

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Павловський Денис Олександрович

УДК 678.7:66.095.26:66.097:504.054

ДИСЕРТАЦІЯ

Дослідження деградації відходів одноразових полімерних виробів і розробка
каталізаторів їх низькотемпературної деполімеризації

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник Левандовський Ігор Анатолійович, к.х.н., доцент

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Павловський Д.О. Дослідження деградації відходів одноразових полімерних виробів і розробка каталізаторів їх низькотемпературної деполімеризації. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів деградації одноразових полімерних виробів, оцінці утворення мікро- та нанопластикових частинок у модельних середовищах, а також розробленню ефективних каталітичних систем для низькотемпературної деполімеризації пластикових відходів.

Метою дисертаційної праці є екологічна оцінка одноразових полімерних виробів на основі принципів «зеленої хімії», дослідження особливостей їх деградації, а також синтез і встановлення структури та властивостей нових каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації відходів з метою зменшення їх екологічного впливу та підвищення ефективності перероблення.

У першому розділі дисертаційної праці проведено комплексний теоретичний аналіз одноразових полімерних виробів, зокрема їх технології виробництва, перероблення та оцінки впливу на навколишнє середовище. Розглянуто сегментацію ринку за типами пластикових виробів та полімерною сировиною, визначено основні види полімерів і їхнє застосування у виготовленні одноразових полімерних продуктів. Окремо проаналізовано класи хімічних добавок, що використовуються в полімерних матеріалах, та їх функціональну роль у властивостях полімерних виробів. Детально описано хімічний склад функціональних добавок для широкого переліку різних категорій одноразових полімерних виробів, зокрема столових приборів, склянок, полімерних соломок і паличок для перемішування, полімерних плівок, пакування, харчової тари, пакетів, а також пластикових пляшок і

медичних виробів. Визначено особливості деградації одноразових полімерних матеріалів, механізми утворення та вивільнення мікро- та нанопластикових частинок під впливом механічної деструкції, фотодеградації та окиснення. Особлива увага приділена деградації медичних полімерних відходів у контексті їх масового використання під час пандемії COVID-19 і воєнних дій в Україні. Також розглянуто сучасні методи перероблення одноразових полімерних матеріалів, зокрема механічне та хімічне перероблення, каталізований рециклінг, зокрема крекінг і деполімеризацію, а також новітні підходи до синтезу каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації полімерів.

У другому розділі праці викладено методологію експериментального дослідження, що включає характеристику об'єктів дослідження та застосованих матеріалів. Описано використані модельні середовища, реагенти та допоміжні компоненти, які забезпечували реалізацію експериментальних досліджень. Детально описано методику проведення синтезу та визначення основних фізико-хімічних властивостей каталізаторів (структура, кристалічність та адсорбційні властивості), призначених для перероблення полімерних матеріалів. Описано методику для моделювання процесів деградації полімерних виробів у навколишньому середовищі в лабораторних умовах. Для аналізу деградації полімерних виробів застосовано різноманітні методи, зокрема інфрачервону спектроскопію (ІЧ), сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ), метод динамічного розсіювання світла (ДРС). Також здійснено багатокритеріальну кількісну оцінку екологічних показників виробництва полімерних виробів з використанням теоретичного аналітичного інструменту AGREEMIP, що дозволило врахувати ключові параметри ресурсо- та енергоефективності, токсичності сировини та утворення відходів.

Описана методика з оцінки виходу цільових продуктів перероблення полімерного матеріалу за допомогою газової хроматографії з мас-спектрометрією (ГХ–МС), що дозволило детально проаналізувати склад продуктів каталітичного розкладу.

У третьому розділі здійснено оцінку екологічного профілю одноразових полімерних виробів із застосуванням аналітичного індексу оцінки екологічних показників виробництва полімерних виробів AGREEMIP (mostwiedzy.pl/agreemip.), яка виявила суттєві відмінності, що залежать від хімічного складу, технології виготовлення та особливостей екологічності матеріалів. Підхід з використанням програми AGREEMIP дозволив кількісно оцінити екологічну безпечність і технологічну ефективність процесу на основі багатопараметричного аналізу ресурсоспоживання, відходоутворення, енерговитрат і показників продуктивності. Найнижчі показники екологічної безпеки отримали вироби, що характеризуються високою хімічною стійкістю, низькою здатністю до біодеградації та значним вмістом шкідливих функціональних добавок. Ранжування одноразових полімерних виробів за критеріями AGREEMIP свідчить про покращення екологічних характеристик у наступному порядку: контейнери для їжі < пластикові ємності < склянки і тарілки < соломинки для напоїв та палички для перемішування < пластикові пакети. Аналіз одноразових медичних рукавичок за екологічною безпекою показав послідовність: латекс < неопрен < вініл < акрил/нітрил. Визначено актуальність подальших досліджень щодо механізмів вивільнення мікро- та нанопластикових частинок з полімерних виробів, а також необхідність розроблення методів перероблення полімерних відходів, зокрема крекінгу з використанням сучасних каталізаторів, що сприятимуть оптимізації процесів перероблення відходів з полімерів та мінімізації екологічного навантаження.

Проведено дослідження деградаційних змін одноразових нітрилових і латексних рукавичок після тривалої експозиції у водному підкисленому середовищі (30 діб). Установлено, що обидва типи полімерів зазнають виражених морфологічних і хімічних трансформацій. За даними сканувальної електронної мікроскопії виявлено утворення мікротріщин, ерозійних ділянок і підвищення шорсткості поверхні, що свідчить про структурну нестабільність матеріалів. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зміну хімічного складу: для латексу зафіксовано зниження інтенсивності смуг, характерних для

аліфатичних C–H та C=C зв'язків, а також посилення поглинання в області 3400 cm^{-1} , що вказує на утворення гідрофільних функціональних груп (–OH, –COOH). У нітриловому полімері спостерігалось ослаблення сигналу нітрильних груп ($\sim 2230\text{ cm}^{-1}$) та зростання карбонільного поглинання ($\sim 1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$), що свідчить про гідролітичну деструкцію полімерної матриці та ймовірне вивільнення низькомолекулярних добавок.

Проведено порівняльний аналіз вивільнення нано- та мікрочастинок пластику з одноразових латексних і нітрилових рукавичок після тривалої експозиції у водному середовищі методом динамічного розсіювання світла (ДРС). Установлено, що для латексу характерний багатопіковий розподіл за інтенсивністю з домінуванням частинок $\sim 2627\text{ nm}$ (57,1 %), а також наявністю фракцій $\sim 487\text{ nm}$ (21,7 %) та $\sim 4901\text{ nm}$ (21,3 %), при середньому гідродинамічному діаметрі (Z-Average) 1692 nm і високому індексі полідисперсності (PDI 0,747), що вказує на значну полідисперсність і формування агломератів. За об'ємним розподілом для латексу переважають частинки розміром $\sim 3813\text{ nm}$ (98,8 %). Нітрилові рукавички демонструють простішу структуру розподілу: за інтенсивністю переважають частинки $\sim 3077\text{ nm}$ (100 %), без додаткових фракцій, а за об'ємом становлять $\sim 3734\text{ nm}$ (100 %), при значно нижчому PDI 0,291 та Z-Average 2422 nm , що свідчить про вищу однорідність частинок і кращу стабільність полімерної структури.

