

РАЗДЕЛ 5. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 536.45

ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин

Изделия из полисилоксановых полимеров (силиконы) в последнее время широко стали применяться в качестве форм для выпечки готовых кулинарных изделий. Материал форм для выпечки был исследован методами химического, спектрального (ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием, спектроскопия индукционно связанной плазмы), термического (ТГА и ДТА) и физико-механического (ТМА) анализов исследован ряд изделий, представленных на рынке Алтайского края. По данным ИК спектроскопии образцы представляют собой полидиметилсилоксан. Обнаружено наличие аэросила в образцах в количестве 12-17 масс %. По физико-механическим показателям образцы характеризовались максимальной деформацией от 2,9 до 10,8%. Модуль упругости образцов изменялся в диапазоне от 0,011 до 0,83 кГ/см². Установлено, что при прокаливании образцов до температуры 200 °С в атмосфере азота потеря массы составляет от 0 до 1,23%. Повторный нагрев образцов уменьшает количество десорбируемых примесей вдвое. Необходима предварительная термообработка образцов перед применением. Исследование состава кислотной вытяжки методом спектроскопии индукционно связанной плазмы показало высокое содержание алюминия в 15 раз превышающее ПДК. Необходима также предварительная обработка уксусной кислотой для удаления соединений алюминия. Даны рекомендации для снижения загрязнения выпекаемых продуктов.

Ключевые слова: полисилоксановые полимеры, состав, формы для выпечки, термостабильность, спектроскопия, ТМА, ДТА, ТГА, химическая совместимость, механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для приготовления пищи предлагают изделия из полиметилсилоксанов– полимеров формулы $[-Si(R_1R_2)-O-]_n$, где R_1 и R_2 – метил, винил, фенил или трифторпропил и т.д.

Они обладают достаточной химической стойкостью к действию слабых кислот, органических растворителей, спиртов и минеральных масел, но недостаточно стойки к хлорированным углеводородам, кетонам, эфирам, легким бензинам и ароматическим углеводородам. Эти полимеры имеют небольшую механическую прочность, мало изменяющуюся при 250 °С, поэтому они применяются для изготовления изделий, работающих при повышенной температуре. [1-6]. В связи с этим они используются в электронике [7-8] и при создании новых композиционных материалов [9].

В рекламных материалах фирмы Wacker [10] отмечается, что по сравнению с другими эластомерами, полисилоксановые полимеры более чистые, – конечный продукт содержит полимер и наполнитель (пирогенный диоксид кремния или аэросил), стабилизатор и краситель, пластификатор отсутствует и поэтому продукт считается совместимым с питьевой водой, с лекарственными препаратами, продуктами питания и пожаробезопасен.

Процесс получения полисилоксановых изделий заключается в полимеризации низкомолекулярного олигомера органическими перекисями (бис-(2,4-дихлорбензоил-), дикумилпероксидами или 2,5-бис-(трет.-бутилперокси)-2,5 диметилгексаном. Применение в качестве вулканизирующего агента платинированного диоксида кремния не приводит к образованию пахнущих веществ, что важно для приготовления пищи.

Процесс отверждения проводят при нагревании при 160-180 °С. Максимальная температура эксплуатации изделий колеблется в диапазоне от 225 до 300 °С в зависимости от массовой доли введенного стабилизатора. Однако, дополнительно еще вводятся: еще стабилизатор, повышающий маслостойкость в количестве 0,8-1,0%, технологические добавки улучшающие физико-механические свойства – 1-3%, красители – от 1 до 2% [10].

