

УДК 678.746.222.543

Н.Р.Прокопчук, профессор; М.М.Резяко, профессор; В.Я.Полуянович, доцент; А.Я.Маркина, доцент; Ж.М.Зыськевич, инженер

ВРЕДНЫЕ ПРИМЕСИ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

The chemical structure, composition and number of harmful impurities in the raw materials, bands and glasses for food products made of various brands impact-resistance polystyrene are found out. The data on the harmful substances storing in the multi-treated material are obtained.

Ударопрочный полистирол (УПС) до настоящего времени используется для упаковки пищевых продуктов, т.к. считается, что при комнатной температуре тара из УПС не вредна для человека [1]. Вместе с тем ГОСТ на сырье [2] допускает содержание в полимере сотых долей процента стирола, этилбензола, изопропилбензола и бензальдегида, контролируемое газохроматографическим методом. При реализации технологического процесса получения упаковки из УПС ПДК устанавливается только по стиролу и окиси углерода. Цель настоящей работы - тщательное определение с помощью комплексного применения методов дериватографии и масс-спектрометрии химического строения, состава и количества вредных примесей в полимере на всех стадиях технологического процесса; для исходного сырья, экструдированной ленты и отформованного стакана, а также их накопления при многократном использовании отходов из УПС.

Сырьем служили 5 партий УПС (табл.1). Экструдированные листы и стаканы получены на Борисовском заводе "Полимиз". Исследования проводились на дериватографе фирмы ИОМ типа ОД-103 и масс-спектрометре типа МХ-1320. Условия записи дериватограмм: навеска 1 г, чувствительность весов 50 мг, ДТА -1/5, ДТГ-1/10, скорость нагревания - 7 град/мин, среда - воздух. Запись масс-спектров проводилась в диапазоне массовых чисел 12-400 со скоростью 10 масс.ед.в секунду при ионизирующем напряжении 50 В, ускоряющем напряжении 2 кВ., токе коллектора 30 мкА и температуре ионизирующей камеры 300°C. Идентификация компонентов газовой смеси проводилась на основании данных [3,4].

Методика количественного определения примесей в УПС

методом дериватографии основана на том, что температура деструкции УПС существенно выше температуры кипения примесей, а температура стеклования УПС ниже её. При прогреве образцов из УПС на дериватограммах вначале наблюдается потеря массы, связанная с удалением из образца летучих примесей, сопровождающаяся затратой тепловой энергии (проявляется на кривой ДТА в виде эндоэффекта с максимумом при 140°C и концом при 260°C). Деструкция УПС проявляется на линии ДТА в виде экзоэффекта с началом при 265°C и максимумом при 335°C. Температура 260°C, разделяющая эндо- и экзоэффекты, является той температурой, падение массы образца при которой соответствует количеству примесей, содержащихся в УПС.

Методика исследования молекулярного состава примесей в УПС на масс-спектрометре основывается на выделении примесей в вакуум $\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст. при нагревании 0,5 г образца в реакторе из нержавеющей стали до 260°C со скоростью 7 град/мин., присоединенном к системе напуска проб масс-спектрометра. В опытах обеспечивалось прохождение через ионный источник всей гаммы летучих примесей и проводилась запись температурной зависимости полного ионного тока в диапазоне 20-350°C через каждые 25°C, отражающей изменение состава и общего количества летучих продуктов при нагревании УПС.

Табл.1. Содержание примесей в УПС (% масс.) по данным дериватографии

Номер партии	Марка сырья	Сырье (крошка)	Лента	Стакан
1.	Импортная (США)	0,075	0,15	0,25
2.	УПС 0801 (з.п.797)	0,033	0,10	0,20
3.	УПС 0801 (з.п.760)	0,10	0,15	0,30
4.	Импортная (Саудовская Аравия)	0,09	0,12	0,20
5.	УПМ 0503	0,15	0,18	0,22

Проведенный анализ показал, что для всех партий переход сырье-лента-стакан (табл.1) сопровождается повышением содержания летучих примесей из-за термомеханоокислительной деструкции УПС, протекающей в процессах экструзии и

вакуумформования. Видно, что в процессе переработки для разных партий имеет место различное возрастание примесей: в 6 раз для партии N 2 и в 1,5 раза - для партии N 5. Исходное сырье УПС отличается по содержанию примесей более чем в 4 раза, а сформованные стаканы - не более, чем в 1,5 раза. Между содержанием примесей в сырье и готовом изделии не существует прямой корреляции, поскольку накопление примесей при переработке зависит как от устойчивости сырья к термомеханоокислительной деструкции, так и от выбора и поддержания режимов экструзии и вакуумформования.

