки в тому випадку, якщо при цьому відбувається зміна дипольного моменту молекули (поляризація електронів). Такі коливання називають активними в ІЧ-спектрі поглинання, вони дають основні фундаментальні смуги. Але в спектрах часто спостерігаються смуги з частотою, кратною значенню основної смуги (обертонні частоти), а також із частотою, яка є сумою або різницею двох або більше основних частот (складені частоти).

Специфічність ІЧ-спектра полягає в тому, що поглинання випромінювання залежить не тільки від усієї молекули цілком, а й від наявності в ній визначених груп атомів і навіть окремих зв'язків між атомами.

У тих випадках, коли коливання якоїсь групи атомів слабо зв'язані з коливаннями решти молекули, їх частота визначається тільки будовою групи і характером зв'язку і мало залежить від навколишніх атомів і зв'язків. Тому в спектрах поглинання різних молекул, які містять такі групи атомів або зв'язки, будуть присутні одна або кілька однакових смуг, відповідних коливанням указаної групи атомів або зв'язку. Частоти таких смуг поглинання називають характеристичними.

Виявлення характеристичних частот дозволяє без будь-яких розрахунків визначити за спектром присутність у молекулі різних груп і зв'язків, тобто будову молекули. Таким чином, існування характеристичних частот є основою молекулярного спектрального аналізу. Виявленню характеристичних частот допомагають наступні правила: – частоту можна вважати характеристичною, якщо її значення набагато відрізняється від значень решти частот. Наприклад, для зв'язку С-Н в області 2900 см^{-1} найближчі деформаційні частоти груп НСН і ССН перебувають в області близько 1450 і 1200 см^{-1} , а частоти зв'язків С-С розташовані в області нижче 1200 см^{-1} ; – характеристичними можна вважати частоти, поєднані зі зміною відстані між двома атомами, які розрізняються за масою. Наприклад СН і ОН (3650 см^{-1} , $3400 - 3300\text{ см}^{-1}$).

Методом ІЧ-спектроскопії досліджують не тільки ряд пакувальних матеріалів (поліетилен, полістирол, полівінілхлорид, целофан тощо), але й полімерні і мономерні компоненти, які переходять із пакувального матеріалу в харчові продукти.

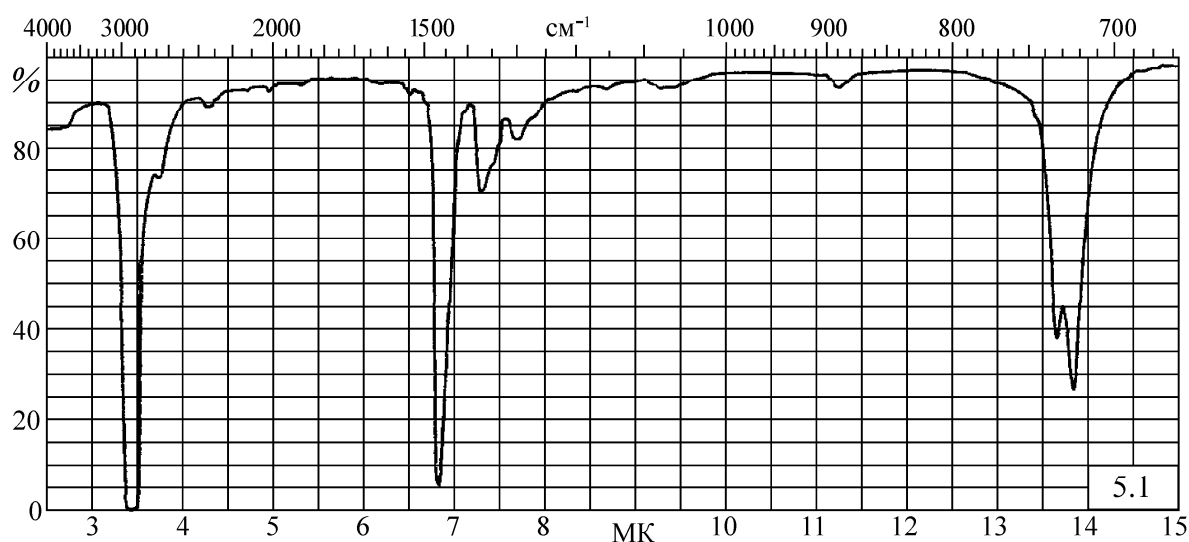


Рис. 5.1 – Поліетилен високого тиску. Плівку виготовлено гарячим пресуванням, товщина $0,025\text{ мм}$

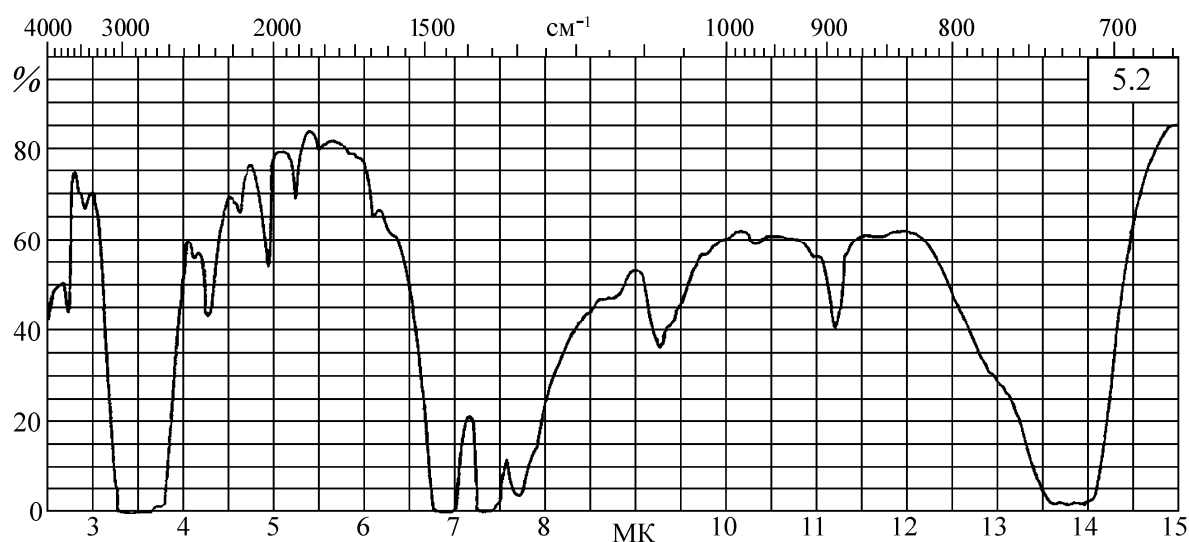


Рис. 5.2 – Поліетилен високого тиску. Плівку виготовлено гарячим пресуванням, товщина 0,5 мм

Спектри зразків усіх видів поліетиленів у вигляді тонкої плівки (0,025...0,5 мм) дуже схожі між собою (рис. 5.1, 5.2). Ланцюг із груп $-\text{CH}_2-$ дає інтенсивні смуги поглинання близько 3,4; 6,8; 7,4; 14 мкм. Ніякий інший полімер не має подібних характеристичних смуг поглинання.

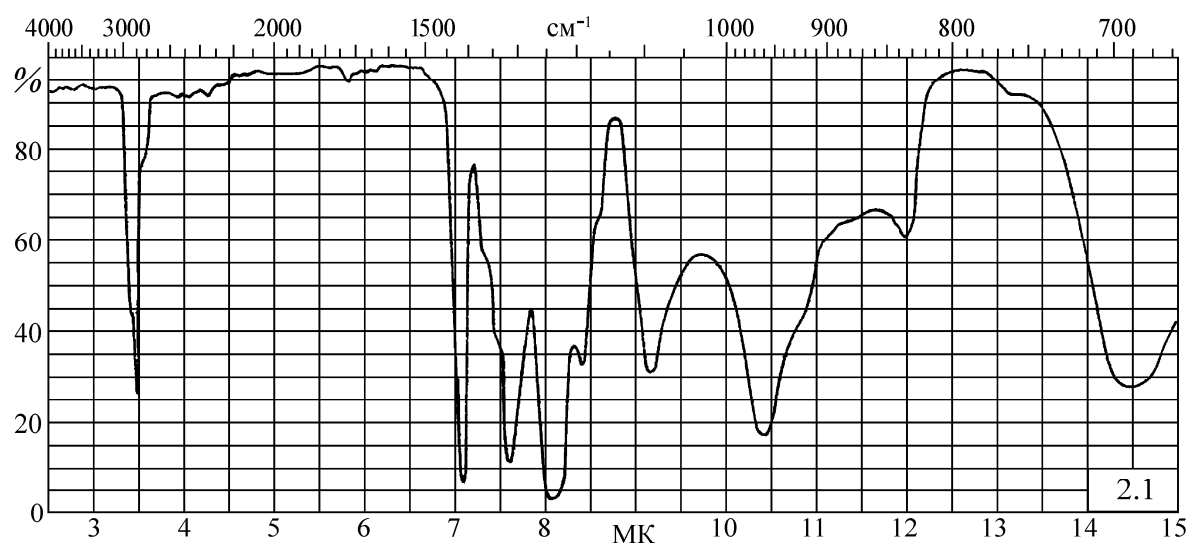


Рис. 5.3 – Полівінілхлорид. Плівка із розчину в дихлоретані

Спектр полівінілхлориду (рис. 5.3) має найбільш важливі наступні смуги поглинання:

Група	CH_2 і CH	CH_2	CH_2 і CHCl	C-C	CH_2	C-Cl
Положення смуги, мкм	3,4	7,0	7,5; 8,0	9,1	10,3	14,5

Крім достатньо широкої смуги поглинання біля 14,5 мкм, яка відповідає групі C-Cl, у спектрі полівінілхлориду немає ніяких доказів присутності хлору у молекулі. Це свідчить про необхідність якісного, а в деяких випадках – і кількісного елементарного аналізу перед вивченням спектру.

Звичайно полімери ароматичних полівуглеводнів добре розчинні, і з них можна виготовити тонкі плівки. ІЧ-спектри полістиролу мають монозаміщене бензольне ядро (рис. 5.4).

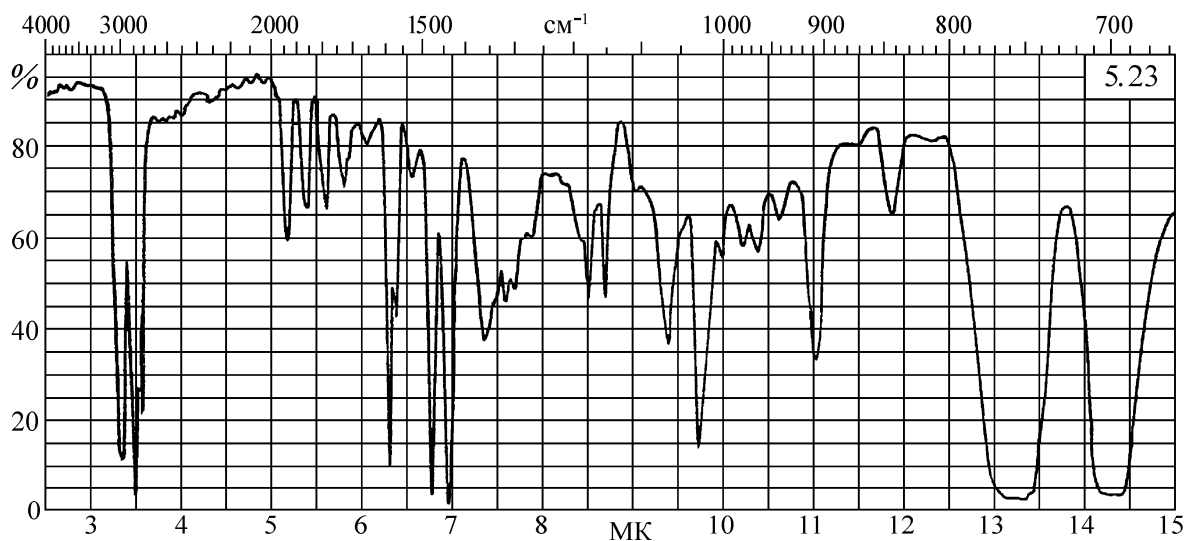


Рис. 5.4 – Полістирол. Плівка на пластині NaCl із розчину в дихлоретані

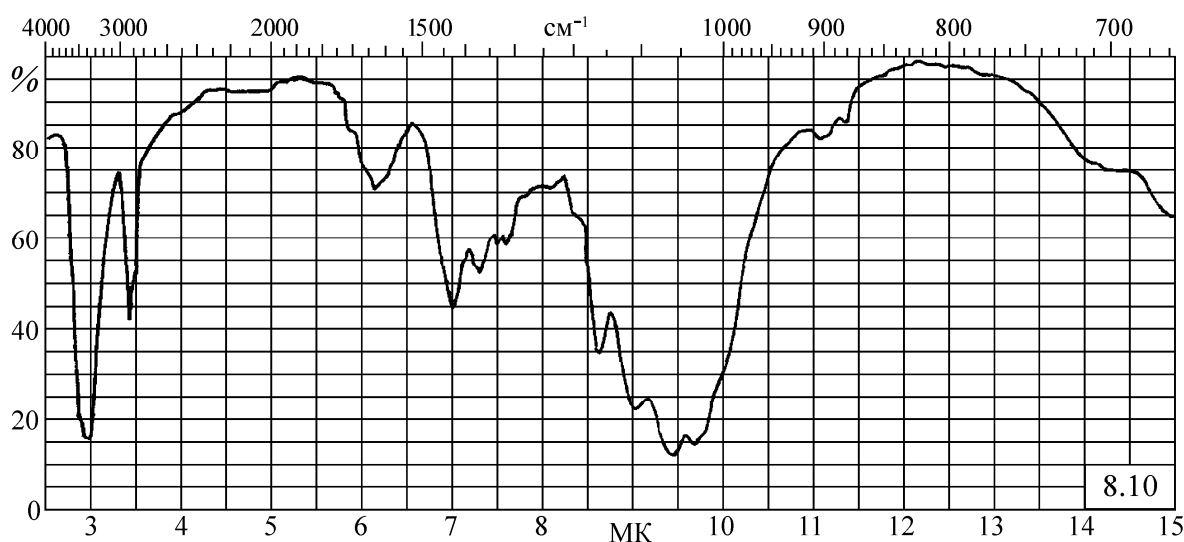


Рис. 5.5 – Натуральна целюлоза. Таблетка із KBr

Целюлоза містить прості ефірні спиртові групи, які поглинають біля 2,9 і між 9 і 10 мкм (рис. 5.5). Спектри целюлози різного виду (бавовна, деревне борошно, регенована целюлоза у вигляді прозорої плівки або волокна) мало розрізняються, причому різницю можна пояснити присутністю домішок (пластифікатори й поверхневі покриття), вона зникає, коли ці сторонні компоненти відсутні.

