

**Людмила ЧЕРНЯК,
Ніна МЕРЕЖКО,
Тарас КАРАВАЄВ**

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕЧНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ

На сучасному етапі виробу з полімерних і синтетичних матеріалів є одними з найбільш розповсюджених. Поряд з металами вони займають провідне місце в побуті, промисловому використанні, електронній галузі. В економічно розвинених країнах обсяги споживання пластмас і металів перебувають у пропорції 1 : 4, в Україні – 1 : 50.

Дефіцит полімерних матеріалів у вітчизняному виробництві та побуті компенсується за рахунок імпортованих із країн Європи.

Поряд із позитивними експлуатаційно-технічними та економічними показниками полімерні й синтетичні матеріали є небезпечними для здоров'я людини. Це зумовлено їхнім складом, що може спричинити емісію летких компонентів (залишкові мономери та органічні розчинники) до середовищ, які контактують із організмом людини. Серед них виділяються сполуки з віддаленою біологічною дією (стирол, формальдегід, вінілхлорид), сполуки, що негативно впливають на показники крові та процес кровотворення (бензол та його похідні), а також група мономерів, які мають загально токсичну та нейротоксичну дію (ефіри жирних кислот, парафінові та ін.). Полімерні синтетичні матеріали є мало інтенсивним, але досить постійним фактором забруднення повітря.

Закон України "Про санітарно-гігієнічне благополуччя населення" передбачає попередню гігієнічну регламентацію цих матеріалів.

Гігієнічна регламентація полімерних синтетичних матеріалів перед їх використанням у побуті та промисловості здійснюється відповідно до вимог нормативних документів [1–3]. В основу методів, регламентованих зазначеними документами, покладено принципи тонкошарової хроматографії та спектрофотометрії.

Рекомендовані методи недостатньо чутливі й потребують складних умов моделювання санітарно-хімічних досліджень. У зв'язку з цим, гостро постає питання про розробку коректного методу оцінки їх санітарно-хімічних показників.

Метою роботи є аналіз закономірностей міграції шкідливих компонентів із полістирольних полімерів і виробів із них для попередження їхнього негативного впливу на організм людини.

Стирол (вінілбензол) – хімічна речовина, яка використовується у виробництві полімерів, співполімерів і армованих пластиків. Полістирольні полімери широко застосовують для виготовлення плівок, ниток, труб та інших виробів технічного й побутового призначення.

Промислові джерела викидів стиролу є найбільш ймовірною причиною його впливу на населення в цілому. Іншими можливими джерелами є автомобільні відпрацьовані гази, тютюновий дим та інші процеси, пов'язані зі спалюванням промислових і побутових відходів. Незначний вплив стиролу на людину може мати місце при споживанні нею харчових продуктів, які упаковуються в контейнери з полістиролу.

Аналітичні обстеження харчових продуктів і упаковки показали, що стирол-мономер мігрує в модельні середовища як із жорстких, так і з еластичних полістирольних контейнерів [4]. Мінімальна концентрація стиролу в повітрі, контактуючому з жорсткими контейнерами із полістиролу, становила 0,2, а максимальна – 1,4 мг/м³. Мінімальна концентрація мономера у спіненому полістиролі – 0,3 мг/м³. Показники міграції стиролу з чашок, виготовлених зі спіненого полістиролу, в воду, чай і каву становили 0,0077–0,0078 мг/мл.

Як правило, концентрація стиролу в харчовому продукті в 3–4 рази нижче, ніж в упаковці. Разом із харчовими продуктами стирол потрапляє до організму людини в мінімальній кількості.

Самий високий рівень впливу стиролу відзначається на заводах із виробництва стиролу й полістиролу. Саме тому особливої уваги вимагають виробничі процеси, що мають місце в індустрії армованих пластиків. Можливий також його вплив на організм людини, працюючої в багатьох суміжних галузях промисловості.

Стирол проникає в організм в основному через легені (в меншій мірі – через шкіру та кишковий тракт), швидко всмоктується й розповсюджується по всьому організму [5].

Стирол в організмі відкладається в жирових тканинах. Він повільно виводиться із організму, що свідчить про можливість його накопичування в біологічних субстратах.