Проведено дослідження процесу вивільнення мікро- та нанопластикових частинок з полімерних виробів на прикладі пляшечки для дитячої суміші з поліпропілену (ПП) та пляшки для вживання напоїв з полікарбонату (ПК). Установлено, що під впливом змодельованих умов використання (періодичного миття із застосуванням механічного чищення, тривалість 14–21 доба) з поліпропілену вивільняються частинки ламелярної морфології та фрагментовані частинки з вираженими поверхневими дефектами (тріщини, пори, нерівності), що свідчить про низьку стійкість матеріалу та високу схильність до генерації різнорозмірного мікропластику. Полікарбонат, навпаки, формує більш однорідні, округлі частинки з гладкою поверхнею та

меншою кількістю фрагментів, що вказує на його підвищену механічну міцність і стійкість до руйнування в змодельованих умовах.

У четвертому розділі здійснено синтез і проведено структурно-морфологічний та фізико-хімічний аналіз каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації виробів. Проведено детальний аналіз синтезованих каталізаторів на основі алюмосилікатів із вивченням їхньої структури та кристалічних властивостей. Оцінено ефективність нових каталізаторів у процесах низькотемпературної деполімеризації, що демонструє перспективність їх застосування для перероблення полімерних відходів. Вперше обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість проведення каталітичного крекінгу полістиролу за аномально низьких температур (165–205 °C) порівняно з традиційним термічним крекінгом (500–550 °C), що значно знижує енерговитрати. Запропоновано використання синтетичних (ZSM-5, USY, CaY) та природних (сокирницький клиноптилоліт) алюмосилікатів, модифікованих перехідними металами (нікель і кобальт), як ефективних і недорогих замінників металів платинової групи. Вперше показано, що кислотно-активований природний цеоліт України (Zeo-1) продемонстрував ефективність, співмірну або вищу за синтетичні аналоги, забезпечуючи сумарний вихід цільових продуктів до 72,05 % та високу селективність щодо метилстиролу (32,45 %).

Виявлено вплив природи модифікатора на селективність. Установлено, що введення нікелю (NiHY) сприяє максимальному виходу рідкої фракції (70,3 %) та стирулу (47,37 %), тоді як при модифікації кобальтом (CoHY, CoNiHY) посилюються процеси гідрування, що дозволяє отримувати значну кількість етилбензолу та метилстиролу. Запропоновано гетеролітичний механізм розриву зв'язків C–C на поверхні кислотних центрів каталізаторів через утворення карбонієвих та карбенієвих іонів, що пояснює формування специфічного складу продуктів (стиролу, його димерів, метилстиролу та етилбензолу) за низьких температур.

Установлено вплив умов проведення процесу (атмосферний тиск, вакуум або водневе середовище) на склад продуктів, зокрема виявлено, що атмосфера водню збільшує вихід цінних компонентів до 78 %, хоча й дещо знижує загальний вихід рідкої фази.

Наукова новизна роботи полягає у наступному:

Застосовано інструмент екологічної оцінки AGREEMIP для комплексного аналізу екологічної безпеки технологічного процесу виробництва та використання одноразових полімерних виробів. Сумарний індекс екологічної безпеки для вивчених полімерних матеріалів збільшується в напрямку: одноразові пластикові контейнери для їжі (0.28) > одноразові склянки та тарілки (0.39) > палички для перемішування та соломинки для напоїв (0.4) > пластикові пакети (0.42) > пластикові сумки (0.52) > поліетиленові пакети, не призначені для одноразового використання (0.58) > полімерне пакування одноразового використання (0.62). Сумарний індекс екологічної безпеки для одноразових медичних рукавичок зростає в ряду: нітрил (0.28)/акрил (0.31) > вініл (0.43) > неопрен (0.47) > латекс (0.52).

Досліджено вивільнення мікро- та нанопластикових частинок із виробів із поліпропілену та полікарбонату при моделюванні умов їх використання. На основі результатів дослідження морфології поверхні методом сканувальної електронної мікроскопії встановлено, що поліпропілен характеризується високою схильністю до фрагментації з утворенням частинок різноманітної морфології та широкого розподілу за розмірами, тоді як полікарбонат утворює більш однорідні частинки округлої форми з вузьким діапазоном розмірів, що свідчить про його вищу механічну стійкість в експлуатаційних умовах.

Кількісно охарактеризовано гідродинамічні параметри та полідисперсність вивільнених частинок. Для поліпропілену (ПП) характерна полідисперсність частинок (індекс полідисперсності $PDI = 0,537$), широкий розподіл за розмірами та утворення як дрібних наночастинок (~350–392 нм), так і великих агрегатів (~3000–3777 нм). Для полікарбонату (ПК) полідисперсність вища (індекс полідисперсності $PDI = 0,734$), основна частина

частинок (~969 нм) становила 96,4 % за об'ємом, що свідчить про відносну однорідність утворених частинок і меншу схильність матеріалу до фрагментації на нанорівні.

З використанням методу динамічного розсіювання світла, ІЧ-спектрального аналізу та мікроскопічних досліджень проведено комплексний порівняльний аналіз вивільнення нанопластикових частинок з одноразових полімерних рукавичок з латексу та нітрилу після тривалої експозиції (30 діб) у модельному водному середовищі (водний розчин оцтової кислоти ($\text{pH} = 4,5$) з додаванням 0,9 % NaCl , що моделює умови підкисленого ґрунту або солонуватих вод. Установлено, що латекс утворює полідисперсні частинки з багатомодальним розподілом (інтенсивно-зважене середнє гідродинамічне значення = 1692 нм, індекс полідисперсності $\text{PDI} = 0,747$), тоді як нітрيل характеризується монотипним розподілом (інтенсивно-зважене середнє гідродинамічне значення = 2422 нм, індекс полідисперсності (PDI) = 0,291), що вказує на вищу структурну стабільність нітрилового полімеру.

Обґрунтовано та реалізовано процес каталітичного розкладу полістиролу за аномально низьких температур (165–205 °C), що значно нижче за традиційний термічний крекінг (500–550 °C). Доведено, що кислотно-активований природний цеоліт України (Сокирницьке родовище) забезпечує вихід цільових продуктів до 72,05 %, демонструючи ефективність, співмірну або вищу за дорогі синтетичні аналоги (ZSM-5, USY). Установлено селективну дію перехідних металів: введення нікелю (Ni) збільшує вихід стиролу (47,37 %), тоді як кобальт (Co) виступає ефективним агентом гідрування, сприяючи утворенню етилбензолу та метилстиролу. Запропоновано та теоретично підтверджено гетеролітичний шлях розриву зв'язків C–C через утворення карбонієвих та карбенієвих іонів, що пояснює перебіг реакції за низьких температур. Виявлено, що поєднання зниженого тиску або водневого середовища з алюмосилікатними каталізаторами дозволяє контролювати склад продуктів, збільшуючи частку цінних мономерів до 78 %.