В связи с изложенным выше силиконовые изделия для выпечки готовых изделий не представляются такими безупречными из-за наличия достаточно большой доли технологических добавок и разницы между температурой вулканизации 160-180 °С и максимальной рекомендуемой температурой применения 200 °С. Целью настоящей работы является идентификация ряда силиконовых изделий и

определение их безопасности методом термического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОБРАЗЦЫ

1 – красный коврик, подставка термостойкая для противня 38x28x0,1 см ХумстарИндастриКо.,Одт. КНР. **2** – желтый коврик, подставка термостойкая для противня 33x23x0,08 см ХумстарИндастриКо.,Одт. КНР. **3** – оранжевый набор форм для кексов, 6 шт. Ningbohomesolutioncorp., LTD. КНР. **4** – серая форма для кексов неразделенная, на 6 шт. OwnlandHouseholdCo., LTD. КНР. **5** – зеленая форма для кексов неразделенная, на 6 шт. ХумстарИндастриКо.,Одт. КНР. **6** – сиреневая форма для кексов неразделенная, на 4 шт. Bergner, Германия. **7** – прихватка, 2 шт. NINGBO V&B International Trading Co., Ltd. КНР.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термомеханический анализ проводился на термомеханическом анализаторе ТМА-60 (Шимадзу, Япония) при скорости нагружения индентора 10г/мин.; максимальная нагрузка $P_{max}=400$ г; диаметр образца 1 см; диаметр индентора 1 см; в атмосфере воздуха при температуре 20 °С.

Термический анализ (метод ДТА/ТГА) проводился на термоанализаторе Шимадзу-60 (Shimadzu, Япония) в атмосфере азота со скоростью нагревания 10 град/мин в диапазоне температур от 20° С до 500 °С в атмосфере азота.

Идентификация состава полимера проводилась на ИК фурье-спектрометре ФТ-801 с приставкой НПВО-ЗДО (однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения с верхним расположением образца) в диапазоне 4000-400 см⁻¹.

Совместимость силиконовых изделий с продуктами питания проводилась по ГОСТ Р 51760-2001 и состав экстрагированных веществ определялся на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой серии iCAP6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Практически все образцы окрашены в ядовито-яркие цвета и имеют неприятный запах, – т.е. при их вулканизации использовали органические пероксиды.

В ИК-спектре образца (рис.1) была обнаружена полоса поглощения 2962,2 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям метильной группы, т.е. образец представляет собой полидиметилсилоксан.

Результаты физико-механических испытаний образцов представлены в таблице 1.

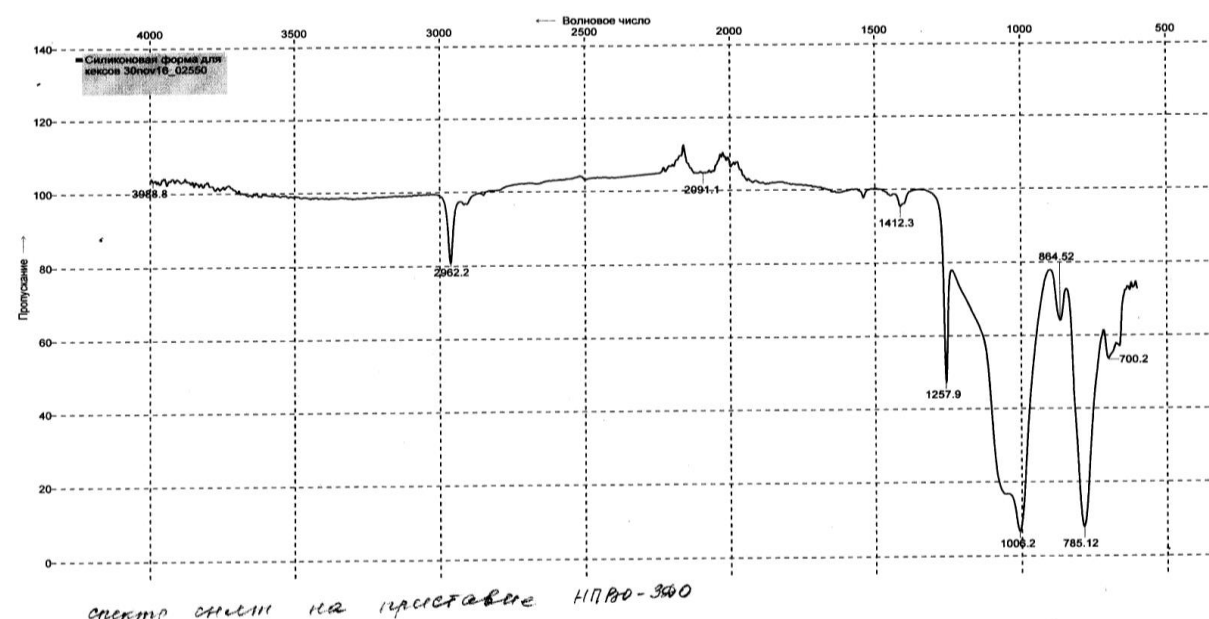


Рисунок 1 – ИК спектр формы для кексов

ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Таблица 1 – Физико-механические свойства образцов