Як показали епідеміологічні дослідження, у робітників при тривалій дії стиролу на виробництві відзначалося зниження точності виконання психомоторних і візуально-моторних психологічних тестів, що вказує на несприятливу дію стиролу на периферійну нервову систему. Крім того, підвищується ризик появи раку лімфатичної системи.

Полістирол отримують полімеризацією стиролу декількома методами: при нагріванні у присутності ініціатора або без нього. Як ініціатор часто застосовують пероксид бензоїлу. Полімер відносно високої молекулярної маси з мінімальним вмістом остаточного мономера (приблизно 1 %) отримують при поступовому підвищенні температури від 80–110 °С до 140–150 °С. Реакція полімеризації у розчині бензолу, толуолу та інших розчинників протікає за відсутності ініціатора.

Широко розповсюджений водно-емульсійний метод полімеризації дає змогу вести процес при помірних температурах із високою швидкістю та отримувати полімер із великою молекулярною масою. Емульсійна суміш містить стирол, воду, емульгатор, ініціатор і поверхнево-активні добавки. Емульгаторами слугують різноманітні мила: олеати, стеарати, сіль сульфокислоти парафінових висококиплячих вуглеводів, касторове масло. Ініціаторами емульсійної полімеризації стиролу є водорозчинні пероксиди та гідрпероксиди (пероксид водню), персульфати амонію або калію, які додають до реакційної суміші в кількості 0.1–1 % маси мономера.

Суспензійна полімеризація, на відміну від емульсійної, протікає в краплях мономера, диспергованого у воді. До неї додається стабілізатор (крохмаль, желатин тощо) та ініціатор (пероксид бензоїлу, пероксид лаурилу, персульфат калію і натрію).

Полістирол добре суміщається із багатьма пластифікаторами – фталатами, фосфатами, що не змінюють властивості матеріалу при вмісті не вище 1 %.

Полімеризацією стиролу з акрилонітрилом у присутності бутадієнового або бутадієн-стирольного каучуку отримують емульсійним методом акрилонітрилбутадієнстирольні пластики (АБС). АБС-пластики володіють підвищеною хімічною стійкістю і в 2–3 рази більшою ударною міцністю, ніж ударостійкий полістирол. АБС-пластики випускають різних марок: АБС, СТАН, СНК і СНП.

Для підвищення теплостійкості полістиролу загального призначення стирол полімеризують з іншими мономерами: метилстиролом, акрилонітрилом, метилметакрилатом, на основі яких випускаються співполімери САМ, СН, МС і співполімер стиролу з метилметакрилатом і акрилонітрилом (МСН).

Полістироли легко переробляються у виробі литтям під тиском, екструзією, вакуум- і пневмоформуванням. Найбільш розповсдженим способом переробки полістиролу є лиття під тиском.

Екструзія полістиролу та співполімерів проводиться при температурі 160–200, а литтям під тиском – 160–230 °С – залежно від марки матеріалу.

Полістирол загального призначення недостатньо механічно тривкий, щоб його переробляти в листи для виготовлення крупногабаритних виробів. Для отримання таких виробів застосовують ударостійкий полістирол – продукт співполімеризації стиролу з каучуком.

Під час переробки полістиролів відбуваються процеси термічної та термоокиснювальної деструкції полімерів. Деструкція зумовлена реакціями розриву, заміщення, дисоціації ланцюга полімеру. При цьому в полімері утворюються мономерні сполуки – стирол, етилензол, ароматичні й ненасичені вуглеводні, метанол, формальдегід, оксид вуглецю [6].

При полімеризації стиролу з акрилонітрилом при температурі 260–330 °С залишковими в складі полімеру є: метилметакрилат, ціанистий водень, акрилонітрил, амоніак, стирол, формальдегід [6].

Санітарно-хімічні дослідження пластикових стирол-комбінованих імпортованих облицювальних матеріалів засвідчили, що при температурі 20 °С, насиченості 0.8 мг/м³, експозиції 24 год вони є хімічно стабільними й не виділяють у збуджуюче середовище стиролу та інших мономерів. При підвищенні температури до 40 °С спостерігається незначна емісія в контактуюче повітря мономерних сполук, яка не перевищує рівнів максимально допустимих концентрацій для атмосферного повітря.