Практична значимість полягає у наступному:

Отримані результати можуть бути використані для формування рекомендацій щодо вибору екологічно безпечніших одноразових полімерних виробів та вдосконалення підходів до їх сортування, утилізації й повторного використання. Проведена екологічна оцінка полімерних матеріалів створює підґрунтя для розроблення нормативних критеріїв оцінювання безпеки одноразових виробів у контексті циркулярної економіки та мінімізації пластикового забруднення.

Встановлені закономірності утворення мікро- та нанопластикових частинок із поліпропілену, полікарбонату, латексу та нітрилу можуть бути використані для прогнозування поведінки полімерних матеріалів у водних середовищах, оцінки ризиків вторинного забруднення та створення методів екотестування полімерної продукції. Виявлені відмінності у морфології, полідисперсності та стабільності частинок дозволяють оцінювати довговічність і безпечність полімерних матеріалів під час експлуатації.

Запропонований низькотемпературний підхід до каталітичної деполімеризації полістиролу може бути впроваджений у технології перероблення пластикових відходів для зменшення енерговитрат і підвищення ефективності одержання цінної хімічної сировини. Використання доступних природних цеолітів та перехідних металів замість дорогих каталізаторів сприяє зниженню собівартості процесу та створює перспективи для розроблення мобільних установок локальної утилізації полістирольних відходів.

Ключові слова: полімери, деградація полімерів, мікро- та нанопластик, наночастинки, фотодеградація, полімерні добавки, очищення вод, каталітична деполімеризація, каталізатори, сканувальна електронна мікроскопія, дисперсії, фізико-хімічні властивості, оцінка життєвого циклу.

Список публікацій здобувача:

За результатами досліджень опубліковано 12 наукових публікацій, у тому числі:

- 1 стаття у наукових фахових виданнях України за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»;
- 3 статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та Scopus;
- 3 статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах Scopus та/або Web of Science Core Collection із квантилем у Q1— Q3;
- 4 тези виступів на наукових конференціях;
- 1 аналітичний огляд, що додатково відображає результати дисертації.

Перелік публікацій

1. **Pavlovskiy, D.**, Vorobyova, V. A. Comprehensive Overview of Chemical Additives in Single-Use Polimeric Products: Functionality, Environmental Impact and the Analytical Greenness Assessment. *Water Air Soil Pollut* 236, 186 (2025). <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07826-1>. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квантиля **Q2** (2025). *(Особистий внесок: здобувачем здійснено теоретичні й експериментальні дослідження та опис використаних методик. Воробйовою В.І. здійснено представлення отриманих даних, їх аналіз та подання статті до редакції.)*
2. **D. Pavlovskiy**, V.Vorobyova. Degradation behavior and microplastic release from disposable gloves in a model environmental system. *Euro-Mediterranean, Journal for Environmental Integration*. 11(2). DOI: 10.1007/s41207-025-01061-0. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квантиля **Q3** (2025). *(Здобувачем виконано експериментальні дослідження деградації одноразових полімерних рукавичок у модельному середовищі, проведення аналізу вивільнення мікропластикових частинок, обробка та інтерпретація отриманих результатів, підготовка та написання основного тексту статті. Воробйова В.І. – постановка завдань дослідження, підбір методик дослідження, участь в аналізі результатів, редагування та узгодження остаточної версії статті.)*

3. **Pavlovskiy, D.**, Vorobyova, V. Assessing the environmental impact of disposable polymer gloves: AGREEMIP criteria evaluations. *Clean Techn Environ Policy* 28, 80 (2026). <https://doi.org/10.1007/s10098-026-03415-w> Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля **Q1** (2026). (Здобувачем здійснено аналіз наукової літератури, виконання теоретичних досліджень і розрахунків за критеріями AGREEMIP, обробка та інтерпретація отриманих результатів, підготовка та написання основного тексту статті. Воробйова В. І. – формування наукової концепції дослідження, постановка завдань праці, наукове консультування щодо методології оцінки екологічного профілю полімерних виробів, редагування та узгодження остаточної версії статті.)
4. **Pavlovskiy D.O.**, Sakara M.V., Ivanenko V.A., Yanushevskaya O.I., Kurylenko V.S., Levandovskiy I.A., Gaidai O.V., Kushko A.O., Dontsova T.A. Effectiveness of low-temperature catalytic degradation of polystyrene with the use of aluminosilicate catalysts. *Science and innovation*, 2026, 22 (1), P. 83–93 DOI: <https://doi.org/10.15407/scine22.01.083>. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. (ISSN 1815-2066 (print), ISSN 2413-497X (online). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля **Q3** (2026). (Здобувачем здійснено виконання експериментальних досліджень процесу низькотемпературного каталітичного розкладу полістиролу, участь у підготовці каталізаторів на основі алюмосилікатів, обробка та інтерпретація отриманих результатів, підготовка тексту статті. Сакара М. В. брала участь в аналізі продуктів каталітичного розкладу полімерів. Іваненко В. А. проводив аналіз фізико-хімічних властивостей каталізаторів. Янушевська О. І. проводила обробку експериментальних даних. Куриленко В. С. виконував підготовку зразків для аналізу. Левандовський І. А. брав участь у дослідженні каталітичної активності матеріалів та узагальненні експериментальних результатів. Гайдай О. В. брав участь у проведенні аналітичних досліджень та інтерпретації отриманих результатів. Кушко А. О. брав участь у підготовці

експериментальної установки. Донцова Т. А. узагальнювала результати та редагувала остаточну версію статті.)

5. **Pavlovskiy, D.O.**, Krymets, H.V., Yanushevska, O.I., Levandovskiy, I.A., Dontsova, T.A. Perspectives of low-temperature atmospheric pressure catalytic decomposition of polystyrene. Journal of Chemistry and Technologies, 2024, 32(2), P. 276–283. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.286999>. *Наукове фахове видання України категорії А. (Здобувачем здійснено експериментальні дослідження процесу низькотемпературного каталітичного розкладу полістиролу за атмосферного тиску, обробку та інтерпретацію отриманих результатів, підготовку та написання основного тексту статті. Крimeць Г. В. брав участь у синтезі та модифікації каталізаторів, дослідження їх фізико-хімічних властивостей. Янушевська О. І. брала участь у проведенні аналітичних досліджень та обробці експериментальних даних. Левандовський І. А. брав участь у дослідженні каталітичної активності матеріалів та узагальненні отриманих результатів. Донцова Т. А. – формування наукової концепції дослідження, постановка завдань праці, наукове керівництво виконанням дослідження, аналіз результатів і редагування остаточної версії статті.)*

6. **D. O. Pavlovskiy**, I. O. Shkilniuk, V. I. Vorobyova. Comparative assessment of micro- and nanoplastic release from polypropylene and polycarbonate bottles under simulated use conditions. Journal of Chemistry and Technologies, 2025, 33(4), 1079-1091. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i4.336936>. *(Здобувачем здійснено проведення теоретичних досліджень щодо процесів утворення та вивільнення мікро- і нанопластикових частинок із полімерних матеріалів, узагальнення наукових даних, підготовка та написання основного тексту статті. Шкільнюк І. О. здійснено аналіз отриманих результатів та узагальнення даних. Воробйовою В. І. здійснено підбір методик дослідження.)*

7. **Павловський Д. О.**, Левандовський І. А. Оцінка структурної стабільності виробів з поліпропілену і полікарбонату під дією водного середовища. *Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2025. Т. 36 (75),

№ 4. С. 227–232. DOI: <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/29>.
(Здобувачем проведено експериментальні дослідження, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, підготовка та написання основного тексту статті. Левандовський І. А. брав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та участь у підготовці матеріалів статті.)