Образец	Максимальная деформация, ε %	Модуль упругости при 5 % деформации E ₅ % кг/см ²
№ 1	10,50	0,013
№ 2	8,43	0,056
№ 3	10,81	0,043
№ 4	2,90	0,83 аппроксимация до 5 %
№ 5	6,40	0,14
№ 6	3,84	0,64 аппроксимация до 5 %
№ 7	10,66	0,011

Из представленных данных следует, максимальная деформация образцов изменяется в диапазоне значений от 2,9 до 10,8 %, а модуль упругости при 5%-ной деформации – изменяется от 0,011 до 0,83 кг/см².

Образцы 4 и 6 характеризуются более низким значением максимальной деформации, что можно связать с наличием наполнителя в их составе, что удешевляет стоимость изделий.

Для проверки этого предположения образцы №1 (с максимальным значением деформации) и №4 (с минимальным значением деформации) прокалили при температуре 900 °С до постоянной массы. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2– Несгораемый остаток образцов

Образец	Массовая доля несгораемого остатка, % (SiO ₂)		Среднее значение, %
	Опыт 1	Опыт 2	
№1	49,05	49,5	49,30
№4	48,0	47,0	47,5
C ₂ H ₁₀ O ₅ Si ₂	расчет		35,4

Из представленных данных можно предположить, что массовая доля аэросила в образцах составляет 12-17% и отличия в их механических свойствах можно связать с температурно-временными параметрами процесса вулканизации.

Термический анализ.

На рисунке 2 приведена кривая ДТА/ТГА для образца №1.

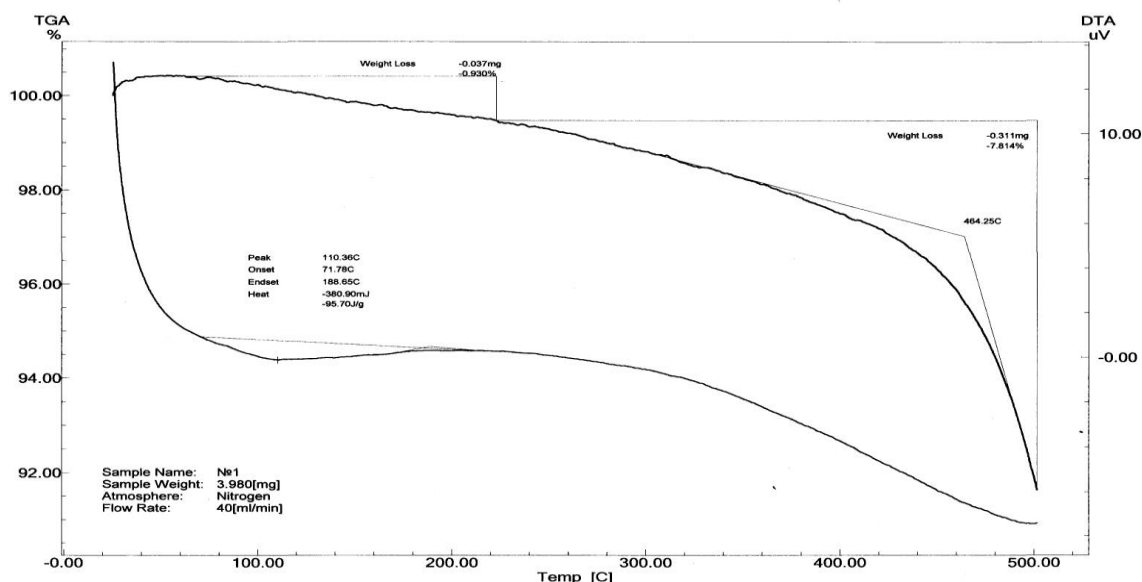


Рисунок 2 – Кривые ДТА/ТГА для образца №1

Подобные кривые были получены и для остальных образцов. В общем, для всех образцов можно выделить три стадии потери массы: первая до 200 °С с потерей массы до 1%; вторая – до температуры 350 °С – с потерей до 2%, и третья – с 350 до 500 °С с потерей массы 30%.