Было установлено химическое строение всех летучих примесей, содержащихся в крошках (К), лентах (Л) и стаканах (С) для исследованных пяти партий УПС. В табл.2 приведены данные по относительному содержанию компонентов примесей для импортной (США) партии и одной из партий УПС 0801 (заводской N 760)

Табл.2. Относительное содержание компонентов (% масс.) в летучих примесях по данным масс-спектрометрии

r/z a.e. л	Химическое название компонентов	Сырьё импортное (США)			Сырьё УПС 0801		
		К	Л	С	К	Л	С
18	вода	7,8	2,3	1,9	6,9	4,1	3,4
54	бутадиен-1,3	1,4	0,3	0,1	1,2	0,9	1,0
92	толуол	0,6	-	-	-	-	-
94	фенол	-	-	-	19,0	17,0	17,4
104	стирол	76,9	89,0	90,7	44,1	47,8	46,5
105	этилбензол	0,7	0,7	0,5	7,9	12,5	13,0
120	изопропилбензол	0,3	0,8	0,5	5,1	3,2	3,2
122	фенетол	-	-	-	8,6	9,1	9,8
134	диэтилбензол	0,5	0,8	0,4	0,7	0,5	0,4
168	дифенилметан	-	-	-	1,4	0,9	1,1
196	1,2-дифенилпропан	0,5	0,4	0,3	0,5	0,7	0,7
208	2,4-дифенилбутен-1	5,3	2,8	4,1	0,3	0,5	0,7
220	2,4-дифенилпента- диен-1,3	6,0	2,9	1,5	4,3	2,3	2,8

Из табл. 2 видно, что в примесях, находящихся в сырье, преобладает стирол, образующийся дополнительно в лентах и стаканах из УПС в результате деполимеризации макромолекул полимера в процессе его переработки под воздействием тепла и механических напряжений. При этом при переработке отечественного сырья, наряду с незначительным увеличением содержания стирола в стаканах, заметно возрастает количество этилбензола и фенитола в импортном сырье и изделиях из него отсутствуют вредные вещества; фенол, фенетол, дифенилметан, а относительное содержание этилбензола и изопропилбензола составляет лишь десятые доли процента. В отечественном сырье, лентах и стаканах из него концентрация этих вредных веществ составляет от общего количества примесей 42-45% (за счет соответствующего понижения содержания в примесях стирола).

Количество воды в образцах колеблется от 1,9 до 7,8 % и закономерно снижается при переходе от сырья к изделию. По суммарному содержанию 2,4-дифенилбутен-1 и 2,4-дифенилпентадиен-1,3 импортное и отечественное сырье и изделия из них отличаются незначительно.

Известно [5], что добавление УПС до 20% по массе отходов не ухудшает гигиенических свойств изделий, используемых для контакта с пищевыми продуктами.

Табл. 3. Накопление примесей в УПС (% масс.) в зависимости от числа циклов переработки по данным дериватографии

Номер партии	Марка сырья	Число циклов переработки			
		0	1	2	3
1	УПС 0801	0.07	0.09	0.12	0.14
2	УПМ 0503	0.06	0.08	0.12	0.15
3	Styron	0.07	0.10	0.15	0.18

Количественные данные по накоплению вредных веществ в УПС при его многократной переработке в известной нам литературе отсутствовали. В связи с этим для трех партий ударопрочного полистирола, одна из которых - импортное сырье (Styron), исследовано влияние трехкратной переработки УПС на

содержание вредных примесей в нем. Как видно из табл. 3, содержание летучих примесей в УПС с увеличением числа циклов переработки до трех возрастает в 2-2,6 раза в результате термомеханоокислительной деструкции полимера под воздействием тепла и механических напряжений в процессе его экструзии.

Накопление примесей в полимере зависит как от устойчивости сырья (число циклов равно 0) и температурно-силовому воздействию, так и от выбора и стабильности режима экструзии. Учитывая заметное накопление вредных примесей с увеличением числа циклов переработки, можно рекомендовать использование отходов не в смеси с первичным сырьем, а индивидуально в качестве среднего самостоятельного слоя в трехслойной ленте, получаемой методом соэкструзии, где внешние слои упаковочного материала для пищевых продуктов сформованы из первичного УПС.

Таким образом, в результате комплексного применения дериватографии и масс-спектрометрии к анализу примесей, содержащихся в образцах, отобранных на всех стадиях технологического процесса получения тары из УПС, получены новые данные по количественному содержанию, химическому строению и составу вредных веществ, которые должны учитываться при контроле за качеством упаковки для пищевых продуктов, при соблюдении техники безопасности и экологических мероприятий на производстве, а также при использовании отходов в технологии производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 6-05-406-80. Характеристика сырья.
2. ГОСТ 15820-82. Полистирол и сополимеры стирола
3. Catalog of Mass spektral Data, USA, API, Pitsburg, 1951-1955
4. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Хромато- и масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. - Л.: Химия, 1982.
5. Петрова Л.Н., Бойкова З.К., Уиселева И.Н. Гигиенические свойства изделий из УПС, изготовленных с применением возвратных технологических отходов // Охрана окружающей среды при производстве пластмасс. - Л.: Химия, 1988.