8. **Павловський Д. О.**, Левандовський І. А., Воробйова В. І. Оцінка деградації полімерної тари та вивільнення мікро- і наночастинок у рідинне середовище. Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи : матеріали Х Всеукраїнської науково-методичної конференції. (м. Шостка, 24 квітня 2025 р.). Суми, 2025. С. 51–54. (Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень і підготовлено тези доповідей.)

9. **Павловський Д. О.**, Левандовський І. А., Левандовський С. І. Хімікати в пластмасах: глобальні дії по боротьбі з пластиковим забрудненням : матеріали V Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук», Луцьк, 01–05 червня 2023. V Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук», (Луцьк, 01–05 червня 2023). С. 75. (Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень і підготовлено тези доповідей.)
<https://archer.chnu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/8236/archer.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

10. **Павловський Д. О.** Поводження з відходами пластмаси в умовах правового режиму воєнного стану: законодавче врегулювання. Правова наука і державотворення в Україні в контексті інтеграційних процесів : матеріали XIV Міжнародної науково-практичної конференції (19–20 травня 2023 року, м. Суми). Сумська філія Харківського національного університету внутрішніх справ. Суми : СФ ХНУВС, 2023, С. 102–104.
https://sumy.univd.edu.ua/files/conference/kafjur_05_06_2023.pdf (Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень і підготовлено тези доповідей.)

11. **Павловський Д. О., Шуміло О. М.** Законодавчі аспекти поводження з відходами пластмаси в умовах правового режиму воєнного стану. Питання сучасної науки і права : матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти (26 квітня 2024 року, м. Суми). Сумська філія Харківського національного університету внутрішніх справ. Суми : СФ ХНУВС, 2024. С. 202–205.

https://sumy.univd.edu.ua/files/conference/questions_science_pravo_2024_zbirnik.pdf. *(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень і підготовлено тези доповідей.)*

12. Шуміло О. М., Токар П. Т., **Павловський Д. О.** Виявлення та припинення кримінальних правопорушень у сфері забезпечення хімічної безпеки, а також посилення механізму взаємодії підрозділів Національної поліції з уповноваженими органами державної влади у зазначеній сфері : аналіт. огляд / О. М. Шуміло, П. Т. Токар, Д. О. Павловський ; МВС України ; Харківський національний університет внутрішніх справ, Сумська філія. Суми : ФОП Цьома С. П., 2025. 262 с. ISBN 978-617-8095-74-1. *(Здобувачем здійснено аналітичне узагальнення сучасного стану проблеми виявлення та припинення кримінальних правопорушень у сфері забезпечення хімічної безпеки)*

SUMMARY

Pavlovsky D.O. Research on the degradation of waste disposable polymer products and the development of catalysts for their low-temperature depolymerization. - Qualification scientific work (manuscript).

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 Chemical Technology and Engineering. - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to the study of the degradation processes of disposable polymer products, the assessment of the formation of micro- and nanoplastic particles in model environments, as well as the development of effective catalytic systems for low-temperature depolymerization of plastic waste.

The purpose of the dissertation is the environmental assessment of disposable polymer products based on the principles of "green chemistry", the study of the features of their degradation, as well as the synthesis and establishment of the structure and properties of new catalysts for low-temperature depolymerization of waste in order to reduce their environmental impact and increase the efficiency of recycling.

The first section of the dissertation provides a comprehensive theoretical analysis of disposable polymer products, including their production, processing, and environmental impact assessment technologies. The market segmentation by types of plastic products and polymer raw materials is considered, the main types of polymers and their application in the manufacture of disposable polymer products are identified. The classes of chemical additives used in polymer materials and their functional role in the properties of polymer products are separately analyzed. The chemical composition of functional additives for a wide range of different categories of disposable polymer products is described in detail, including cutlery, glasses, polymer straws and stirrers, polymer films, packaging, food containers, bags, as well as plastic bottles and medical devices. The features of the degradation of disposable polymer materials are determined, the mechanisms of formation and release of

micro- and nanoplastic particles under the influence of mechanical destruction, photodegradation, and oxidation. Special attention is paid to the degradation of medical polymer waste in the context of their mass use during the COVID-19 pandemic and military operations in Ukraine. Modern methods of recycling disposable polymer materials are also considered, including mechanical and chemical processing, catalyzed recycling, including cracking and depolymerization, as well as new approaches to the synthesis of catalysts for low-temperature depolymerization of polymers.

The second section of the work presents the methodology of the experimental study, which includes the characteristics of the research objects and the materials used. The model environments, reagents and auxiliary components used to implement the experimental studies are described. The methodology for the synthesis and determination of the main physicochemical properties of catalysts (structure, crystallinity and adsorption properties) intended for the processing of polymer materials is described in detail. The methodology for modeling the degradation processes of polymer products in the environment under laboratory conditions is described. Various methods were used to analyze the degradation of polymer products, in particular infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), and the dynamic light scattering (DLS) method. A multi-criteria quantitative assessment of the environmental indicators of the production of polymer products was also carried out using the theoretical analytical tool AGREEMIP, which allowed taking into account the key parameters of resource and energy efficiency, toxicity of raw materials and waste generation.

The method for assessing the yield of target products of polymer material processing using gas chromatography with mass spectrometry (GC–MS) is described, which allowed for a detailed analysis of the composition of catalytic decomposition products.

In the third section, the environmental profile of disposable polymer products was assessed using the analytical index for assessing environmental performance of polymer product production AGREEMIP (mostwiedzy.pl/agreemip), which

revealed significant differences depending on the chemical composition, manufacturing technology and environmental characteristics of the materials. The approach using the AGREEMIP program allowed for a quantitative assessment of the environmental safety and technological efficiency of the process based on a multiparameter analysis of resource consumption, waste generation, energy consumption and productivity indicators. The lowest environmental safety indicators were obtained for products characterized by high chemical resistance, low biodegradability and a significant content of harmful functional additives. The ranking of disposable polymer products according to the AGREEMIP criteria indicates an improvement in environmental performance in the following order: food containers < plastic containers < cups and plates < straws and chopsticks for drinks < plastic bags. Analysis of disposable medical gloves according to environmental safety showed the sequence: latex < neoprene < vinyl < acrylic/nitrile. The relevance of further research into the mechanisms of release of micro- and nanoplastic particles from polymer products was determined, as well as the need to develop methods for processing polymer waste, in particular cracking using modern catalysts, which will help optimize the processes of recycling polymer waste and minimize the environmental load.

A study of the degradation changes of disposable nitrile and latex gloves after prolonged exposure to an aqueous acidified environment (30 days) was conducted. It was found that both types of polymers undergo pronounced morphological and chemical transformations. According to scanning electron microscopy, the formation of microcracks, erosion areas and increased surface roughness were detected, which indicates the structural instability of the materials. IR spectroscopy confirmed a change in the chemical composition: for latex, a decrease in the intensity of the bands characteristic of aliphatic C–H and C=C bonds was recorded, as well as an increase in absorption in the region of 3400 cm^{-1} , which indicates the formation of hydrophilic functional groups (–OH, –COOH). In the nitrile polymer, a weakening of the signal of nitrile groups ($\sim 2230\text{ cm}^{-1}$) and an increase in carbonyl absorption ($\sim 1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) were observed, which indicates hydrolytic

destruction of the polymer matrix and the probable release of low-molecular additives.