5.3 ПОЛЯРОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ЙОГО ПЕРЕВАГИ ПРИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

Класична полярографія, основи якої розроблені Я. Гейровським, ґрунтується на вивченні вольт-амперних кривих, отриманих при електролізі електроліта з присутніми в ньому речовинами, які відновлюються під дією електричного струму і називаються деполаризаторами []. Полярографічний метод аналізу дозволяє аналізувати як неорганічні, так і органічні сполуки і має ряд переваг:

- 1) універсальність методу, можливість одиночного якісного і кількісного аналізу суміші декількох речовин в одній пробі без їх розділення;
- 2) високу чутливість ($10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л), яка дозволяє аналізувати малі кількості проби з достатньою точністю – до 3% відн.;
- 3) швидкість проведення аналізу
- 4) об'єктивність отримання результатів і можливість автоматичної їх реєстрації;
- 5) добру відтворюваність результатів аналізу, обумовлену особливостями електролізу на ртутному крапельному електроді.

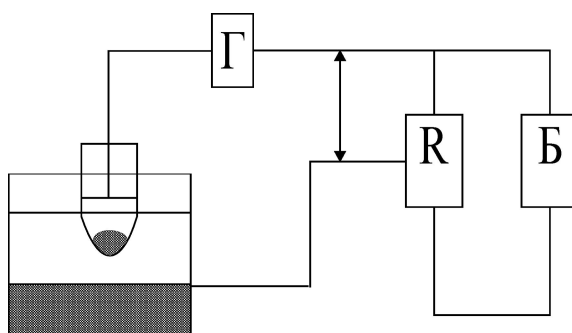


Рис. 5.6. Схема полярографічної установки (приладу)

Полярограф включає електрохімічну комірку, задаючий, вимірювальний і реєструючий блоки (рис. 5.6). Полярографічна комірка являє собою складний посуд об'ємом 1...20 мл (іноді конічної форми для зменшення об'єму посуду) з термостатуванням або без нього. Напруга 2...4 В від зовнішнього джерела Б (батареї) крізь дільник напруги R подається на ртутні електроди полярографічної комірки: катод – ртутний крапельний електрод і анод – шар ртуті на дні комірки. Струм, який проходить крізь комірку, вимірюється гальванометром Г, а величина напруги, яка подається на комірку, реєструється переміщенням повзуна на дільнику R від нуля до максимуму. Напруга E, яка подається на комірку крізь дільник, створює поляризацію електродів і витрачається на переборення омичного опору електроліту R_e в комірці:

$$E = \varphi_a + iR_e + \varphi_k, \quad (5.1)$$

де i – величина струму, що проходить крізь комірку, вимірювана гальванометром Г.

Якщо використовують ртутний анод із великою поверхнею, то при зміні напруги E щільність струму, який проходить крізь анод, практично не буде змінюватись і його потенціал φ_a залишається сталим. Опір електроліту в комірці можна знизити до нуля, застосовуючи достатньо концентрований розчин сильно дисоційованого нейтрального електроліту. Таким чином, потенціал ртутного крапельного електроду визначається величиною напруги, поданої на комірку.

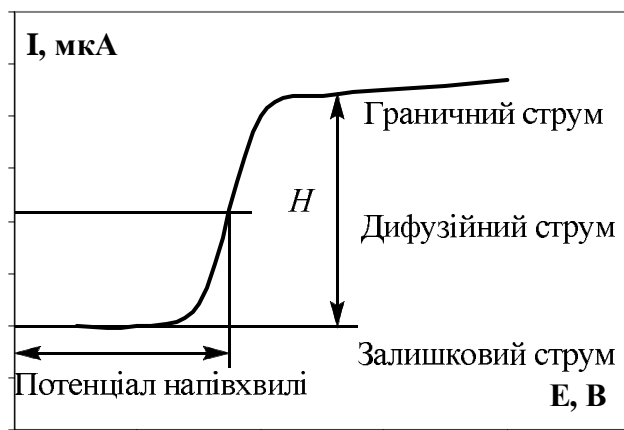


Рис. 5.7 – Полярографічна (вольт-амперна) хвиля (H – висота полярографічної хвилі)

Реєструється полярограма – крива залежності сили струму від потенціалу індикаторного електроду, отримана при електролізі досліджуваного розчину (рис. 5.7). На початку кривої, поки не досягнутий потенціал відновлення аналізованого йону, при збільшенні потенціалу практично не змінюється сила струму, що протікає крізь комірку. При досягненні визначених значень потенціалу індикаторного електроду спостерігаються стрибкоподібні зміни сили струму, які називаються полярографічними хвилями. Стрибок струму відповідає відновленню аналізованого йону на електроді. Але дуже швидко концентрація йонів у міжелектродному просторі різко зменшується, і подальший підхід йонів здійснюється за рахунок їх дифузії з маси розчину до поверхні електроду. Установлюється так званий граничний струм, зображений на полярограмі у вигляді прямої, паралельної осі потенціалів.

При дослідженні природи граничного струму було виявлено, що він складається з кількох складових: дифузійного, залишкового, ємнісного, міграційного.

Головним є дифузійний струм, спричинений дифузією йонів до поверхні індикаторного електроду. На основі законів дифузії доводиться лінійна залежність дифузійного струму від концентрації йонів у масі розчину. Більш точно ця залежність була доказана в працях Ільковича у вигляді рівняння, яке має його ім'я і складає основу полярографічного аналізу:

$$i_{\text{деф}} = 605nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}\tau^{\frac{1}{6}}C, \quad (5.2)$$

де n – число електронів, D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$; m – маса витікаючої ртуті за 1с, г; T – період падіння крапель, с; C – концентрація йона – деполаризатора, ммоль/л. Для виконання умов рівняння Ільковича концентрація досліджуваного йона повинна бути не більше 1 ммоль/л.

На практиці дуже часто використовують метод диференційної (похідної) полярографії. Диференційна крива будується в координатах $E-\Delta I / \Delta E$ і зображується у вигляді шпилью. Положення вершини шпилью і його висота характеризують відповідно природу і концентрацію електроактивної речовини. Метод диференційної полярографії має у порівнянні з прямою полярографією на порядок більшу розв'язувальну здатність. Якщо полярограма має вид залежності другої похідної струму від потенціалу електрода, вона має вигляд вузьких шпиль, і розв'язувальна здатність, а також чутливість ще вище.

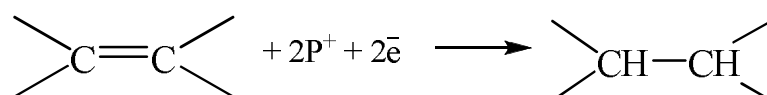
Можливість полярографічного методу аналізу органічних сполук суттєво поширилися завдяки використанню так званих посередніх методів. Ці методи ґрунтуються на проведенні попередньої реакції з утворення полярографічно активного продукту реакції, який може бути легко визначений у присутності надлишку реагенту безпосередньо у реакційній масі. Наприклад, для кількісного визначення бензолу в повітрі його поглинають нітруючою сумішшю, в якій він зразу перетворюється в полярографічно активний нітробензол.

За допомогою полярографічних кривих одночасно проводять якісний і кількісний аналіз речовин.

Якісний аналіз ґрунтується на визначенні величини потенціалу, відповідного середині полярографічної хвилі (потенціал півхвилі), яка залежить тільки від природи речовини і не залежить від її концентрації. Потенціал півхвилі вимірюють відносно якого-небудь стандартного електрода і за довідником визначають аналізовану речовину.

Кількісний аналіз ґрунтується на використанні рівняння Ільковича: для якого-небудь визначеного деполаризатора і капіляру зі сталими значеннями m і T усі коефіцієнти рівняння стали і $I=KC$, тобто дифузний струм прямо пропорційний концентрації, і залежність I від C повинна виявлятися прямою лінією. Яка проходить через початок координат. Для побудови калібрувального графіка готують серію розчинів електроактивної речовини різної концентрації і записують полярограми цих розчинів. Калібрувальний графік будується в координатах дифузійний струм (висота полярографічної хвилі) – концентрація. Невідому концентрацію аналізованої речовини визначають за допомогою калібрувального графіка за значенням дифузійного струму. Для віддалення слідів кисню досліджувати ний розчин перед полярографуванням продувають азотом, воднем або іншим газом протягом 10-30 хв.

За допомогою полярографії визначають як неорганічні, так і органічні сполуки. На ртутному крапельному електроді здатні відновлюватись органічні сполуки, які містять ненасичені функціональні групи: альдегідні, кетонні, нітро-, нітросо-, азо-, азометинові, галогенпохідні, подвійні $C=C$ зв'язки. За потенціалом відновлення можна ідентифікувати конкретний продукт, а за висотою полярографічної хвилі – оцінити його кількісно. Суттєвою різницею відновлення органічних сполук є участь в електрохімічній реакції йонів гідрогену, як, наприклад, при відновленні сполук із подвійним зв'язком:



Очевидно, що зміна концентрації йонів H^+ у полярографованому розчині або навіть у приелектродному просторі суттєво впливає на струм відновлення органічної сполуки, а в деяких випадках взагалі змінює механізм відновлення і спричинює появу нових полярографічних хвиль. Тому практично всі методики полярографічного аналізу органічних сполук виконуються в буферних розчинах високої ємкості. Найчастіше при аналізі органічних сполук як буферний фон використовують універсальну буферну суміш, яка дозволяє варіювати рН в широких межах, для вузьких границь рН можливо використання ацетатного, аміачного, боратного буфера.

В хімії полімерів полярографію застосовують як експрес-метод для аналізу ступеня чистоти мономерів і вихідних продуктів синтезу полімерів; для контролю і вивчення процесів добування і деструкції полімерів, наприклад, для визначення констант швидкості росту й енергії активації процесу полімеризації; для визначення в полімерах залишків непрореагувавших мономерів, залишків каталізаторів, різних добавок (пластифікаторів, стабілізаторів, інгібіторів та ін.), слідів металів; для кількісного визначення полярографічно активних функціональних груп у ланцюгу макромолекул; для ідентифікації полімер тощо. Полярографічний метод застосовано також для визначення електрохімічного ініціювання полімеризації, установлення залежності реакційної здатності органічних сполук від їх будови.

5.4 МАРКУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розвивання упаковки одночасно повідомляє людство про проблему ефективної утилізації відходів від упаковки.

Відповідно до Директиви Європейського Парламенту і Ради 94/62/ЄС від 20 грудня 1994 р. з упаковки і відходів використаної упаковки пріоритетним є: попередження утворення відходів упаковки, використання її багато разів, рециркуляція, сортування відходів і, отже, скорочення їх кількості до остаточної утилізації.

Повторне використання і переробка відходів повинні розглядатися як пріоритетні в умовах їх діяння на навколишнє середовище. Це потребує гарантованого повернення використаної упаковки з оцінкою експлуатаційного циклу, який повинен бути завершений швидко з налагодженням чіткої ієрархії між перероблюваною, придатною до повторного використання і сортуємою упаковкою.

Рециркуляція – важлива частина сортування відходів із метою зниження споживання енергії і первинної сировини, а кінець-кінцем – утилізація відходів. Управління упаковкою й її відходами потребує створення і впровадження системи збору, сортування й утилізації відходів. Таке управління пов'язано з проблемами маркірування упаковки, визначення необхідних умов, залежних від складу і природи повторно використаної і сортуємої (включаючи придатну для повторного використання) упаковки.

Названа вище Директива має на увазі створення потужностей із сортування, рециркуляції і розвитку ринків збуту для повторно перероблених пакувальних матеріалів. Включення у виробництво повторно переробленого матеріалу

не повинно суперечити відповідним умовам гігієни, охорони здоров'я і безпеки споживача. Тому виконання Директиви потребує тісної взаємодії усіх партнерів, включення у виробництво, розподіл і використання упаковки і пакувальних засобів. Ключову роль відіграють при цьому споживачі.