Порівняльна характеристика санітарно-хімічних показників будівельних комбінованих полістирольних матеріалів наведена в таблиці.

Таблиця

Санітарно-хімічні показники повітря при температурі 40 °С та відсутності обміну повітря (мг/м³)

Матеріал (співполімер)	Країна-виробник	Стирол	Акрилонітрил	1.3-бутадиєн
Стирол із акрилонітрилом	Велика Британія	0.002–0.0025	0.025–0.035	–
Стирол із акрилонітрилом і бутадиєном	– " –	0.002–0.003	0.03–0.04	–
Стирол із акрилонітрилом і бутадиєн-стирольним каучуком (ударостійкий)	Німеччина	–	–	0.6–0.8
Стирол із вінілкарбазолом і акрилонітрилом	– " –	0.002–0.003	0.03–0.04	–
ГДК		0.003	0.04–1.3 (акрилова к-та)	1.0

СанПІНом 42123-4240–86 "Допустимые нормы миграции (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, и методы их определения" полістирол дозволений для використання в харчовій промисловості, у виробництві холодильників і посуду для холодних напоїв.

Полістирольні матеріали, які постачаються в Україну та отримали позитивну санітарно-гігієнічну оцінку, є хімічно стабільними.

За більшістю літературних джерел стирол має негативний вплив на організм на рівні значних концентрацій. Так, для неадаптованих індивідуумів запах стиролу відчутний при концентрації 3.06 мг/м³.

При підвищенні останньої до 420 мг/м^3 запах характеризується як сильний, але не неприємний. Короткочасна дія стиролу в концентрації вище 840 мг/м^3 супроводжується подразненням слизових оболонок очей та носа, і через декілька хвилин розвивається сонливість, нудота, відсутність рівноваги. Відзначені також випадки тривалого збереження симптомів [7].

Ознаки впливу стиролу на центральну нервову систему починають проявлятися при концентрації стиролу вище 840 мг/м^3 .

Установлені регламентом максимально допустимі концентрації для стиролу в атмосферному повітрі та питній воді (відповідно 0.001 мг/м^3 і 0.1 мг/л) досить далекі від показників його гострої токсичності.

Отже, можна стверджувати, що полістирольні матеріали й надалі залишатимуться перспективними в різних галузях промисловості та побуті, оскільки їм притаманна значна хімічна стійкість, що свідчить про їхні позитивні санітарно-гігієнічні властивості. Прийняті в Україні гігієнічні регламенти стиролу в контактуючих з організмом людини середовищах мають надійний запас.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Хімічна технологія і хімічна промисловість України. Аналітична інформація. Аналітично-консультативна рада з питань економіки при Верховній Раді України* // Режим доступу : <http://rada.gov.ua>.
2. ГОСТ 15820–82. Полистирол и сополимеры стирола. Газохроматический метод определения остаточных мономеров и незаполимеризовавшихся примесей. — Изд-во стандартов, 1982. — 11 с.
3. Закон України від 24.02.1994 № 4004-ХІІ "Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення" (з останніми змінами внесеними Законом України від 02.11.2004 № 2137-IV) // Режим доступу : <http://zakon1.rada.gov.ua>.
4. *Шефтель В. О. Токсикология полимерных материалов* / В. О. Шефтель, Н. Е. Дышневич, Р. Е. Сова — К. : Здоровье, 1988. — 181 с.
5. *Calleman C. J. Monitoring and risk assessment by means of alkyl groups in hemoglobin. Biological monitoring and surveillance of workers exposed to chemicals* / C. J. Calleman. — Washington : Hemisphere Publ. Corp. — 1984. — P. 331—337.
6. *Зубов П. И. Структура и свойства полимерных покрытий* / П. И. Зубов, Л. А. Сухарева. — М. : Химия, 1982. — 255 с.
7. *Климова Д. М. Биологическое действие полимерных материалов из химических волокон и синтетических латексов* / Д. М. Климова // Гигиенические аспекты охраны окружающей среды. — 1976. — № 4. — С. 136—146.