A comparative analysis of the release of nano and micro plastic particles from disposable latex and nitrile gloves after prolonged exposure in an aqueous environment was performed using the dynamic light scattering (DLS) method. It was found that latex is characterized by a multi-peak intensity distribution with a dominance of particles ~ 2627 nm (57.1 %), as well as the presence of fractions ~ 487 nm (21.7 %) and ~ 4901 nm (21.3 %), with an average hydrodynamic diameter (Z-Average) of 1692 nm and a high polydispersity index (PDI 0.747), which indicates significant polydispersity and the formation of agglomerates. In terms of volume distribution, latex is dominated by particles with a size of ~ 3813 nm (98.8 %). Nitrile gloves show a simpler distribution structure: particles of ~ 3077 nm (100 %) dominate in intensity, without additional fractions, and by volume they are ~ 3734 nm (100 %), with a significantly lower PDI of 0.291 and Z-Average of 2422 nm, indicating higher particle homogeneity and better stability of the polymer structure.

The process of releasing micro- and nanoplastic particles from polymer products was studied using a polypropylene (PP) baby bottle for infant formula and a polycarbonate (PC) drinking bottle as an example. It was found that under the influence of simulated conditions of use (periodic washing with mechanical cleaning, duration 14-21 days), particles of lamellar morphology and fragmented particles with pronounced surface defects (cracks, pores, irregularities) are released from polypropylene, which indicates low material stability and high tendency to generate microplastics of various sizes. Polycarbonate, on the contrary, forms more uniform, rounded particles with a smooth surface and a smaller number of fragments, which indicates its increased mechanical strength and resistance to fracture under simulated conditions.

In the fourth section, the synthesis and structural-morphological and physicochemical analysis of catalysts for low-temperature depolymerization of products were carried out. A detailed analysis of the synthesized catalysts based on

aluminosilicates was carried out with the study of their structure and crystalline properties. The efficiency of new catalysts in low-temperature depolymerization processes was assessed, which demonstrates the prospects of their application for the processing of polymer waste. For the first time, the possibility of catalytic cracking of polystyrene at anomalously low temperatures (165 – 205 °C) was substantiated and experimentally confirmed, compared to traditional thermal cracking (500 – 550 °C), which significantly reduces energy consumption. The use of synthetic (ZSM-5, USY, CaY) and natural (Sokyrnytsky clinoptilolite) aluminosilicates modified with transition metals (nickel and cobalt) as effective and inexpensive substitutes for platinum group metals was proposed. It is shown for the first time that the acid-activated natural zeolite of Ukraine (Zeo-1) demonstrated efficiency comparable to or higher than synthetic analogues, providing a total yield of target products up to 72.05 % and high selectivity towards methylstyrene (32.45 %).

The influence of the nature of the modifier on selectivity was revealed. It was found that the introduction of nickel (NiHY) contributes to the maximum yield of the liquid fraction (70.3 %) and styrene (47.37 %), while when modified with cobalt (CoHY, CoNiHY), hydrogenation processes are enhanced, which allows obtaining a significant amount of ethylbenzene and methylstyrene. A heterolytic mechanism of breaking C–C bonds on the surface of the acid centers of the catalysts due to the formation of carbonium and carbenium ions is proposed, which explains the formation of a specific composition of products (styrene, its dimers, methylstyrene and ethylbenzene) at low temperatures.

The influence of the process conditions (atmospheric pressure, vacuum, or hydrogen environment) on the composition of the products was established. In particular, it was found that a hydrogen atmosphere increases the yield of valuable components up to 78 %, although it also slightly reduces the total yield of the liquid phase.

The scientific novelty of the work is as follows:

The AGREEMIP environmental assessment tool was used for a comprehensive analysis of the environmental safety of the technological process of production and use of disposable polymer products. The total environmental safety index for the studied polymer materials increases in the following direction: disposable plastic food containers (0.28) > disposable cups and plates (0.39) > stirring sticks and drinking straws (0.4) > plastic bags (0.42) > plastic bags (0.52) > polyethylene bags not intended for single use (0.58) > single-use polymer packaging (0.62). The total environmental safety index for disposable medical gloves increases in the following order: nitrile (0.28)/acrylic (0.31) > vinyl (0.43) > neoprene (0.47) > latex (0.52).

The release of micro- and nanoplastic particles from polypropylene and polycarbonate products under simulated conditions of use was investigated. Based on the results of the surface morphology study using scanning electron microscopy, it was found that polypropylene is characterized by a high tendency to fragmentation with the formation of particles of various morphology and a wide size distribution, while polycarbonate forms more homogeneous particles of a rounded shape with a narrower size range, which indicates its higher mechanical stability under operational conditions.

The hydrodynamic parameters and polydispersity of the released particles were quantitatively characterized. Polypropylene (PP) is characterized by particle polydispersity (polydispersity index PDI = 0.537), a wide size distribution, and the formation of both small nanoparticles (~350–392 nm) and large aggregates (~3000–3777 nm). For polycarbonate (PC), the polydispersity is higher (polydispersity index PDI = 0.734), the bulk of the particles (~969 nm) was 96.4% by volume, which indicates the relative homogeneity of the formed particles and the lower tendency of the material to fragmentation at the nanolevel.

Using the method of dynamic light scattering, IR spectral analysis and microscopic studies, a comprehensive comparative analysis of the release of nanoplastic particles from disposable polymer gloves made of latex and nitrile after prolonged exposure (30 days) in a model aquatic environment (aqueous solution of

acetic acid (pH = 4.5) with the addition of 0.9% NaCl, which simulates the conditions of acidified soil or brackish waters) was carried out. It was found that latex forms polydisperse particles with a multimodal distribution (intensity-weighted average hydrodynamic value = 1692 nm, polydispersity index PDI = 0.747), while nitrile is characterized by a monotypic distribution (intensity-weighted average hydrodynamic value = 2422 nm, polydispersity index (PDI) = 0.291), which indicates a higher structural stability of nitrile polymer.

The process of catalytic decomposition of polystyrene at anomalously low temperatures (165–205 °C), which is significantly lower than traditional thermal cracking (500–550 °C), has been substantiated and implemented. It has been proven that acid-activated natural zeolite of Ukraine (Sokyrnytske deposit) provides a yield of target products up to 72.05%, demonstrating an efficiency comparable to or higher than expensive synthetic analogues (ZSM-5, USY). The selective effect of transition metals has been established: the introduction of nickel (Ni) increases the yield of styrene (47.37%), while cobalt (Co) acts as an effective hydrogenation agent, promoting the formation of ethylbenzene and methylstyrene. A heterolytic pathway of C–C bond cleavage through the formation of carbonium and carbenium ions has been proposed and theoretically confirmed, which explains the course of the reaction at low temperatures. It has been found that the combination of reduced pressure or hydrogen environment with aluminosilicate catalysts allows you to control the composition of products, increasing the proportion of valuable monomers to 78%.