Згідно зі статтею 1 Директиви 94/62/ЄС її метою є:

1. Гармонізація національних заходів відносно управління упаковкою та її відходами, з одного боку, щоб попередити усяке діяння на навколишнє середовище або знизити це діяння, забезпечуючи таким чином високий рівень захисту навколишнього середовища і, з іншого боку, гарантоване функціонування внутрішнього ринку і уникати перешкод у торгівлі, порушень і обмежень конкуренції.

2. Скорочення утворення відходів від упаковки завдяки її багаторазового використання, рециркуляції її інших форм утилізації.

Директива охоплює всю упаковку, розміщену на ринку, незалежно від використаного матеріалу.

У процесі виконання даної Директиви, не пізніше як через 5 років від дати її ухвалення у внутрішньодержавному праві, повинно бути відсортовано від 50 до 65% відходів упаковки. Від 25 до 45% від всієї кількості пакувальних матеріалів необхідно повторно використати – мінімум 15% від маси для кожного пакувального матеріалу.

Не пізніше як через 10 років усі відходи повинні сортуватися та перероблятися.

Тому з метою забезпечення збору, багаторазового використання та сортування відходів упаковки, включаючи рециркуляцію, упаковку необхідно ідентифікувати з урахуванням класифікації природи пакувального матеріалу. Для визначення матеріалу, який підлягає ідентифікації, вводиться нумерація і скорочення, на яких ґрунтується ідентифікаційна система. На упаковку або етикетку повинно наноситися відповідне маркування – чітке, ясне, довговічне.

Ідентифікаційна система, у відповідності з Директивою 94/62/ЄС, установлює використання такої нумерації:

- від 1 до 19 – для полімерів;
- 20 до 39 – для паперу і картону;
- від 40 до 49 – для металів;
- від 50 до 59 – для деревини;
- від 60 до 69 – для текстилю;
- від 70 до 79 – для скла.

Крім того, ідентифікаційна система може використовувати скорочені назви металів, наприклад, HDPE (ПЕВЩ) – поліетилен високої щільності. Матеріали можуть бути ідентифіковані системою нумерації або скороченням назви. Ідентифікаційні знаки можуть поміщуватись у центрі або нижче графічної маркіровки, яка свідчить про повторно використану або відновлювану природу упаковки. На цьому базується система маркірування. Використання термінів з упаковки повинно відповідати наведеним у Директиві. Наприклад, під комбінованою упаковкою мають на увазі упаковку, виконана з різних матеріалів, компоненти якої не можна відділити ручним способом.

Запроваджено номери і скорочення для різних пакувальних матеріалів. Так, наприклад, для групи полімерів:

- поліетилентерефталат PET, 1; (PET, 01);
 - поліетилен високої щільності – HDPE, 2; (HDPE, 02);
 - полівілхлорид – PVC, 3; (PVC, 03);
 - поліетилен низької щільності – LDPE, 4; (LDPE, 04);
 - поліпропілен – PP, 5; (PP, 05);
 - полістирол – PS, 6; (PS, 06)
- та ін. до 19.

Крім рекомендації Директиви розроблено міжнародні стандарти ISO, які регламентують маркірування пакувальних матеріалів. Головними з них є:

ISO 14020:1998 «Экологические маркировочные знаки и декларации. Основные принципы». ISO 14024:1999 «Экологические маркировочные знаки и декларации. Экологическое этикетирование I типа. Принципы и процедуры». ISO 14021:1999 «Экологические этикетки и декларации. Самостоятельно заявленные экологические утверждения (экологическое этикетирование II типа)». ISO/TR 14025:2000 «Экологические этикетки и декларации. Экологические декларации III типа». ISO 11469 «Общая идентификация и маркирование товаров из полимеров».

Виходячи з викладених вище вимог і стандартів в Україні розроблено ДСТУ 4260:2003 «Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні умови».

Цей стандарт розроблено з метою створення системи управління тарою та пакуванням спожитковими та відходами від них, яка передбачає полегшення збирання, багаторазового використання і поновлення, охоплюючи рециркуляцію тари та пакування.

Маркування дасть змогу ідентифікувати та класифікувати спожиткову тару і пакування з урахування природи пакувального матеріалу та їх виробника, визначення шляхів подальшого їх використання у разі вирішення проблеми впровадження системи збирання та перероблення.

Маркування дасть змогу чітко встановлювати кількість зібраних та направлених на утилізацію спожиткових тари і пакування окремого виробника.

У цьому стандарті є посилання на такі стандарти:

ДСТУ 2731-94 Сировина полімерна вторинна. Порядок збирання, зберігання та перероблення відходів.

ДСТУ 2887-94 Пакування та маркування. Терміни та визначення.

ДСТУ 2890-94 Тара і транспортування. Терміни та визначення.

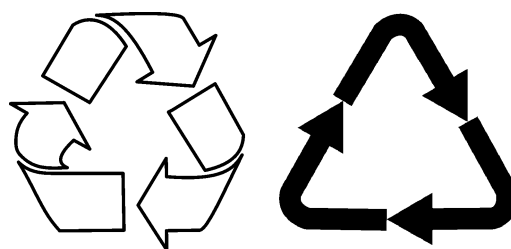


Рис. 5.8 – Приклад форми кільця Мебіуса

Застосовано також такі терміни: кільце Мебіуса. Це є символ можливості повторного використання та переробляння у формі трьох переплетених послідовних стрілок, які утворюють трикутник (рис. 5.8).

Полімерну тару та пакування з полімерних композицій маркують скороченим терміном, який розташовують між знаками пунктуації «>», «<» або цифрами.

Приклад

Тара з полівінілхлориду >PVC< або 03.

Полімерну тару та пакування з полімерних композицій маркують відповідними скороченими термінами для складової частини полімерів, з головним компонентом на першому місці, за яким позначають інші компоненти у порядку зменшення їх вмісту за масою, відокремлені один від одного одним або більше знаками.

Приклад

Тара з полімерної композиції з поліетилену високої та низької щільності >HDPE LDPE< .

Тару і пакування з полімерних композицій, до складу яких входять наповнювачі або зміцнювальні речовини (якщо масова частка наповнювачів та зміцнювальних речовин більша за 10%) маркують скороченим терміном для полімеру, а далі – зазначають скорочений термін або символ, який складається з двох літер – виду домішки, її товарної форми та цифри, яка визначає масову частку домішки.

Приклад 1:

Тара з композиції поліпропілену із 30% за масою мінерального порошку >PP-MD 30<

Приклад 2: > PA 66-(GF25 + MD15) < або
> PA 66-(GF + MD) 40 < .
GF – скловолокно,
MD – мінеральний порошок.

Приклад 3: > UP -(MD50 + GF25) < або
> UP -(MD + GF) 75 < .
UP – ненасичений поліефір, який містить 50% мінерального порошку і 25% скловолокна.

Якщо до складу полімерних композицій входять наповнювачі та зміцнювальні речовини у вигляді гранул суміші двох або трьох речовин, то таку композицію маркують скороченим терміном для полімеру, а далі через дефіс у дужках – скорочені терміни домішок і товарна форма – гранули. У цьому випадку позначають загальну суму за масою усіх домішок.

Приклад

Тара з композиції поліетилену низької щільності з домішками у вигляді гранул суміші вуглецю, оксиду титану, поліетиленового воску
>LDPE-(CMS) B 50 <.

Тару з композицій із пластифікаторами (якщо масова частка пластифікатора більша за 10%) маркують скороченим терміном для полімеру, далі дефіс, потім символ «Р», за яким іде скорочений термін пластифікатора в круглих дужках.

Приклад

Тара і пакування з полівінілхлориду, які мають у своєму складі дибутилфталат >PVC- P(DBP)<.

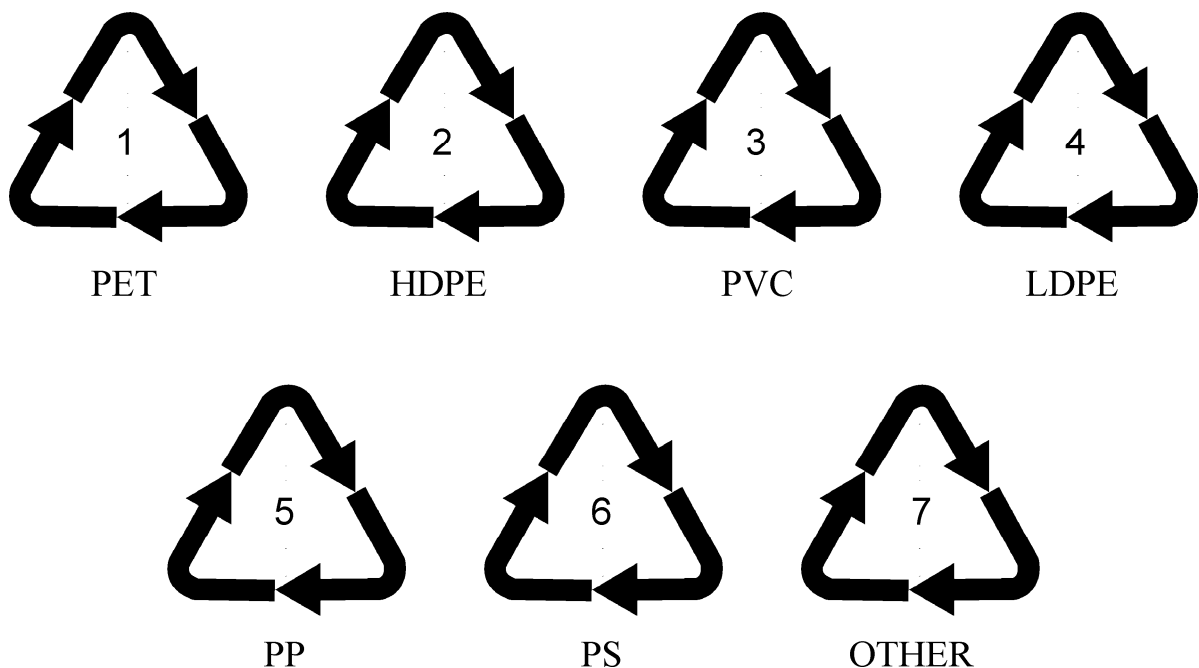


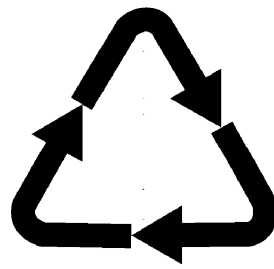
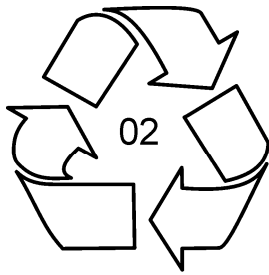
Рис. 5.9 – Маркірування тари і пакування кільцем Мебіуса

Тару та пакування, які можна переробляти, маркують символом можливості вторинного перероблення – кільцем Мебіуса.

Якщо маркують тару і пакування кільцем Мебіуса, обов'язково визначають вид матеріалу (рис. 5.9).

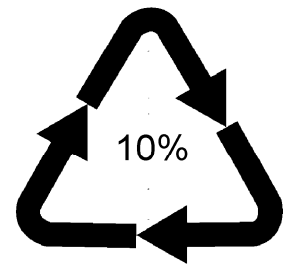
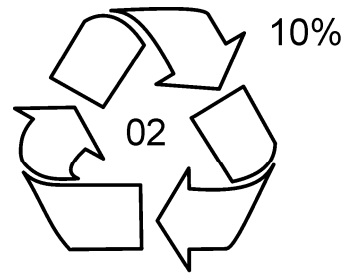
Приклад

Тара з поліетилену високої щільності, яку можна використовувати для повторного перероблення, рис. 5.10.



>HDPE<

Рис. 5.10 – Тара з поліетилену високої густини, яку можна використовувати для повторного перероблення



>HDPE<

Рис. 5.11 – Тара з поліетилену високої густини з додаванням 10% вторинного полімерного матеріалу

Тару, виготовлену з використанням вторинного полімерного матеріалу, маркують кільцем Мебіуса, яке супроводжують відсотковою величиною вторинного продукту. Кількість вторинного полімерного матеріалу позначають цілим числом, яке розміщують всередині кільця Мебіуса (якщо вид матеріалу позначають скороченим терміном під кільцем Мебіуса) або зовні поруч з кільцем.

Приклад

Тара з поліетилену високої щільності з додаванням 10% вторинного полімерного матеріалу, рис. 5.11.

Якщо відсоткове відношення переробленого матеріалу не постійне, воно може бути виражене таким позначками, як «< X%» або «>X%», які розміщують всередині кільця Мебіуса (якщо вид матеріалу позначають скороченим терміном під кільцем Мебіуса) або зовні поруч з кільцем.

Спожиткові тару та пакування (крім скляної), які можна використовувати декілька разів, маркують знаком багаторазового використання \rightleftarrows .

Питання для самоконтролю

1. Характерні якісні реакції на присутність у продуктах розкладу полімерів елементів: Хлору, Фтору, Нітрогену, Сульфуру, Фосфору.
2. Ультрачервоні спектри полістиролу, поліетилену, целюлози.
3. Полярнографічні дослідження продуктів деструкції полімерів.
4. Маркування полімерних матеріалів за допомогою кільця Мебіуса і скорочених термінів.