Результаты первичного нагревания образцов представлены в таблице 3. (Поскольку обычно сообщается, что силиконовые формы для выпечки выдерживают температуры 200 °С, то эта температура была взята за точку сравнения образцов).

Таблица 3– Термостабильность образцов

Образец	Потеря массы при прогреве до 200 °С, %	Температура начала разложения, °С
1	0,93	110
2	0,89	120
3	0,85	55
4	0,54	62
5	0,77	89
6	0	114
7	1,23	77

Из представленных данных следует, что первоначальный прогрев образцов до температуры 200 °С (стандартной температуры выпечки) сопровождается выделением веществ нежелательных для пищевых продуктов. В связи с этим было предпринято изучение поведения образца в результате повторного прогрева (рис. 3).

Из полученных данных следует, что повторный нагрев уменьшает количество десорбируемых примесей в температурном диапазоне до 200 °С с 1,03% до 0,55%.

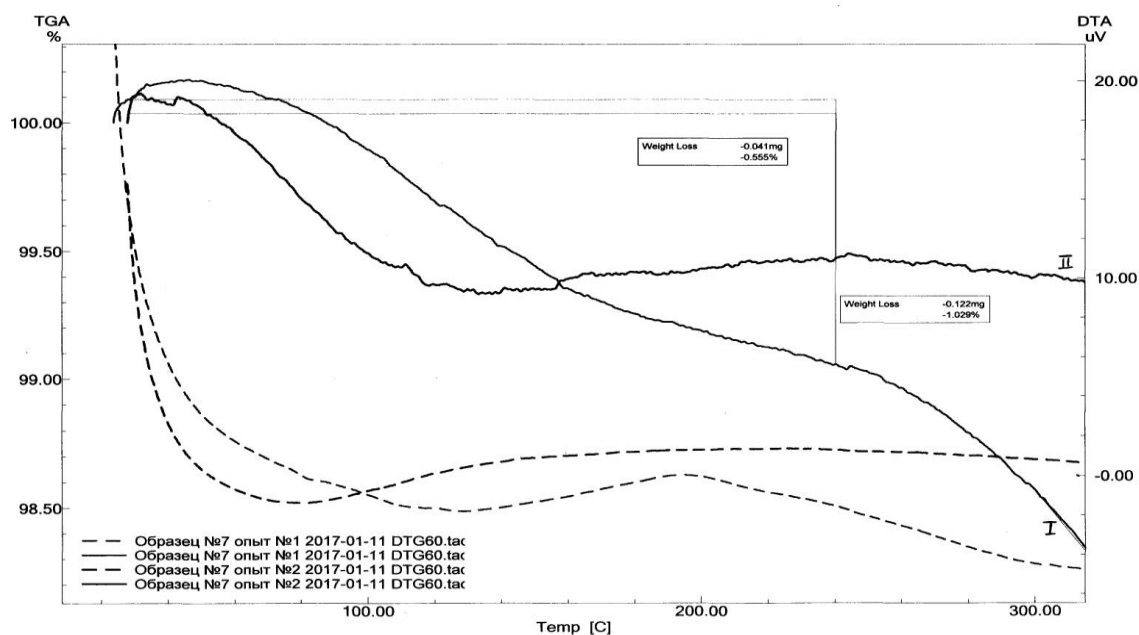


Рисунок 3 – Кривые ТГА образца №7 при первичном (I) и повторном прогреве (II)

Из сравнения представленных данных следует, что при нагревании образцов до температуры 200 °С происходит испарение не только воды, но и компонентов полимерной композиции. В связи с этим в инструкцию для пользователей изделий из кремнийорганических полимеров необходимо указывать необходимость предварительного нагревания изделия до температуры выпекания в течение 30 минут в целях дальнейшего безопасного применения.