The practical significance is as follows:

The results obtained can be used to formulate recommendations for choosing environmentally safer disposable polymer products and improving approaches to their sorting, recycling and reuse. The conducted environmental assessment of polymer materials creates a basis for developing regulatory criteria for assessing the safety of disposable products in the context of a circular economy and minimizing plastic pollution.

The established patterns of the formation of micro- and nanoplastic particles from polypropylene, polycarbonate, latex and nitrile can be used to predict the

behavior of polymer materials in aquatic environments, assess the risks of secondary pollution and create methods for eco-testing polymer products. The identified differences in the morphology, polydispersity and stability of particles allow assessing the durability and safety of polymer materials during operation.

The proposed low-temperature approach to the catalytic depolymerization of polystyrene can be implemented in plastic waste recycling technologies to reduce energy consumption and increase the efficiency of obtaining valuable chemical raw materials. The use of available natural zeolites and transition metals instead of expensive catalysts helps reduce the cost of the process and creates prospects for the development of mobile plants for local utilization of polystyrene waste.

Keywords: Polymers, polymer degradation, micro- and nanoplastics, nanoparticles, photodegradation, polymer additives, water purification, catalytic depolymerization, catalysts, scanning electron microscopy, dispersions, physicochemical properties, life cycle assessment.

List of publications of the applicant:

Based on the results of the research, 12 scientific publications were published, including:

- 1 article in scientific professional publications of Ukraine in specialty 161 "Chemical technologies and engineering";
- 3 articles in periodical scientific publications indexed in the WoS and Scopus databases;
- 3 articles in periodical scientific publications indexed in the Scopus and/or Web of Science Core Collection databases with a quartile in Q1—Q3;
- 4 abstracts of speeches at scientific conferences;
- 1 analytical review, which additionally reflects the results of the dissertation.

List of publications

1. **Pavlovskiy, D.**, Vorobyova, V. A. Comprehensive Overview of Chemical Additives in Single-Use Polymeric Products: Functionality, Environmental Impact and the Analytical Greenness Assessment. *Water Air Soil Pollut* 236, 186 (2025). <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07826-1>. The journal is cited in the Scopus

scientometric database. According to Scimago Journal & Country Rank at the time of publication, it belongs to the Q2 quartile (2025). *(Personal contribution: the applicant carried out theoretical and experimental research and described the methods used. Vorobyova V.I. presented the obtained data, analyzed them and submitted the article to the editors.)*

2. **D. Pavlovskiy, V. Vorobyova.** Degradation behavior and microplastic release from disposable gloves in a model environmental system. Euro-Mediterranean, Journal for Environmental Integration. 11(2). DOI: 10.1007/s41207-025-01061-0. The journal is cited in the Scopus scientometric database. According to Scimago Journal & Country Rank at the time of publication, it belongs to the Q3 quartile (2025). *(The applicant carried out experimental studies of the degradation of disposable polymer gloves in a model environment, conducted an analysis of the release of microplastic particles, processed and interpreted the results obtained, prepared and wrote the main text of the article. Vorobyova V. I. - formulated the research tasks, selected research methods, participated in the analysis of the results, edited and approved the final version of the article.)*

3. **Pavlovskiy, D., Vorobyova, V.** Assessing the environmental impact of disposable polymer gloves: AGREEMIP criteria evaluations. Clean Techn Environ Policy 28, 80 (2026). <https://doi.org/10.1007/s10098-026-03415-w> The journal is cited in the Scopus scientometric database. According to Scimago Journal & Country Rank at the time of publication, it belongs to the Q1 quartile (2026). *(The applicant analyzed the scientific literature, performed theoretical research and calculations according to the AGREEMIP criteria, processed and interpreted the results obtained, prepared and wrote the main text of the article. Vorobyova V. I. - formed the scientific concept of the study, set the tasks of the work, provided scientific advice on the methodology for assessing the environmental profile of polymer products, edited and approved the final version of the article.)*

4. **Pavlovskiy D.O., Sakara M.V., Ivanenko V.A., Yanushevskaya O.I., Kurylenko V.S., Levandovskiy I.A., Gaidai O.V., Kushko A.O., Dontsova T.A.** Effectiveness of low-temperature catalytic degradation of polystyrene with the use

of aluminosilicate catalysts. Science and innovation, 2026, 22 (1), P. 83–93 DOI: <https://doi.org/10.15407/scine22.01.083>. The journal is cited in the Scopus scientometric database. (ISSN 1815-2066 (print), ISSN 2413-497X (online). According to Scimago Journal & Country Rank at the time of publication, it belongs to the quartile Q3 (2026). *(The applicant carried out experimental studies of the process of low-temperature catalytic decomposition of polystyrene, participated in the preparation of catalysts based on aluminosilicates, processed and interpreted the results obtained, prepared the text of the article. Sakara M. V. participated in the analysis of the products of catalytic decomposition of polymers. Ivanenko V. A. analyzed the physicochemical properties of catalysts. Yanushevskaya O. I. processed the experimental data. Kurylenko V. S. prepared samples for analysis. Levandovsky I. A. participated in the study of the catalytic activity of materials and the generalization of experimental results. Gaidai O. V. participated in conducting analytical studies and interpreting the results obtained. Kushko A. O. participated in preparation of the experimental setup. Dontsova T. A. summarized the results and edited the final version of the article.)*

5. **Pavlovskiy, D.O.**, Krymets, H.V., Yanushevskaya, O.I., Levandovskiy, I.A., Dontsova, T.A. Perspectives of low-temperature atmospheric pressure catalytic decomposition of polystyrene. Journal of Chemistry and Technologies, 2024, 32(2), P. 276–283. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.286999>. Scientific professional publication of Ukraine of category A. *(The applicant carried out experimental studies of the process of low-temperature catalytic decomposition of polystyrene at atmospheric pressure, processing and interpretation of the results obtained, preparation and writing of the main text of the article. Krymets G. V. participated in the synthesis and modification of catalysts, research of their physicochemical properties. Yanushevskaya O. I. participated in conducting analytical studies and processing experimental data. Levandovsky I. A. participated in the study of the catalytic activity of materials and generalization of the results obtained. Dontsova T. A. - formation of the scientific concept of the study, setting the tasks of*

the work, scientific supervision of the study, analysis of the results and editing the final version of the article.)