Лекція 6. ПРИНЦИПИ І МЕТОДИ САНІТАРНО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПЛАСТМАС

План

6.1 Принципи санітарно-хімічної оцінки пластмас

6.2 Характеристика модельних розчинів, застосованих для імітації різних харчових продуктів

Література: [3].

Ключові поняття і терміни: *мономери, каталізатори, ініціатори, емульгатори, пластифікатори, стабілізатори, наповнювачі, барвники, отверджувачі, антистатичні добавки, гігієнічні властивості полімерів, гранично допустима концентрація (ГДК), допустима кількість міграції (ДКМ), допустимий рівень міграції (ДР).*

6.1 ПРИНЦИПИ САНІТАРНО-ХІМІЧНОЇ ОЦІНКИ ПЛАСТМАС

Сучасні полімерні матеріали – високоякісні замітники природної сировини з цінними властивостями, багато з яких не притаманні звичайним матеріалам. Полімери мають і ряд гігієнічних переваг: вироби з них менше забруднюються, легше очищуються, більш стійкі при діянні радіації тощо.

Але, незважаючи на величезний економічний ефект, який досягається під час впровадження в промисловість і побут полімерних матеріалів, не слід забувати про виникнення можливої хімічної небезпеки при їх застосуванні.

Зараз у безпосередньому й опосередкованому контакті з людиною перебуває великий асортимент полімерів: поліолефіни, поліметилметакрилат, полівінілхлорид, полістирол, поліуретани, полівінілацетат, епоксидні смоли тощо. Усі названі полімери містять чимало хімічних сполук, які у процесі синтезу, переробки й експлуатації виробів систематично виділяються, забруднюючи оточуючі людину повітря, питну воду або продукти харчування, проникають в організм людини крізь шкіру з косметичними засобами та одягом.

Застосовані в синтезі і при переробці полімерів хімічні речовини можуть бути віднесені до наступних груп: 1) основні вихідні речовини – мономери; 2) речовини, які мають допоміжне значення у процесі полімеризації – каталізатори, ініціатори, емульгатори, розчинники; 3) речовини, необхідні для надання полімерам визначених властивостей – пластифікатори, стабілізатори, наповнювачі, барвники, отверджувачі й антистатичні добавки.

Слід зазначити, що поряд із переліченими хімічними речовинами у складі рецептури полімерів, із них можуть виділятися у навколишнє середовище продукти їх перетворення і деструкції, або речовини, їх забруднюючі.

Щоб уберегти населення від потенціальної небезпеки синтетичних матеріалів, необхідно навчитись поряд з економікою враховувати й гігієнічні власти-

вості полімерів, а також забезпечувати їх ще при створенні нового виду (марки) пластмаси, при розробці технологічного регламенту. Роль санітарно-хімічного дослідження надзвичайно важлива. За картиною міграції хімічних речовин можна судити про потенціальну небезпеку випробуваних матеріалів.

Санітарно-хімічний аналіз дозволяє виявити:

1) виділяє чи не виділяє досліджуваний полімер речовини, використані під час його синтезу і переробки або добуті в процесі переробки й експлуатації виробів;

2) якісну і кількісну характеристику компонентів, які виділяються;

3) характер міграції хімічних речовин із полімеру в контактуюче середовище залежно від тривалості використання і ряду інших факторів.

Шкідливість полімерних матеріалів у першу чергу залежить від кількості мономеру, який мігрував. Мономери, як правило, мають активні функціональні групи, реактивні і біологічно агресивні. В деяких випадках токсичність мономерів залежить від забруднюючих їх домішок. Іноді токсичність мономерів (наприклад, флуоролефінів) може бути обумовлена продуктами взаємодії цих мономерів із киснем повітря.

Хімічна небезпека при добуванні і застосуванні полімерів і пластмас обумовлюється токсичними властивостями не тільки мономерів, але й допоміжних речовин.

Каталізаторами звичайно слугують лужні і лужноземельні метали, мінеральні солі, основи, кислоти. Про наявність залишків каталізаторів у полімерному матеріалі можна судити за його зольністю.

Ініціаторами полімеризації є перекиси, персульфати, азосполуки, алкільні похідні металів; регуляторами – меркаптани.

Як розчинники застосовують метиловий або ізопропіловий спирт, бензин та інші речовини.

Стабілізатори (антиоксиданти), як правило, уводяться в склад полімерних композицій у невеликих кількостях – від сотих часток відсотка до 5%. Вони механічно пов'язані з компонентами композиції, можуть мігрувати на поверхню полімерного матеріалу і отже потрапляти у контактуючі з виробами середовища (воду, повітря, харчові продукти).

Зараз вивчено властивості стабілізаторів, які належать до амінів, фенолів й інших класів хімічних сполук.

Пластифікатори, уведені в деякі полімерні композиції в значній кількості (від 10 до 60%), звичайно не вступають у хімічний зв'язок із полімером і легко мігрують на поверхню матеріалу. Як пластифікатори використовують переважно естери з низьким тиском парів і високою температурою кипіння (естери ортофосфатної, фталевої, адипінової, себацинової й інших кислот). Пластифікатори добре розчиняються в жирах і маслах, тому мігруючий на поверхню полімерного виробу пластифікатор може легко перейти в продукти, які містять жири. Активність переходу пластифікатора в контактуючу рідину особливо зростає при нагріванні або посуванні її. При механічному діянні на поверхню полімерного матеріалу (наприклад, при стиранні декоративної плівки для підлоги) пластифікатор може ставати предметом забруднення повітря приміщень.

Наявність у полімерних матеріалах пластифікатора полегшує міграцію інших низькомолекулярних сполук, нерідко більш токсичних, ніж він сам. Відомо, що токсичні станум-органічні стабілізатори можуть мігрувати в значній кількості в харчові продукти в присутності навіть малих кількостей пластифікатора.

Барвники і пігменти, застосовані для забарвлення пластмас, випотівають іноді в значних кількостях. Попередити це явище можна в результаті застосування органічних і неорганічних барвників, які не розчиняються в полімері і тому в основному не мобільні. Але завжди важко підібрати барвник, який би не мігрував у воду і харчові продукти. Барвники уводяться в полімерну композицію у невеликих кількостях (0,3-1%), причому тільки 0,01-0,002% від вмісту барвника (залежно від виду упаковки) може перейти в харчовий продукт.

Призначення мастил і антистатичних добавок – цілком розчинюватись в полімері і мігрувати до поверхні матеріалу в процесі експлуатації, тому вони повинні бути нетоксичними.

Під час переробки полімерні матеріали зазнають деяких змін внаслідок діяння на них високої температури, кисню повітря, тиску тощо. Склад добутих під час термоокисної деструкції речовин часто невідомий. Парогазові суміші, утворені при термоокисній деструкції полімерів, містять речовини, як використані під час синтезу, так і утворені в процесі термічного розпаду. При термічній обробці полімерних матеріалів можуть виділятися: 1) залишкові мономери; 2) продукти деполімеризації до мономерів включно; 3) продукти деструкції полімерів, мономерів, пластифікуючих речовин і інших компонентів, які входять до складу полімерного матеріалу. В продуктах термоокисної деструкції полімерних матеріалів, як правило, міститься Карбон (II) оксид.

Хімічна небезпека речовини, уведеної в полімерну композицію, яка мігрує з полімеру, залежить не тільки від її токсичності, але і від її кількості.

Роль санітарно-хімічних досліджень у прогнозуванні небезпеки і визначенні умов, що сприяють активації або уповільненню процесу міграції, є суттєвою.

У ряді випадків, особливо якщо говорять про матеріали класу полімерів, для остаточних гігієнічних висновків достатньо вивчених санітарно-хімічних випробувань без спеціальних токсикологічних досліджень, а тільки на основі допустимої кількості міграції (ДКМ) і гранично допустимої концентрації (ГДК) і даних про токсичність компонентів, які входять у полімер.

Попередні санітарно-хімічні дослідження значно скорочують витрати на весь експеримент по оцінці гігієнічних властивостей синтетичного матеріалу, бо з меншими зусиллями і в більш короткий час дозволяють відібрати найбільш представницький зразок полімерного матеріалу або кращу його модифікацію.

Санітарно-хімічні дослідження зараз входять у систему випробувань готової продукції, призначеної для використання в харчовій промисловості, водопостачанні, побуті, медицині і інших галузях застосування.

Для гігієнічної оцінки пластмас «харчового» призначення найбільш раціональним було б якісне і кількісне визначення компонентів полімеру, які мігрують у питну воду і харчові продукти. Але аналіз хімічних компонентів, які мігрують із пластмас в харчові продукти, є важким завданням завдяки складності

харчових продуктів. Наприклад, молоко і молочні продукти є складними хімічними і біологічно активними системами, які не тільки заважають визначенню окремих компонентів пластмас, але і здатні змінювати первісні властивості цих компонентів. Молоко є складною колоїдною системою (білок, жир, плазма), в склад якої входять нітрогеновмісні речовини: казеїн, альбумін, амінокислоти тощо. Рослинні олії (соняшникова, оливкова, кукурудзяна та ін.) не менш складні.

В арахісовій олії, наприклад, присутні наступні кислоти: пальмітинова, стеаринова, олеїнова, ліноленова та ін. Такими є й інші харчові продукти (вершкове масло, мед, фруктові соки тощо).

Найбільш зручним середовищем для якісного і кількісного визначення хімічних речовин є вода, бо її склад відносно простий і більш-менш стабільний.

Відсутність методів визначення хімічних речовин, які мігрують із полімерів, у харчових продуктах примусило замінити їх умовними модельними середовищами, імітуючими окремі види харчових продуктів за найбільш характерними ознаками. Умовно харчові продукти можна розділити на кілька груп: рідкі (нейтральні і кислі), масла і жири, жировмісні продукти, алкогольні напої і сухі продукти.

Єдиних принципів гігієнічної оцінки пластмас і загальноприйнятих методів вивчення міграції хімічних компонентів у контактуючі з пластмасами харчові продукти немає. Подібні питання в різних країнах вирішують неоднаково.

При використанні полімерних матеріалів для труб господарсько-питного водопостачання і для виготовлення виробів, призначених для контакту з харчовими продуктами, найважливішими критеріями нешкідливості і повноцінності з технічної сторони є:

1) відсутність переходу з полімерних матеріалів у воду, харчові продукти й інші контактуючі середовища токсичних речовин у кількостях, небезпечних для здоров'я людини. Виділення мономерів, добавок і продуктів деструкції, які неможливо запобігти, повинні бути настільки малими, щоб не робити негативного діяння на живий організм навіть при тривалому контакті; при цьому повинна бути виключена можливість кумуляції цих речовин;

2) відсутність переходу в контактуюче з полімерним матеріалом середовище речовин, що погіршують його органолептичні показники (запах, колір, смак, прозорість);

3) відсутність видимих змін досліджуваних зразків полімерних матеріалів (тріщини, помутніння поверхні, зміна форми виробу, випотівання пластифікатора і барвника тощо);

4) відсутність стимулюючої дії на розвиток мікрофлори у питній воді, харчових продуктах або модельних середовищах.

Санітарно-хімічне дослідження полімерних матеріалів можна поділити на чотири етапи:

1. Попереднє вивчення полімерного матеріалу для визначення можливості використання його у контакті з харчовими продуктами і питною водою. Досліджуються як готові вироби, так і напівфабрикати (гранули, бісер тощо). На даному етапі можна обмежитися тільки органолептичним аналізом.

2) Оцінка полімерних матеріалів, призначених для одноразового контакту з питною водою, напоями і харчовими продуктами, провадиться на любых ви-

бах, добутих тим способом, що й вироби для масового використання. Для цього вироби заливають водою або відповідними імітуючими середовищами одноразово. Досліджується попередньо усереднений матеріал із п'яти партій однієї марки. Крім органолептичного здійснюється хімічний аналіз на якісний і кількісний вміст необхідних компонентів.

3) Дослідження полімерного матеріалу, призначеного для тривалого безпосереднього або опосередкованого контакту з людиною. Дослідження необхідно проводити всебічно і тривалий час. Поведінку одного і того ж зразка у тій чи іншій модельній рідині необхідно вивчати протягом 0,5-1 року. На даному етапі необхідно з'ясувати:

– кінетику міграції хімічних компонентів, залежно від тривалості контакту полімерного матеріалу з водою, харчовими продуктами або іншими засобами;

– динаміку міграції хімічних компонентів залежно від температури й інших чинників. Виконують ретельний органолептичний і хімічний аналіз середовищ на якісний і кількісний вміст компонентів, які мігрують.

4) Полімерні матеріали, призначені для виготовлення обладнання харчових підприємств, піддають тривалому випробуванню у відповідності зі специфічними умовами їх використання.

6.1 ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ, ЗАСТОСОВАНИХ ДЛЯ ІМІТАЦІЇ РІЗНИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Нижче наведено перелік модельних розчинів, що імітують різні харчові продукти.