Для оценки совместимости изделий с выпекаемыми продуктами был проведен следующий опыт: образец №7 массой 4.475 г был помещен в 100 см³ 6% раствора уксусной кислоты (столового уксуса) на 30 минут. Затем раствор был проанализирован на содержание элементов, методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре индукционно-связанной плазмы iCAP6000. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание элементов в кислотной вытяжке.

Элемент	Mn	P	Pb	Sb	Si
мг/кг	0,195	1,58	-	-	3413
Элемент	Zn	Al	B	Ba	Ca
мг/кг	30	7,86	13,4	0,44	57,3
Элемент	Cr	Cu	Fe	Ni	Mg
мг/кг	0,9	1,69	6.55	0.55	8,00

При сопоставлении полученных данных с требованиями к питьевой воде (ГОСТ 2874-82), следует, в растворе только содержание алюминия в 15 раз превышает ПДК (0.5 мг/дм³). Таким образом, для полной уверенности в безопасности необходимо силиконовое изделие не только предварительно прогреть, но и подержать в растворе уксусной кислоты (6%) в течение 60 минут.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, полиметилсилоксановые изделия пищевого назначения, отвержденные перекисными соединениями, необходимо перед использованием прогревать при температуре 200 °С для устранения выделения летучих веществ и неприятного запаха. Также необходима и выдержка в 10% растворе уксусной кислоты для извлечения растворимой части технологических добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пик, И.Ш. Прессовочные, литьевые и поделочные пластические массы [Текст]: Справочное пособие / Сост. И. Ш. Пик; Под ред. И. И. Поржикова. - Москва; Ленинград: Химия, 1964. - 379 с.
2. Ručigaj A, Krajnc M, Šebenik U Kinetic Study of Thermal Degradation of Polydimethylsiloxane: The Effect of Molecular Weight on Thermal Stability in Inert Atmosphere. *Polym. Sci.* 2017 – Vol. 3 No. 2:9.
3. Xiang, K., Huang, G., Zheng, J. et al. Accelerated thermal ageing studies of polydimethylsiloxane (PDMS) rubber // *J. Polym. Res.* (2012) 19: 9869. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9869-6>
4. Protsak, I.S., Kuzema, P.O., Tertykh, V.A. et al. Thermogravimetric analysis of silicas chemically modified with products of deoligomerization of polydimethylsiloxane [Электронный ресурс]. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. V.121/– p.: 547-557. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4623-z/>.
5. Dvornic P.R. (2000) Thermal Properties of Polysiloxanes. pp 185-212 In: Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. (eds) *Silicon-Containing Polymers*. Springer, Dordrecht 2000.
6. Meléndez-Zamudio, M., Villegas, A., González-Calderón, J.A. et al. Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by γ Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value) // *J Inorg Organomet Polym* (2017) 27: 622. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0503-2>.
7. Aoki, Y. Heat-resistant, thermally conductive coating of alumina on metal via electrophoretic deposition with added polydimethylsiloxane-based organic-inorganic hybrid materials // *Polym. Bull.* 2016.– V.73. p. 2605. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1700-9>.
8. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Cabibihan J.J., AlMa'adeed M.AA. Electronic Applications of Polydimethylsiloxane and Its Composites. In: Ponnamma D., Sadasivuni K., Wan C., Thomas S., Al-Ali AlMa'adeed M. (eds) *Flexible and Stretchable Electronic Composites*. pp 199-228 (2016). Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham.
9. Zhixiong, H., Wenfeng, X. & Dongcai, C. J. Wuhan The thermal decomposition kinetics of polysiloxane/polymethylacrylate IPNs materials // *Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 2006.– V. 21: P.47. <https://doi.org/10.1007/BF02840838>.
10. Solid and liquid silicone rubber [Электронный ресурс]. URL: https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709_EN.pdf.

Верещагин Александр Леонидович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ, тел. (3854)435318, e-mail: val@bti.secna.ru.

Бычин Николай Валерьевич, ведущий инженер кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ, тел. (3854)435318, e-mail: val@bti.secna.ru.