6. **D. O. Pavlovskyi**, I. O. Shkilniuk, V. I. Vorobyova. Comparative assessment of micro- and nanoplastic release from polypropylene and polycarbonate bottles under simulated use conditions. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2025, 33(4), 1079-1091. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i4.336936>. *(The applicant carried out theoretical research on the processes of formation and release of micro- and nanoplastic particles from polymeric materials, summarized scientific data, prepared and wrote the main text of the article. Shkilniuk I. O. analyzed the obtained results and summarized the data. Vorobyova V. I. selected research methods.)*

7. **Pavlovskyi D. O.**, Levandovsky I. A. Assessment of structural stability of polypropylene and polycarbonate products under the influence of an aqueous environment. *Scientific Notes of the V. I. Vernadsky TNU. Series: Technical Sciences*. 2025. Vol. 36 (75), No. 4. P. 227–232. DOI: <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/29>. *(The applicant conducted experimental studies, analyzed and interpreted the results obtained, prepared and wrote the main text of the article. Levandovsky I. A. participated in conducting experimental studies, processing the results obtained and participated in preparing the materials of the article.)*

8. **Pavlovsky D. O.**, Levandovsky I. A., Vorobyova V. I. Assessment of the degradation of polymer packaging and the release of micro- and nanoparticles into the liquid environment. *Education, science and production: development and prospects: materials of the X All-Ukrainian scientific and methodological conference*. (Shostka, April 24, 2025). Sumy, 2025. pp. 51–54. *(The applicant has completed the experimental part of the research and prepared the abstracts of the reports.)*

9. **Pavlovsky D. O.**, Levandovsky I. A., Levandovsky S. I. Chemicals in plastics: global actions to combat plastic pollution: materials of the V International Scientific Conference "Actual Problems of Fundamental Sciences", Lutsk, June 01–

05, 2023. V International Scientific Conference "Actual Problems of Fundamental Sciences", (Lutsk, June 01–05, 2023). P. 75. *(The applicant has completed the experimental part of the research and prepared the abstracts of the reports.)*
<https://archer.chnu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/8236/archer.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

10. **Pavlovsky D. O.** Management of plastic waste under the legal regime of martial law: legislative regulation. Legal science and state formation in Ukraine in the context of integration processes: materials of the XIV International Scientific and Practical Conference (May 19–20, 2023, Sumy). Sumy branch of the Kharkiv National University of Internal Affairs. Sumy: SF KhNUVS, 2023, pp. 102–104. https://sumy.univd.edu.ua/files/conference/kaffur_05_06_2023.pdf *(The applicant has carried out the experimental part of the research and prepared the abstracts of the reports.)*

11. **Pavlovsky D. O.**, Shumilo O. M. Legislative aspects of plastic waste management under the legal regime of martial law. Issues of modern science and law: materials of the XIV All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Higher Education Applicants (April 26, 2024, Sumy). Sumy branch of the Kharkiv National University of Internal Affairs. Sumy: SF KhNUVS, 2024. P. 202–205. https://sumy.univd.edu.ua/files/conference/questions_science_pravo_2024_zbirnik.pdf. *(The applicant has carried out the experimental part of the research and prepared the abstracts of the reports.)*

12. Shumilo O. M., Tokar P. T., **Pavlovsky D. O.** Detection and suppression of criminal offenses in the field of ensuring chemical safety, as well as strengthening the mechanism of interaction of units of the National Police with authorized state authorities in the specified field: analytical review / O. M. Shumilo, P. T. Tokar, D. O. Pavlovsky; Ministry of Internal Affairs of Ukraine; Kharkiv National University of Internal Affairs, Sumy branch. Sumy: FOP Tsoma S. P., 2025. 262 p. ISBN 978-617-8095-74-1. *(The applicant has carried out an analytical generalization of the current state of the problem of detecting and stopping criminal offenses in the field of ensuring chemical safety.)*

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень символів, одиниць, скорочень і термінів...	31
Вступ.....	34
Розділ 1. ЗАГАЛЬНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК, ВИВІЛЬНЕННЯ МІКРО-І НАНОПЛАСТИКУ ТА ШЛЯХІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ОДНОРАЗОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ	42
1.1 Одноразові полімерні вироби: виробництво, перероблення та екологічні виклики	42
1.2 Сегментація та структура ринку за типами пластикових виробів і полімерною сировиною	44
1.2.1 Типи полімерів та їх застосування в одноразових виробах.....	44
1.2.2 Перелік класів хімічних добавок, що вводяться до полімерних матеріалів і продуктів на їх основі.....	50
2 Склад полімерів і функціональні (хімічні) добавки, що використовуються в різних категоріях одноразових пластикових виробів.....	53
2.1 Одноразові пластикові столові прибори, склянки, соломинки для напоїв і палички для перемішування. Хімічний склад функціональних добавок.....	54
2.2 Хімічний склад функціональних добавок для полімерних плівок (пакування) та харчової тари.....	62
2.2.1 Полімерні плівки.....	63
2.2.2 Добавки, що використовуються в полімерних матеріалах для харчових контейнерів та одноразових полімерних пакетів.....	67
2.3 Види полімерів і хімічні добавки у виробництві пластикових пляшок та полімерних матеріалів, що довго контактують з харчовими продуктами.....	70
2.4 Типи полімерних матеріалів і хімічні добавки, що використовуються у складі медичних одноразових виробів.....	74

3 Деградація, утворення та вивільнення мікро- та нанопластику з одноразових полімерних виробів.....	80
3.1 Визначення та класифікація мікро- та нанопластику.....	81
3.2 Основні механізми утворення мікро- та нанопластику (механічна деструкція, фотодеградація, окиснення).....	82
3.3 Деградаційна поведінка одноразових полімерних відходів медичного призначення: наслідки масового використання під час COVID-19 та війни в Україні	85
3.3.1 Фізико-хімічні механізми деградації ЗІЗ.....	87
3.3.2 Зміни кристалічності та фізичної структури.....	87
3.3.3 Вивільнення хімічних забруднювачів і добавок.....	91
3.4 Деградаційна поведінка одноразових полімерних виробів.....	93
4 Сучасні методи перероблення одноразових полімерних матеріалів.....	94
4.1 Механічний рециклінг.....	94
4.2 Неселективний хімічний рециклінг (термохімічний крекінг).....	95
4.3 Селективний хімічний рециклінг, каталітична деполімеризація	96
Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	104
2.1 Об'єкти дослідження, характеристика матеріалів	104
2.1.1 Матеріали та модельні середовища.....	105
2.1.2 Реагенти та допоміжні матеріали.....	105
2.2 Синтез і характеристика каталізаторів для перероблення полімерних матеріалів.....	106
2.3. Моделювання деградації полімерних виробів у навколишнє середовище.....	106
2.3.1 Деградація одноразових рукавичок.....	106
2.3.2 Оцінка структурної стабільності виробів з поліпропілену та полікарбонату під впливом водного середовища.....	108
2.4 Методи аналізу деградації полімерних матеріалів.....	108
2.4.1 Інфрачервона спектроскопія.....	108

2.4.2 Сканувальна електронна мікроскопія.....	109
2.4.3 Метод динамічного розсіювання світла (DLS).....	109
2.4.4 Оцінка індексу екологічної безпеки виробництва полімерних виробів за допомогою інструменту AGREEMIP.....	109
2.5 Каталітичне перероблення одноразових полімерних матеріалів.	111
2.5.1 Проектування (розроблення) установки для низькотемпературної деполімеризації полімерних матеріалів.....	111
2.5.2 Оцінка виходу цільових продуктів і газова хроматографія з мас-спектрометрією (ГХ-МС) продуктів каталітичного розкладу.....	112
Висновки до Розділу 2.....	112
РОЗДІЛ 3. ДЕГРАДАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ОЦІНКА ЇХ СТІЙКОСТІ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНСТРУМЕНТІВ AGREEMIP.....	115
3.1 Оцінка стійкості найпоширеніших одноразових полімерних матеріалів за критеріями AGREEMIP (Agreement on Microplastics and Environmental Impact Parameters).....	115
3.1.1 Оцінка стійкості медичних одноразових полімерних виробів за методикою AGREEMIP	117
3.1.2 Хімічна стійкість і структурна стабільність полімерних одноразових виробів у контексті критеріїв AGREEMIP	119
3.2 Експериментальне вивчення деградації полімерних пляшок та вивільнення мікро- і нанопластикових частинок.....	121
3.3 Деградація одноразових полімерних рукавичок у рідинних середовищах.....	128
Висновки до Розділу 3.....	136
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	140
4.1 Фізико-хімічний аналіз каталізаторів на основі алюмосилікатів: структура, кристалічність та адсорбційні властивості	140