Найменування харчових продуктів	Модельні розчини
М'ясо, риба свіжі	Дистильована вода; 0,3% розчин молочної кислоти
М'ясо, риба солоні і копчені	Дистильована вода; 5% розчин кухонної солі
Молоко, молочнокислі продукти і молочні консерви	Дистильована вода; 0,3% розчин молочної кислоти, 3% розчин молочної кислоти
Ковбаса варена, консерви (м'ясні, рибні, овочеві), овочі мариновані і квашені, томат-паста та ін.	Дистильована вода; 2% розчин оцтової кислоти, який містить 2% кухонної солі; нерафінована соняшникова олія
Фрукти, овочі, фруктово-овочеві соки, консерви, фруктово-ягідні, безалкогольні напої	Дистильована вода; 2% розчин лимонної кислоти
Пиво, алкогольні напої, вина	Дистильована вода; 20% розчин етанолу; 2% розчин лимонної кислоти
Горілка, коньяки	Дистильована вода; 40% розчин етанолу
Спирт харчовий, лікери, ром	Дистильована вода; 96% етанол
Готові блюда і гарячі напої (чай, кофе, молоко та ін.)	Дистильована вода; 1% розчин оцтової кислоти

Тривалість контакту виробів із модельними розчинами τ_m виявляється в залежності від часу контакту харчових продуктів τ_n :

τ_n	10 хв	2 год	2 год – 48 год	більше 2 діб
τ_m	2 год	1 доба	3 доби	10 діб

Температурні режими перебування виробів у контакті з модельними розчинами встановлюють у залежності від умов зберігання харчових продуктів:

а) харчовий продукт упакований і зберігається за кімнатної температури – вироби заливають модельними розчинами кімнатної температури і витримують за кімнатної температури необхідний час;

б) харчовий продукт упакований гарячим і зберігається за кімнатної температури (сюди належать також гарячі напої: молоко, кава, чай тощо) – вироби заливають нагрітими до 80°C модельними розчинами і витримують за кімнатної температури необхідний час.

Для одержання певних даних про гігієнічні властивості знову досліджуваних полімерних матеріалів необхідно в практиці санітарно-хімічних досліджень застосовувати сучасні надійні і високочутливі методи аналізу, що дозволяють визначати малі кількості хімічних речовин у воді, модельних середовищах і харчових продуктах.

Питання про можливість застосування полімерного матеріалу для виготовлення тари, призначеної для упаковки і зберігання питної води і харчових продуктів, слід вирішувати передусім на основі даних про міграцію з нього мономерів, пластифікаторів, стабілізаторів і інших речовин у повітря та рідкі середовища. Про міграцію хімічних речовин із полімерного матеріалу можна міркувати:

1) за зміною органолептичних властивостей середовища (кольору, прозорості, запаху, смаку);

2) за інтегральними показниками (концентрацією йонів гідрогену – рН середовища, окиснюваністю);

3) за результатами кількісного визначення речовин, які перейшли в харчові продукти або імітуючі їх середовища.

При вивченні зміни органолептичних властивостей і визначенні інтегральних показників необхідно забезпечити повну герметичність посуду, в якому одержують витяжку, бо за підвищених температур термостатування (37°C , 60°C , 90°C) можна спостерігати значні розбіжності між паралельними отриманими витяжками, а також невідповідність між витяжками при різних температурах через летючість окремих компонентів пластмас. При настоюванні полімерного матеріалу кількість води (або імітуючого розчину) повинна бути такою, щоб під час досліду між рідиною і притертою пробкою повітряний простір був мінімальним.

Питання для самоконтролю

1. Гігієнічні переваги полімерних матеріалів.
2. Хімічні речовини рецептури синтетичних полімерів.
3. Завдання санітарно-хімічного аналізу пластмас.
4. Гігієнічна оцінка пластмас харчового призначення.
5. Характеристика модельних розчинів, що імітують різні харчові продукти.

Лекція 7. ВИЗНАЧЕННЯ МІГРАЦІЇ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН З ХАРЧОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

План

- 7.1 Органолептичне визначення запаху і присмаку витяжок.
- 7.2 Метод визначення запаху і присмаку.
- 7.3 Визначення окиснюваності.
- 7.4 Біхроматний метод визначення окиснюваності.
- 7.5 Визначення формальдегіду за допомогою хлориду фенілгідразину.

Література: [3].

Ключові поняття і терміни: *запах, присмак, модельне середовище, витяжка, окиснюваність, бромовані речовини, фенілгідразон, формальдегід.*

7.1 ОРГАНОЛЕПТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАПАХУ І ПРИСМАКУ ВИТЯЖОК

Якість харчового продукту більшою мірою залежить не тільки від його харчової цінності, а й від органолептичних властивостей, які визначають його купівельну спроможність і дозволяють визначити, як сприймається даний продукт і його якість споживачем. Можна сказати, що органолептичні показники якоюсь мірою відбивають емоційну цінність продукту.

Загальноприйняті хімічні і фізичні методи аналізу дозволяють визначити якісний і кількісний склад продуктів, але вони не відбивають його повної характеристики.

Сенсорні вимірювання ґрунтовні на тих самих принципах відносно методів і засобів обробки результатів, що й інші області науки. Але в зв'язку з використанням людського чинника необхідно застосувати великі об'єми вибірки і підвищувати чутливість техніки випробувань за допомогою управління експериментом шляхом складання відповідних тестів, підготовки методик навчання випробувальних груп. Слід зазначити, що сенсорні тести є механізмом зниження ризику практично для любых видів досліджень, у тому числі по менеджменту і маркетингу. Сенсорний аналіз продуктів харчування – це результат ком-

плексного процесу, який включає сприймання органами чуттів, інтерпретацію отриманої інформації нервовою системою людини.

Інструментальні оцінки звичайно стосовні окремих елементів у загальному об'ємі інформації, одержаної мозком людини, який здійснює інтерпретацію, виходячи з сенсорного досліджу. Існуючі способи лабораторного аналізу більш складні і трудомісткі у порівнянні з прийомами сенсорної оцінки і дозволяють характеризувати часткові ознаки якості.

Сенсорний метод швидко і при правильній постановці аналізу об'єктивно і надійно дає загальне враження про якість продукту.

Швидкий розвиток сенсорних методів пояснюється їх експресністю, відносною дешевизною, комплексністю. Науково організований аналіз за чутливістю перевищує багато прийомів лабораторного дослідження, особливо у відношенні таких показників, як смак, запахи, консистенція. Помилки в сенсорному аналізі виникають при непрофесійному підході до цього методу оцінки. Певність і якість отриманих результатів прямо залежить від виконання ряду умов:

- чіткого визначення і розуміння цілей і задач дослідження;
- правильного підбору методики з необхідною чутливістю;
- коректності питань, які ставляться перед дегустаторами в ході дослідження;
- складу дегустаційної панелі;
- процедури дегустації;
- способів виготовлення і подачі зразків;
- методів оцінки результатів.

Сенсорний аналіз зараз широко застосовується в харчовій промисловості: при контролі якості сировини, напівфабрикатів і готової продукції на виробництві, при проведенні наукових досліджень, розробці нових рецептур і технологічних прийомів, режимів обробки, способів збереження харчових продуктів. Сенсорні методи оцінки якості продуктів стали зараз настільки розповсюдженими, що багато говорять про «сенсорну революцію в 21 віці».

Можна визначити основні напрямки сучасної тенденції розвитку органолептичного аналізу:

- органолептичні випробування при реалізації програми контролю якості. При виконанні цієї програми проводять робочі дегустації протягом усього життєвого циклу продукції;
- виробничі дегустації при підготовці до затвердження нових видів продуктів, затвердження рецептур тощо; арбітражні дегустації при рішенні спірних питань про якість харчових продуктів;
- сенсорні споживчі випробування – основа концептуального дослідження ринку, складовим елементом якого є органолептичний аналіз, що дозволяє обґрунтувати виробництво нового продукту, удосконалення уже існуючих видів продукції.

У відповідності з міжнародним стандартом ISO 3972:1991 «Органолептический анализ. Методология. Метод исследования вкуса» визначення смакової чутливості включає в себе 2 етапи. На першому етапі визначають здатність дегустаторів розрізняти основні види смаку: кислий, гіркий, солоний, солод-

кий, металічний, уммамі; або виявляють наявність агеєзії. На другому етапі досліджують поріг розпізнавання смакових речовин, при цьому визначають поріг відчущань, тобто концентрацію розчину, за якої випробувач відчув смак, відмінний від смаку води; поріг розпізнавання, тобто концентрацію розчину, за якої випробувач правильно розпізнав вид смаку і диференційний поріг, тобто визначення різниці в смаку серії розведених модельних розчинів, представлених у порядку зростання концентрації.

Визначення нюхової чутливості здійснюють відповідно до ISO 5496:1992 «Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей и введение в обнаружение и распознавание запахов». В цьому випадку перевіряють здатність розпізнати запах меншою мірою десяти індивідуальних речовин, які зустрічаються в ароматі харчових продуктів. Набір ароматів, які використовують при дослідженні і навчанні випробувачів, повинен складатися з ароматичних речовин із різних груп запаху (кислий, терпеновий, квітковий, запах гару тощо) і речовин, які використовують для виявлення відсутності у випробувачів аносмії. Застосовують один із трьох прямих методів розпізнавання запахів: оцінку запахів у колбах, оцінку запахів за допомогою пахнучих смужок, оцінку запахів у капсулах. Іноді використовують два фарингоназальних методи: оцінку запахів у газуватій фазі і оцінку за допомогою ковтання водних розчинів. Запахи окремих проб визначають багаторазовим вдиханням, із відпочинком між пробами 1-2 хв. Після проведення першого етапу випробувань, щоб краще запам'яталися запахи, дегустатору повідомляють назви речовин, які визвали у нього відповідні асоціації. На другому етапі для ідентифікації запахів дають знову пахучі речовини і одну контрольну пробу. Порядок подачі проб у порівнянні з першим етапом дослідження слід змінити, щоб запобігти запам'ятовуванню. Випробувач повинен правильно розпізнати всі речовини і записати їх назви в дегустаційний лист. Розрізнявальну чутливість визначають після установлення у випробуваних рівня розпізнавальної чутливості до основних запахів.

Випробувач повинен визначити різницю концентрацій порівнювальних розчинів.

Дослідження на зорову чутливість здійснюються за допомогою поліхроматичних таблиць Є.Б. Рапкіна, при цьому випробувач повинен розрізнити пігментні плями, розташовані в порядку зростання інтенсивності кольорового тону, і назвати кольоровий тон. За результатами випробувань будують криву розподілу частот порогів розпізнавання для кожного кольору поліхроматичних таблиць. Іноді вимірювання рівня розпізнавальної кольором чутливості проводять за допомогою кольорових розчинів.

Можливі зміни запаху і смаку харчового продукту при використанні упаковки з полімерних матеріалів, а також придбання продуктом стороннього запаху і присмаку можуть бути пов'язані з наявністю в матеріалі упаковки розчинників, мономерів, продуктів термічного і окисного розпаду, каталізаторів, отверджувачів і інших речовин, які можуть переходити в харчові продукти. Розчинник може перейти також і з типографської фарби, використаної в декоративних цілях.

Для органолептичної оцінки витяжок із полімерних матеріалів можна користуватися наступними гостованими показниками властивостей води:

1) каламутність (слабка опалесценція, сильна опалесценція, слабка каламуть, помітна каламуть, сильна каламуть);

2) прозорість, яка характеризується за шрифтом (визначається в циліндрі Снеллена);

3) колір відфільтрованої витяжки;

4) запах, визначений за п'ятибальною системою;

5) смак, визначений, за п'ятибальною системою.

Якісне визначення запаху і присмаку проводять за температур настоювання 20 °С, 37 °С, 60 °С й інших у спеціально поставлених для цього аналізу пробах. Герметично закриті ємності відкривають тільки під час аналізу. Результати визначення виражають за описом: запах – слабкий (різкий) запах стиролу, різкий запах парафіну, запах органічних речовин тощо; смак – неприємний, подразнюючий порожнину рота, гіркий, пекучий тощо.

При визначенні запаху витяжки за температур 37-90 °С треба слідкувати за тим, щоб температури досліджуваних розчинів (контрольного і робочого) відрізнялись одна від одної не більше, ніж на 1 °С. Випробування треба проводити у приміщенні, в яке не повинні проникати будь-які запахи. Не можна працювати довго (більше 1 години), бо нюх швидко притупляється.

7.2 МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ЗАПАХУ І ПРИСМАКУ

Принцип метода зайвого зразку полягає в тому, що дегустаторам пропонують спробувати три рідини в однакових стаканах (колбах) з різними номерами для виявлення серед них витяжки з полімерного матеріалу. Обмін думками між дегустаторами неприпустимий. Дослідження проводять п'ять дегустаторів у першій половині дня в освітленому приміщенні за відсутність у ньому стороннього фонового запаху. Дегустатори повинні оцінити смак і запах витяжок, використовуючи п'ятибальну систему оцінки (табл. 7.1).

Виявлення стороннього запаху і присмаку витяжки буде цілком певним, якщо число однакових відповідей дорівнює двом або більше. При оцінці в балах середня інтенсивність допустимого запаху і присмаку витяжки не повинна перевищувати 1 бал.

Таблиця 7.1

Смак і запах витяжок за п'ятибальною системою оцінки

Характеристика запаху (присмаку)	Інтенсивність запаху (присмаку)	Бал
1	2	3
Відсутність відчутного запаху (присмаку)	Немає	0
Запах (присмак) може виявити лише досвідчений дослідник	Дуже слабкий	1
Запах (присмак) невідчутний в перший момент, але виявлений при більш уважному дослідженні	Слабкий	2

1	2	3
Запах (присмак), легко виявлений навіть споживачем	Помітний	3
Запах (присмак) дуже помітний, який робить витяжку неприємною для споживання	Виразний	4
Запах (присмак) настільки сильний, що робить витяжку непридатною для споживання	Дуже сильний	5

7.3 ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНЮВАНOSTI

Величина, яка характеризує загальний вміст відновників (органічних і неорганічних), реагуючих із сильними окисниками, називають окиснюваністю або хімічною витратою кисню (ХВК). Окиснюваність звичайно виражають у міліграмах кисню, витраченого на окиснення. Окиснюваність можна визначити тільки у водній витяжці, бо витрата окисників на воду (контрольна проба) незначна і складає для дистильованої води 2...5мг О₂/л.

Улюбій водній витяжці можна визначити вміст неорганічних речовин спеціальними методами. За різницею між загальною окиснюваністю і витратами окисника на окиснення неорганічних сполук можна міркувати про вміст органічних речовин у досліджуваній водній витяжці.

Якщо у водній витяжці з пластмас містяться речовини, здатні звірюватися під час фільтрування або окиснюватись киснем повітря, фільтрувати досліджувану пробу не можна. В деяких випадках треба водну витяжку з полімерних матеріалів відфільтрувати крізь скляний фільтр.

Найбільш повного окиснення речовин досягають біхроматним методом.

7.4 БІХРОМАТНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНЮВАНOSTI

Метод ґрунтується на дії калій біхромату К₂Cr₂O₇ у розчині сульфатної кислоти як сильного окиснику. Хлорид-іони окиснюють кількісно до вільного Cl₂, тому з одержаного в аналізі результату за наявності у водній витяжці хлорид-іонів, необхідно відняти поправку: на 1мг хлорид-іонів витрачають 0,23мг кисню; схема окиснення біхроматом калію:



Хімічною витратою кисню (ХВК) називають величину, яка характеризує загальний вміст у воді органічних і неорганічних речовин, що реагують із сильними окисниками (у даному випадку з біхроматом калію). ХВК звичайно виражають в одиницях кількості кисню, витраченого на окиснення.

Реактиви

Калій біхромат, 0,1н (виготовляють із фіксаналу).

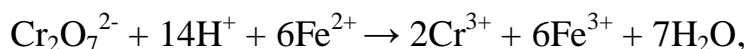
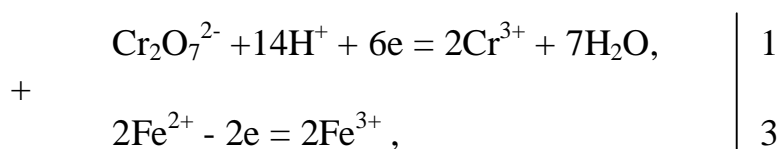
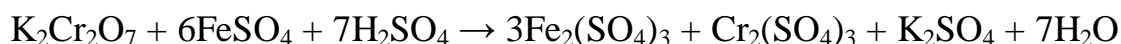
Сульфатна кислота, ч.д.а., густиною 1,84 г/см³.

Сіль Мора, 0,1н р-н: розчинюють ~40 г солі Мора в дистильованій воді, додають 20мл сульфатної кислоти (1,84) і розчин розбавляють дистильованою водою до 1л. Титр цього розчину визначають за титруванням розчином біхромату колію в день виконання досліду.

Індикатор – N-фенілантранілова кислота: 0,25 г індикатора розчиняють в 12 мл 0,1н розчину натрій гідроксиду NaOH і розводять водою до 250 мл.

Методика визначення

Визначення титру солі Мора: 5мл 0,1н розчину калій біхромату поміщують в колбу ємністю 250 мл, додають 50 мл дистильованої води і 10 мл сульфатної кислоти. Протягом 2 хв. суміш охолоджують, додають 3-4 краплі індикатора і титрують 0,1н розчином солі Мора до зміни забарвлення:



Розрахунок концентрації титрованого розчину — розчину солі Мора проводять, виходячи із співвідношення:

$$N_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4} = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7},$$

звідки
$$N_{\text{FeSO}_4} = (N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}) / V_{\text{FeSO}_4}. \quad (7.1)$$

Поправочний коефіцієнт K концентрації солі Мора розраховують за формулою:

$$K = 5 / V_{\text{FeSO}_4}. \quad (7.2)$$

«Холостий» дослід (а):

5 мл дистильованої води поміщують у колбу ємністю 250 мл, додають 5мл 0,1н розчину біхромату калію і 15 мл сульфатної кислоти. Протягом 2 хв. суміш охолоджують, додають 50 мл дистильованої води, 3-5 крапель індикатору і титрують 0,1н розчином солі Мора до зміни забарвлення.

Дослідження витяжки формальдегіду (b):

5мл досліджуваної витяжки поміщують у колбу ємністю 250 мл, додають 5мл 0,1н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і 15 мл сульфатної кислоти. Протягом 2 хв. суміш охолоджують, додають 50 мл дистильованої води, 3-5 крапель індикатору і титрують надлишок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1н розчином солі Мора до зміни забарвлення.

Хімічну витрату кисню (ХВК) у мг кисню на 1 л витяжки обчислюють за формулою:

$$\text{ХВК} = (a-b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000 \cdot K/V, \quad (7.3)$$

де a – об'єм розчину солі Мора, витраченого на титрування в «холостому» досліді, мл;

b – об'єм того ж розчину солі Мора, витраченого на титрування досліджуваної витяжки, мл;

N – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину солі Мора;

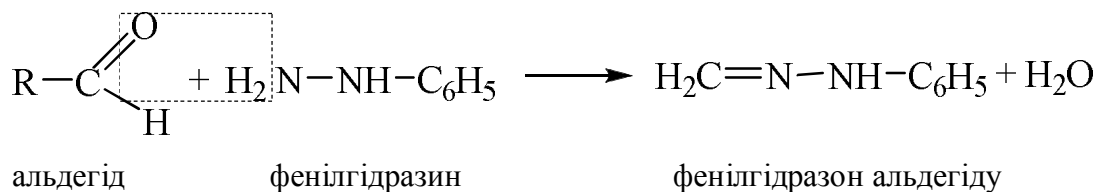
V – об'єм досліджуваної витяжки, мл;

8 – еквівалент кисню;

K – поправочний коефіцієнт титру солі Мора.

7.5 ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ ЗА ДОПОМОГОЮ ХЛОРИДУ ФЕНІЛГІДРАЗИНУ

Альдегіди реагують із фенілгіدразином $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ з утворенням фенілгідазонів альдегідів.



Фенілгідазони – кристалічні речовини з характерними температурами плавлення, тому їх застосовують для виділення й ідентифікації альдегідів. Під час гідролізу у присутності мінеральних кислот фенілгідазони утворюють вихідні альдегіди.

Хімізм реакції полягає у тому, що при додаванні фенілгідазину до розчину, який містить формальдегід у присутності окисника ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) відбувається окиснення фенілгідазину на фенілгідазон, причому проміжний продукт цього окиснення реагує з формальдегідом, утворюючи речовину, забарвлену на оранжево-червоний колір.

Визначення формальдегіду проводять негайно після одержання витяжки, бо за її зберігання кількість леткого формальдегіду швидко зменшується.

Реактиви

Хлорид фенілгідазину ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$), 1% водний розчин (свіжовиготовлений і відфільтрований);

Калій гексаціаноферрат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль), 5% водний розчин;

Хлоридна кислота концентрована.

Методика визначення

Перегонку формальдегіду здійснюють із витяжки з водяним паром і в зразку одержаного дистиляту проводять його визначення.

До 10 мл дистиляту додають 2 мл розчину хлориду фенілгідрозину і перемішують. Потім додають 1 мл розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 5 мл концентрованої HCl і знову перемішують. У присутності формальдегіду розчин забарвлюється в оранжево-червоний колір. За незначну кількість формальдегіду (1-10 мкг у 10 мл) розчин має забарвлення від жовтуватого-рожевого до інтенсивно-рожевого. Чутливість 0,1 мг/л (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Приблизне визначення формальдегіду за допомогою хлориду фенілгідрозину

Забарвлення за розглядання збоку	Забарвлення за розглядання зверху вниз	Забарвлення за розглядання зверху вниз під кутом 45°	Вміст формальдегіду, мг/л
Слабко-рожево-жовта опалесценція	Рожево-жовта опалесценція	Дуже слабо виявлене рожево-жовте забарвлення	0,1
Слабко виявлене жовто-рожеве забарвлення	Рожеве з жовтуватим відтінком забарвлення	Слабко-рожеве	0,3
Рожеве	Рожеве	Інтенсивно-рожеве	0,5
Інтенсивно-рожеве	Рожеве з червоним відтінком	Рожево-червоне	0,9

Допустима кількість міграції ДКМ формальдегіду з полімерних матеріалів у модельні середовища – 0,1 мг/л.

Питання для самоконтролю

1. Сенсорний аналіз продуктів харчування.
2. Основні напрямки сучасної тенденції розвитку органолептичного аналізу.
3. Виявлення стороннього запаху і присмаку.
4. Титриметричний метод визначення окиснюваності витяжок.
5. Визначення формальдегіду хімічним методом аналізу.

Лекція 8. ПЕРЕРОБКА ПЛАСТМАСОВИХ ВІДХОДІВ ЯК НАЙБІЛЬШ ОПТИМАЛЬНИЙ МЕТОД ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

План

- 8.1 Переробка пластмасових відходів за заводськими технологіями
- 8.2 Метод багатокомпонентного миття відходів для здобування багатошарових полімерних матеріалів
- 8.3 Піролітичні методи утилізації пластмас
- 8.4 Фото- та біодеструкційні полімери
- 8.5 Використання пластмасових відходів у вигляді добавок
- 8.6 Синтез біорозкладуваних полімерів

Література: [4].

Ключові поняття і терміни: *пластмасові відходи*.

Зростання видобування природного газу і нафти, а також підвищення попиту на них у сферах промисловості і побутових послуг призвели до різкого підвищення виробництва полімерних матеріалів і збільшення відходів.

Пластмаси відносно мало використовують як вторинну сировину. Це пояснюється різноманітністю типів пластмас, які містять, крім полімерів, велику кількість інших компонентів, що ускладнює сортування і переробку пластмасових відходів, особливо побутових.

Основними напрямками утилізації пластмасових відходів є: поховання на полігонах і звалищах; переробка з використанням заводських технологій; сумісне спалювання відходів пластмас із міським сміттям; піроліз і окреме спалювання в спеціальних печах; використання відходів пластмас як готового матеріалу для других технологічних процесів.

8.1 ПЕРЕРОБКА ПЛАСТМАСОВИХ ВІДХОДІВ ЗА ЗАВОДСЬКИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ

Перша стадія включає сортування відходів за зовнішнім виглядом, відділення непластмасових компонентів. На другій стадії в результаті одно- або дво-стадійного подрібнення одержують півфабрикат. На третьому етапі подрібнений півфабрикат відмивають від органічних і неорганічних забруднень різними розчинами, миючими засобами і водою, а також відділяють його від домішок. Четверта стадія залежить від обраного способу розділення відходів за видами пластмас. Якщо перевагу віддають мокрому способу, спочатку проводять розділення відходів, а після нього – сушку. За умови реалізації сухого способу спочатку подрібнені відходи сушать, а потім класифікують. На п'ятій і шостій стадіях висушені і подрібнені відходи змішують за необхідністю зі стабілізаторами, барвниками, наповнювачами, іншими компонентами і гранулюють. Часто на цій стадії відходи змішують з товарним продуктом.

На сьомій, заключній стадії процесу гранулят переробляють у вироби. Ця стадія практично не відрізняється від процесу переробки товарного продукту відносно застосованого обладнання, але потребує специфічного підходу до вибору режимів перероблення.

При досягненні достатньо високого ступеня очищення і виділення індивідуальних відходів від сумішей, а також при попередньому розподіленні відходів за видами пластмас їх переробка аналогічна переробці первинних матеріалів.

Звичайно вміст відходів у сумішах із товарним продуктом не повинен перевищувати 20%, у противному разі значно погіршується блиск поверхні, з'являється шорсткість.

Достатня стабільність якості матеріалів із відходів дозволяє використовувати їх для отримання визначених видів пластмасових виробів. Так, із відходів поліетилену високого тиску виготовляють труби, прокладки, плівки, ущільнюючі профілі. Відходи поліетилену низького тиску (ПЕНТ), який добувають методом лиття, переробляють в елементи будівельних конструкцій (опалубки), а відходи поліпропілену (ПП) – у сантехнічні деталі, ручки для столярних виробів тощо.

Утилізація полімерних відходів можлива також без попереднього сортування. Це робить процес більш дешевим, але фізико-механічні властивості таких виробів значно нижче.

8.2 МЕТОД БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО МИТТЯ ВІДХОДІВ ДЛЯ ЗДОБУВАННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Широко розповсюджений метод багатокомпонентного лиття, який передбачає використання відходів для добування багатошарових полімерних матеріалів. Зовнішній шар – це, як правило, товарні пластмаси високої якості, стабілізовані, певного кольору, які мають високі естетичні властивості. До внутрішнього шару не ставлять високих вимог ні за фізико-механічними показниками, ні за зовнішнім виглядом. Матеріал може бути не стабілізованим і не забарвленим. До складу такого шару часто включають дешеві наповнювачі – тальк, барій сульфат, скляні і керамічні кульки, спінюючий агент. Такий склад внутрішнього шару дозволяє значно знизити вартість виробу й утилізувати відходи.

8.3 ПІРОЛІТИЧНІ МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТМАС

У країнах із розвинутою промисловістю все більше розповсюдження знаходять піролітичні методи утилізації пластмас.

При піролізі пластмас частіше застосовують безпосереднє нагрівання, яке забезпечує високий коефіцієнт теплопередачі, збільшує продуктивність установок і знижує капіталовкладення в їх будівництво й експлуатацію у порівнянні зі способами непрямого нагрівання. Для реалізації способів безпосереднього нагрівання застосовують оборотні печі, вертикальні реактори шахтного типу, системи з «киплячим» шаром тощо.

Термічну утилізацію пластмас методом спалювання доцільно використовувати тільки у тих випадках, коли є надійні апарати очищення газів після спалювання, а також коли не можуть бути застосовані більш раціональні методи регенерації, які передбачають вторинну переробку.

8.4 ФОТО- ТА БІОДЕСТРУКЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ

Для скорочення часу утилізації відходів пластмас розроблено спеціальні типи полімерів із регульованим терміном експлуатації.

Як правило, це фото- або біодеструкційні полімери, які під дією світла, тепла, повітря і мікроорганізмів у ґрунті розкладаються на низькомолекулярні продукти й асимілюють у ньому, включаючись так у замкнутий біологічний цикл. Особливістю цих полімерів є можливість зберігати необхідні споживчі властивості протягом усього періоду експлуатації і тільки після цього відчувати фізико-хімічні і біологічні перетворення, зумовлюючи деструкцію і руйнування.

Наприклад, під дією УФ-випромінювання за штучних або природних умов фотодеструкційні полімерні матеріали спочатку розтріскуються, потім розсіпаються на куски різних розмірів, а далі перетворюються в порошок.

Другий спосіб добування полімерів, здатних розпадатися під дією мікроорганізмів, ґрунтується на добуванні до полімерної матриці речовин, які легко руйнуються і засвоюються мікроорганізмами.

Існує також спосіб синтезу біоруйнованих полімерів завдяки уведенню в їх склад спеціальних штамів мікроорганізмів, які здатні поглинати окремі елементи полімерів і руйнувати їх.

8.5 ВИКОРИСТАННЯ ПЛАСТМАСОВИХ ВІДХОДІВ У ВИГЛЯДІ ДОБАВОК

Як спосіб утилізації пластмасових відходів можна розглядати використання їх у вигляді добавок. Наприклад, утилізація відходів поліолефіну в композиціях із бітумом є одним із ефективних напрямків, який дозволяє модифікувати властивості асфальтових дорожніх покриттів, підвищуючи їх міцність, водостійкість.

Більшість природних полімерів або їх похідних є джерелом харчування для мікроорганізмів. Навпаки, більшість синтетичних полімерних матеріалів не являються харчовим середовищем для мікроорганізмів і в їх присутності розмноження останніх пригнічується. Але наявність у складі пластмас карбонвмісних наповнювачів, пластифікаторів, стабілізаторів може призвести до руйнування виробів, виготовлених навіть із достатньо стійких полімерів.

До твердих побутових відходів (ТПВ), облічуваних нормою накопичення, належать відходи, утворені в житлових будинках, включаючи відходи від поточного ремонту квартир, відходи продуктів згоряння в обладнанні місцевого опалення, опавші листя, відходи упаковки.

Значну частину ТПВ складають відходи упаковки, причому їх більша частина увозиться разом із продуктами і товарами з-за кордону. За відсутності у

державі законодавчої бази в сфері упаковки і пакувальних відходів хімічний склад як вітчизняної, так і увезеної упаковки практично ніким не контролюється.

Норма накопичення ТПВ змінюється, відбиваючи стан постачання населення товарами, і в той же час вона значно залежить від місцевих умов. Склад і об'єм побутових відходів надзвичайно різноманітні і залежать не тільки від країни і місцевості, але і від пори року та багатьох інших факторів.

Темпи зростання звалищ у розвинених країнах світу випереджають усі зроблені раніше прогнози. Об'єм сміттєвих звалищ збільшується на 6% за рік, випереджаючи зростання чисельності населення нашої планети. Кожний житель міст Західної Європи зараз щорічно викидає на звалище біля 400кг відходів (з них не менше 100-150 кг – відходів упаковки), а житель США – до 500 кг (відповідно 150-200 кг відходів упаковки).

Підраховано, що збереження цієї тенденції може привести в середині ХХІ століття до утворення навколо великих міст кільцевих звалищ висотою в 2-3 м. Уже сьогодні звалища сміття навколо великих міст переповнені і практично не можуть приймати відходи.

Такі високі темпи зростання ТПВ обумовлені тим, що в останні десятиліття вони визначаються не стільки приростом населення, скільки зміною його доходів і образу життя. Суспільство викидає все більше залишків продовольства, використовує все більше обгорткових і пакувальних матеріалів, побутової техніки, яка все швидке морально старіє, виходить із моди, і при цьому всі ці побутові відходи частіше попадають уже не на «цивілізовані» звалища з контролем забруднень навколишнього середовища (тобто звалища з системою збору солей, метану, щоденними покриттями тощо), а на «дикі» звалища, які, як правило, заборонено законами. В більшості міст промислових країн світу стає все важче знайти місця для поховання відходів, які б мали достатню ємність, доступність і не руйнували навколишнє середовище. До речі, і екологи, і цивілізовані виробники, і споживачі пакувальної продукції вважають, що пакувальні відходи – це «золоте дно», якщо звичайно серйозно займатися їх глибоким сортуванням і переробкою.

Структура ТПВ за останні десятиріччя суттєво змінилась. Якщо на початку століття сміттєві звалища міст склалися переважно з залишків продовольства і важкої фракції каналізаційних стоків, то зараз на першому місці перебувають такі компоненти, як папір, скло, метали, полімери. Узагальнення даних по 51 місту Європи, проведене Європейською асоціацією утилізації ТПВ, дозволило установити, що об'єм сухих відходів (папір, скло, пластмаса, метал, текстиль, тобто в основному відходи упаковки) нині уже в два рази перевищує об'єм органічних відходів (залишки продовольства, важкі фракції каналізації). Усереднені оцінки звичайно характеризуються наступними пропорціями: побутове сміття містить нині 20-50% відходів тари і упаковки, до 40% харчових відходів, по 2-5% чорних і кольорових металів і пластмас, 4-6% будівельного скла і текстилю.

Зараз найбільш розповсюджений спосіб знищення ТПВ – поховання на полігонах. Але й цей простий спосіб супроводжують наступні проблеми:

– збільшення об'ємів відходів і виникаюче в результаті переповнення існуючих полігонів ТПВ.

– негативні екологічні фактори: забруднення ґрунтових вод, неприємний запах, розповсюдження відходів на близько розташовані території з-за сильного вітру, неконтрольоване утворення звалищного газу (ЗГ), утвореного в результаті біологічного перетворення відходів, самозаймання – це тільки деякі проблеми, які необхідно вирішувати екологам і муніципальній владі.

– перенос полігонів із відходами на великі відстані від великих міст внаслідок відсутності майдану близько них і виникаюче з-за цього збільшення вартості транспортування ТПВ.

Зараз найважливішим є питання вторинної переробки відходів з метою комерційно вигідного використання потенціалу полігонів ТПВ. Для рішення цієї проблеми необхідно розробити технології з утилізації і витягання метану, добутого із звалищного газу. Виникла окрема галузь промисловості, яка займається добуванням метану зі звалищ ТПВ.

В усьому світі ставку роблять саме на переробку відходів. Якщо в Європі і США переробляють 50 і більше процентів пакувальних відходів, то в Україні – не більше 15.

Відходів надто багато. щоб зараз перероблювані підприємства могли справитися з ними. Тому тимчасовим етапом, не дозволяючим великим містам, попростому, загрузнути у відходах, є спалювання відходів у сміттєспалювальних заводах. Багато країн ЄС визнали спалювання відходів небезпечним методом і практично заборонили його застосування. Сміттєспалювальні заводи призводять до утворення токсичної золи, не рахуючи, наприклад, аерозольних продуктів горіння, заражених діоксинами. Ця суміш уражає людей на генному рівні.

Тому вчені, по-перше, пропонують увести повну заборону на спалювання сміття в містах, по-друге, узаконити залогову вартість і відповідальність виробника продукції за «безпечну переробку пакувальних відходів» і перетворення їх на дефіцитну вторинну сировину.

Роздільний збір сміття і його переробка – єдиний екологічно й економічно прийнятний спосіб знизити наростаючий об'єм відходів міста.

Підраховано, що організація роздільного збору відходів на самому першому етапі заощадить не менше 50 млн грн за рік бюджетних грошей. Далі заощадження буде рости – з ростом числа людей, сортуючих відходи. Уже зараз багато городян готові збирати сміття роздільно, вносячи так свій вклад у збереження природи.

У відповідності з міжнародним екологічним законодавством повинно бути:

- забезпечено пріоритети утилізації відходів над їх розміщенням;
- повинен діяти принцип відповідальності виробників за утилізацію їх продукції в кінці життєвого циклу;
- заборонено увіз на територію держави продукції, яка в кінці свого життєвого циклу не може бути використана як вторинний ресурс;
- застосовано найкращі приступні технології в галузі поводження з відходами;
- використано новітні науково-технічні досягнення з метою реалізації маловідходних і безвідходних технологій.

З практичного погляду застосування синтетичних полімерів, добутих з нафти і газу хімічним шляхом, поширених із початку ХХ століття, що замінили дерево, шовк, метал, було виправданим.

Але, як усім відомо, зараз ми натрапили на величезне накопичення нерозкладуваних матеріалів у нашому навколишньому середовищі. Тому, природно, полімери, які біологічно розкладаються, звернули на себе особливу увагу у XXI ст.

В усьому світі вчені, спеціалісти, що працюють у сфері упаковки, постійно шукають нові способи скорочення об'ємів пакувальних відходів, усе більше забруднюючих навколишнє середовище.

8.6 СИНТЕЗ БІОРОЗКЛАДУВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Одним із таких способів є утворення біорозкладуваної (або біодеградуваної) полімерної упаковки. Питання загрози полімерних відходів навколишньому середовищу були поставлені у світовому масштабі і почали обговорюватися ще в середині минулого століття.

Зараз 40% усього побутового сміття – полімери; загальна маса твердих побутових відходів, викинута на звалища, має у своєму складі наступні пакувальні матеріали: поліетилен (ПЕВТ і ПЕНТ) – 35-38%; полівінілхлорид (ПВХ) – до 20%, полістирол (ПС) – до 15%; поліпропілен (ПП) – 8-10%; інші пластики, в тому числі ПЕТ-пляшки – 12-17%.

Відходи упаковки в нашій країні поки що майже не відділяються із загального об'єму ТПВ, їх збором і подальшою переробкою ніхто не займається. Здійснюються тільки окремі зусилля в цьому напрямку. Наприклад, у деяких регіонах утворюються пункти з прийому й переробки споживчої тари, зібраної у населення, або з розділення змішаних відходів.

Відомо, що відходи полімерів, у тому числі пакувальних матеріалів, піддають похованню в землі, або утилізації, яка здійснюється одним із трьох напрямків: спалювання, піроліз, ресайклінг. Очевидно, що ні поховання, ні утилізація не покращують екологічну обстановку. Недавно довговічність синтетичних полімерів визнавалась їх основною позитивною якістю, згідно з сучасним уявленням ця особливість сполучена зі значними проблемами і в перспективі є серйозною загрозою для екології. Моніторинг виявив, що 90% відходів іде на поховання, а 10% піддається спалюванню.

Проблема накопичення полімерного сміття у свій час стала поштовхом до розробки сполук, здатних за відповідних умов піддаватися біодеградації (тобто біорозкладанню). При цьому утворюються нешкідливі для живої і неживої природи речовини. Такі біорозкладувані полімери використовуються передусім в області упаковки.

Основою таких порівняно нових матеріалів є ПЕВТ і крохмаль злакових рослин як біорозкладувана добавка. У крохмалевмісну композицію вводять також антиоксиданти для зменшення деструкції у процесі переробки композиції у виробі. При переробці композиції в упаковку може відбуватися карамелізація (самозаймання) матеріалу, тому, щоб уникнути цього, використаний крохмаль, необхідно сушити до 1% вмісту залишкової вологи, а також ретельно контролювати температуру розплаву.

Муніципальна влада й екологи шукають альтернативні шляхи утилізації полімерних матеріалів. Переробка використаних пластмас (раціоналізована си-

стема їх збору і переробки в продукти, що мають споживчу вартість) є одним із таких шляхів. Але він застосовний тільки до обмеженої кількості видів пластмас. Серйозною проблемою є шукання ринку збуту переробленого матеріалу, який має, як правило, погані якісні показники у порівнянні з первинним матеріалом. Крім того, перед початком переробки треба сортувати пластик за видом і кольором, що здорожує вартість вторинної переробки.

Умови вторинної переробки біорозкладаваних полімерів підрозділяються на організовану утилізацію (компостування) й утилізацію за природних умов.

Компостування є таким підходом до утилізації, який у багатьох випадках кращий. Але для його життєздатності, необхідні пластмаси, здатні повністю і безпечно розкладатися в природному середовищі. Крім того, необхідна відповідна інфраструктура, включаючи системи збору відходів і обладнання для компостування.

Утилізація за природних умов передбачає наявність кисню повітря і дію УФ-опромінення. При добуванні біорозкладаваних полімерних матеріалів ураховують, що процес деструкції (руйнування) базового полімеру за цих умов практично не прискорюється. Для його інтенсифікації у склад полімерної матриці вводять добавки, прискорюючі її розпад під дією УФ-опромінення. До таких добавок належать сополімери на основі етилену і моносахариду Карбону, вінілкетони й інші матеріали.

Один із таких біодеградованих полімерів – Biopol (фірма ISE, Англія). Це біосинтетичний сополімер-полігідроксибутират або полігідроксивалерат. Його добувають із біомаси бактерій визначеного штамму, який культивують на вуглеводневих поживних середовищах. Варіюючи відношенням мономерних ланок, можна добути полієфірні матеріали з різними властивостями. Biopol цілком відповідає поставленим до упаковок одно- та дворазового застосування вимогам: легко розкладається під дією біологічних факторів в анаеробних умовах (наприклад, усередині компосту або під землею), а також на полях зрощення або у воді, час розкладання – від 6 до 36 тижнів. Другим прикладом біорозкладаваного полімеру на основі гідроксикарбонової кислоти (або її лактиду) може слугувати Nopon фірми Wamer-Lambert (США). Цей матеріал у присутності вологи здатний розкладатися як на повітрі, так і в анаеробних умовах. Nopon побудований із залишків молочної кислоти, тому його метаболізують не тільки мікроорганізми, але й комахи.

Матеріал Bioscell (Франція) створений на основі ацетату целюлози, в яку вводять різні добавки і пластифікатори, сприяючі розкладанню матеріалу під впливом факторів навколишнього середовища, в тому числі сонячної радіації. За своїми фізико-механічними властивостями він нагадує ПЕНГ, але має більш високі міцнісні характеристики і прозорість. Після поглинання у воду упаковка з такого матеріалу набухає і через 6 місяців до 40% матеріалу розкладається, перетворюючись у Карбон (IV) діоксид і воду. Повне розкладання матеріалу здійснюється протягом 18 міс. завдяки діянню ґрунтової мікрофлори.

У США широке розповсюдження отримали біорозкладавані на відкритому повітрі упаковки під загальною назвою TONE. Основою для їх виробництва

служує полікапролактаму, який добре сполучається механічним способом із багатьма пластиками (ПЕ, ПП, ПВХ, ПС, ПК, ПЕТ).

Суттєва позитивна якість цієї групи матеріалів – їх належність до термопластів, достатня приступність і низька вартість, легкість переробки різними методами, високий рівень властивостей і швидкість розкладання на відкритому повітрі.

У склад нового біорозкладаваного матеріалу Mater-Vi (Італія) входить базовий полімер поліамід-6 (6,6) і різні добавки природного походження (від 60 до 90%), а також синтетичні нетоксичні полімери з низькою молекулярною масою (допущені до безпосереднього контакту з харчовими продуктами), мають добру гідрофільність і достатньо високу швидкість розкладання під впливом природних біологічних факторів. Упаковки з цього матеріалу, вивезені на звалища, цілком розкладаються практично без залишку, не наносячи шкоди навколишньому середовищу.

В Російській Федерації розробкою біорозкладаваних крохмальовмісних продуктів для упаковки займається НПО з крохмальових продуктів сумісно з проблемною лабораторією полімерів. Тут створюються нові напрямки і проводяться дослідження з розробки широкого асортименту матеріалів на основі різних видів крохмалю, крохмальовмісних продуктів, технічних лігнінів і білків.

Переваги біополімерів. Переваги біополімерів очевидні. Їх виробляють із рослинної сировини (типу кукурудзи, картоплі, деревини або бурякового цукру), яка на відміну від корисних копалин, відтворювана, що сприяє збереженню копалин для майбутніх поколінь. Крім того, культивування такої рослинної сировини відкриває нові можливості застосування в сільськогосподарській галузі. Вона має низький бар'єр пропускання кисню, водяної пари (оптимальне для використання в галузі харчової упаковки), стійкість до розкладання за звичайних умов, швидко і повну розкладаваність або за спеціально створених, або за природних умов (відсутність проблем з утилізацією відходів, незалежність від нафтохімічної сировини).

Успіх впровадження біопластмас буде залежати від забезпечення біорозкладаваних пластмас податковими пільгами: виробники такої упаковки повинні платити менше за її утилізацію, ніж за полімерні пакувальні матеріали, які погано піддаються або зовсім не піддаються переробці. Успіх розповсюдження біорозкладаваної упаковки буде залежати і від реакції покупця: основна перевага біорозкладаваних пластиків, заявлена виробниками – їх безпечність щодо здоров'я людини.

Недоліки біополімерів. До недоліків біополімерів можна віднести наступне: обмежені можливості для великотоннажного виробництва, високу вартість (поки що в середньому 2-5 євро за кг). Економічна вартість, крім ціни продукту, містить також витрати на утилізацію і використання. Сюди ж слід віднести необхідність відведення посівної площі для вирощування сільськогосподарських культур, з яких добувають сировину для їх виробництва.

Крім того, слід відзначити, що виробництво і споживання біорозкладаваних пакувальних матеріалів, а також упаковок практично не вирішує проблему охорони населеного середовища від використаної полімерної упаковки. Причин тут декілька: важкість регулювання швидкості розпаду на звалищах під дією

факторів навколишнього середовища, технологічні труднощі виробництва; безповоротне загублення цінних сировинних паливно-енергетичних ресурсів, які при правильному і грамотному рішенні приносили б достатньо високий прибуток народному господарству. Тому знищення відходів шляхом створення і застосування швидкорозладуваних упаковок повинно мати обмежене і контрольоване застосування: за даними досліджень, не знижується небезпека негативного діяння матеріалів і продуктів їх розпаду на природу і тварин. Не всі уважають, що біорозкладавані полімери-однозначне рішення проблеми полімерних відходів.

Головну заклопотаність викликає упаковка на основі зерна, яка добувається з полімолочної кислоти (PLA). Якщо її виробляти з молотої пшениці, то вона стає схожою на традиційні пластмаси з поліетилентерефталату (ПЕТ).

Заклопотаність зростає, бо нове покоління біополімерів завершує свій шлях на звалищах. Там вони розкладаються без участі кисню, вивільнюючи метан – парниковий газ, у 23 рази більш потужний за Карбон (IV) діоксид. Національна адміністрація США з океану і атмосфери повідомила про різке збільшення загальносвітових викидів метану в минулому році. З думкою США одностайні і представники фінансованої британським урядом програми Waste and Resources Action (WRAP): «Те, що цей матеріал може руйнуватися за природних умов, само по собі не означає, що він гарний. Якщо його відправляти на звалище, то він руйнується і виділяє метан. Перехопити удається лише якусь його частину».

Типи біопластмас. Зараз розробка біополімерів ведеться за трьома основними напрямками: виробництво біорозкладаваних поліефірів на основі гідроксикарбінкових кислот; надання біорозкладаваності промисловим полімерам; виробництво пластичних мас на основі відтворюваних природних компонентів.

Біорозкладавані поліефіри (полімери на основі гідроксикарбінкових кислот). Одним із самих перспективних біопластиків для застосування в упаковці є полілактид – продукт конденсації молочної кислоти. Його добувають як синтетичним способом, так і ферментативним бродінням декстрази цукру або мальтози сусле зерна і картоплі, які є відтворюваною сировиною біологічного походження.

Полілактид – прозорий безкольоровий термопластичний полімер, перероблюваний усіма методами, застосованими для переробки термопластів. Із листів полілактиду можна формувати тарілки, підноси, добувати плівку, волокно, упаковку для харчових продуктів, імплантанти для медицини.

Але широке його застосування стримується низькою продуктивністю технологічних ліній і високою вартістю добутого продукту.

Пластичні маси на основі відтворюваних природних компонентів. Це пластмаси, в склад яких можуть входити крохмаль, целюлоза, хітозан, протеїн. Із композицій на їх основі створюють одноразовий посуд, плівки для упаковки і сільського господарства тощо. Спінені листи, разовий посуд одержують із композицій, які містять гранульований крохмаль і водний розчин полівінілового спирту.

Надання біорозкладаваності промисловим полімерам. Проблема надання властивостей біорозкладаваності добре освоєним багатотоннажним промисловим полімерам (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полістирол, поліетилентерефталат) займає важливе місце в дослідженнях.

Активно розробляються три напрямки:

– уведення в структуру біорозкладаваних молекул, які містять у своєму складі функціональні групи, сприяючі фоторозкладанню полімеру;

– добування композицій багатотоннажних полімерів з біорозкладаваними природними добавками, здатними у визначений момент часу ініціювати розпад основного полімеру;

– напрямний синтез біодеградованих пластичних мас на основі промислово освоєних синтетичних продуктів. Ряд компаній уже зараз пропонують матеріали, в яких можна регулювати параметри біорозкладання. Наприклад, британська компанія Symphony Environment Ltd. випустила на ринок добавку-продеградант для розкладання полімерів d2w. В залежності від кількості й якості стабілізаторів, які входять у добавку, повне розкладання упаковки може варіювати в термінах від трьох місяців до п'яти років. Добавку уживають у виробництві основних матеріалів для виготовлення упаковки з поліетилену і поліпропілену. Її успішно використовують у багатьох країнах світу, серед яких Канада, Велика Британія, США, Франція, Італія, Бразилія, Індія та ін.

Сфера застосування добавки велика: пакети для різних потреб; рукавички, фартухи, хіли в медичних установах, харчові плівки для заморожених продуктів, хліба; полімерні плівки для упакування різних виробів (одягу, журналів, сигарет тощо); захисні і пакувальні (бульбачкові) плівки; жорстка упаковка: одноразовий посуд, сулії тощо; будь-які інші вироби, яким необхідно надати властивість «швидко зникнути».

Добавка-продеградант – каталізатор реакції руйнування вуглецевих зв'язків у молекулах полімеру й їх окиснення через «запрограмований» період часу.

Період розкладання визначається рецептурою добавки і залежить від вимог до виробу. Якщо це пакет під заморожені овочі, то потрібно використання добавки із запрограмованим терміном зберігання в декілька років. Якщо тонка стрейтч-плівка для швидкого фасування в супермаркетах – закладається короткий термін зберігання. Діяння добавки починається не зразу після виробництва матеріалу, а через деякий час, бо заважають цьому спеціальні стабілізатори у складі добавки.

Важливою перевагою нового продукту є те, що пластики з добавкою-продеградантом зникнуть за будь-яких умов на відміну біополімерів, для розпаду яких потрібні визначені умови щодо світла, повітря, вологості, тепла тощо. При цьому продукти розкладання – Карбон (IV) діоксид, вода, гумус – абсолютно безпечні для людини і навколишнього середовища.

Питання для самоконтролю

1. Переробка пластмасових відходів за заводськими технологіями – найбільш оптимальний метод їх використання.
2. Піролітичні методи утилізації пластмас.
3. Фотодеструкційні полімерні матеріали.
4. Біодеградована полімерна упаковка та її переваги і недоліки.
5. Пластичні маси на основі відтворювальних природних компонентів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гетьманчук, Ю. П. Хімія високомолекулярних сполук: підручн. для вищ. навч. закл. / Ю. П. Гетманчук, М. М. Братичак; Нац ун-т «Львів. Політехніка». – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. Політехніка», 2008. – 460 с.
2. Кононенко, Л. В. Ідентифікація пластмас: навч. посібн. / Л. В. Кононенко, А. А. Дубініна, В. Д. Безуглий – Харків : ХДАТОХ, 2002. – 182 с.
3. Гуричева, З. Г. Санитарно-химический анализ пластмасс. / З. Г. Гуричева, Л. Н. Петрова, Л. В. Сухарева и др. – Л. : Химия, 1977. – 272 с.
4. Федоренко, О. І. Основи екології: підручник / О. І. Федоренко, О. І. Бондар, А. В. Кудін. – К. : Знання, 2006. – 543 с.
5. Полимерные композиционные материалы <http://p-km.ru/>

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Лекція 1. СТРУКТУРА ПОЛІМЕРІВ.....	4
Лекція 2. СТАНОВЛЕННЯ УЯВЛЕНЬ ПРО ПОЛІМЕРИ.....	8
Лекція 3. ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ.....	12
Лекція 4. ПОПЕРЕДНІ ВИПРОБУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ.....	19
Лекція 5. ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПОЛІМЕРІВ.....	22
Лекція 6. ПРИНЦИПИ І МЕТОДИ САНІТАРНО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПЛАСТМАС.....	39
Лекція 7. ВИЗНАЧЕННЯ МІГРАЦІЇ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН З ХАРЧОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	45
Лекція 8. ПЕРЕРОБКА ПЛАСТМАСОВИХ ВІДХОДІВ ЯК НАЙБІЛЬШ ОПТИМАЛЬНИЙ МЕТОД ЇХ ВИКОРИСТАННЯ.....	53
ЛІТЕРАТУРА.....	63

Навчально-методичне видання

Укладачі:

КОНОНЕНКО Людмила Василівна
МУРЛИКІНА Наталя Віталіївна

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПЛАСТМАС

Опорні конспекти лекцій

Підп. до друку р. Формат 60x84 1/16. Папір офсет.
Обл.-вид.арк. . Умов.-друк.арк. . Тираж прим. Зам. № .

Видавець і виготовлювач
Харківський державний університет харчування та торгівлі
Вул. Клочківська, 333, Харків, 61051.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2319 від 19.10.2005 р.