4.2 Оцінка ефективності нових каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації полімерних матеріалів.....	142
Висновки до Розділу 4.....	152
Висновки.....	155
Список використаних джерел.....	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

BET – Брунауер – Еммет – Теллер

РФА – Рентгенофазовий аналіз

SEM – Сканувальна електронна мікроскопія

PE (Polyethylene) – Поліетилен

LDPE (Low Density Polyethylene) – Поліетилен низької щільності

HDPE (High Density Polyethylene) – Поліетилен високої щільності

LLDPE (Low-density polyethylene) – Лінійний поліетилен низької щільності

VLDPE (Very low density polyethylene) – Поліетилен дуже низької щільності

MDPE (Medium density polyethylene) – Поліетилен середньої щільності

UHMWPE (Ultra high molecular polyethylene) – Ультрависокомолекулярний поліетилен

PP (Polypropylene) – Поліпропілен

PVC (Polyvinyl chloride) – Полівінілхлорид

PS (Polystyrene) – Полістирол

PET (Polyethylene terephthalate) – Поліетилентерефталат

PA (Polyamide) – Поліамід

PLA (Polylactide / Poly(lactic acid)) – Полілактид / Полімолочна кислота

PHA (Poly(hydroxyalkanoate)) – Полігідроксіалканоат

PHB (Poly(3-hydroxybutyrate)) – Полі(3-гідроксибутират)

PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)) – Полі(3-гідроксибутират-ко-3-гідроксивалерат)

PBAT (Poly(butylene adipate terephthalate)) – Полібутиленадипат-терефталат

PBS (Poly(butylene succinate)) – Полібутиленсукцинат

PCL (Polycaprolactone) – Полікапролактон

PGA (Poly(glycolic acid)) – Полігліколева кислота

PBT (Polybutylene terephthalate) – Полібутилентерефталат

POM (Polyoxymethylene or Acetal) – Поліоксиметилен або Ацеталь

TFA (Trifluoroacetic acid) – Трифтороцтова кислота

TFMS (Trifluoromethane sulphonic acid) – Трифлуорометансульфонова кислота

PMMA (Polymethyl methacrylate) – Поліметилметакрилат

PVA/PVOH (Poly(vinyl alcohol)) – Полівініловий спирт

PH (Poly(hydroxy ether of bisphenol A)) – Полігідроксієфір бісфенолу А

NBR (Acrylonitrile butadiene rubber) – Акрилонітрил-бутадієновий каучук (нітрильний каучук)

IR (Isoprene rubber) – Ізопреновий каучук

CR (Chloroprene rubber) – Хлоропреновий каучук

NRL (Natural rubber latex) – Натуральний каучуковий латекс

Хімічні добавки та реагенти

DEHP (Di(2-ethylhexyl) phthalate) – Ді(2-етилгексил)фталат (пластифікатор)

DIDP (Diisodecyl phthalate) – Діізодецилфталат

DINP (Diisononyl phthalate) – Діізононілфталат

DBP / DPB (Dibutyl phthalate) – Дибутилфталат

BBP (Benzyl butyl phthalate) – Бензилбутилфталат

DNOP (Di-n-octyl phthalate) – Ді-н-октилфталат

DEHT (Dioctyl terephthalate) – Діактилтерефталат (у джерелі також як DEH)

DINCH (Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate) – Діізононіл 1,2-циклогександікарбоксилат

ATBC (Acetyl tributyl citrate) – Ацетилтрибутилцитрат

ESBO (Epoxidized soybean oil) – Епоксидована соєва олія

BHT (Butylated hydroxytoluene) – Бутильований гідрокситолуол (антиоксидант)

BHT-Q (2,6-Di-tert-butyl-p-benzoquinone) – 2,6-ді-трет-бутил-п-бензохінон

SPAs (Synthetic phenolic antioxidants) – Синтетичні фенольні антиоксиданти

HALS (Hindered amine light stabilizers) – Просторово-затруднені аміні світлостабілізатори

BFRs (Brominated flame retardants) – Бромовані антипірени

MBT (Mercaptobenzothiazole) – Меркаптобензотіазол (прискорювач вулканізації)

CBS (Cyclohexylbenzothiazole sulfenamide) – Циклогексилбензотіазол сульфенамід

ZDEC (Zinc diethyldithiocarbamate) – Цинк діетилдитіокарбамат
ZDBC (Zinc dibutyldithiocarbamate) – Цинк дибутилдитіокарбамат
TMTD (Tetramethylthiuram disulfide) – Тетраметилтіурамдисульфід
PFAS (Per- and polyfluoroalkyl substances) – Пер- та поліфторалкільні сполуки
PFOA (Perfluorooctanoic acid) – Перфтороктанова кислота
VOCs (Volatile organic compounds) – Леткі органічні сполуки
Методики, інструменти та організації:
AGREEMIP (Analytical GREEnness Metric Index for Polymers) – Аналітичний індекс метрики «зеленості» для полімерів
SEM (Scanning electron microscopy) – Сканувальна електронна мікроскопія
DASG (Derivatisation Agent Selection Guide) – Посібник з вибору реагентів для дериватизації
LCA (Lifecycle Analysis) – Аналіз життєвого циклу
FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) – ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є
GC–MS (Gas chromatography–mass spectrometry) – Газова хромато-мас-спектрометрія
LC–MS (Liquid chromatography–mass spectrometry) – Рідинна хромато-мас-спектрометрія
SPE (Solid-phase extraction) – Твердофазна екстракція
REACH – Регламент ЄС щодо реєстрації, оцінки, дозволу та обмеження хімічних речовин
ECHA (European Chemicals Agency) – Європейське агентство з хімічних речовин
CLP (Classification, Labelling and Packaging) – Регламент щодо класифікації, маркування та пакування
GHS (Globally Harmonized System) – Глобально гармонізована система класифікації та маркування хімічних речовин
OECD – Організація економічного співробітництва та розвитку
SUP (Single-Use Plastics) – Одноразовий пластик

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Одноразові полімерні вироби займають вагоме місце в сучасній промисловості, зокрема в харчовій, медичній та пакувальній галузях, що зумовлює невпинне зростання обсягу полімерних відходів з потенційним негативним впливом на довкілля. Сучасні тенденції розвитку хімічних технологій зумовлюють необхідність створення ефективних методів перероблення та утилізації полімерних матеріалів, зокрема шляхом каталізованої низькотемпературної деполімеризації, що сприятиме зменшенню екологічного навантаження та забезпеченню сталого розвитку. Важливою проблемою є механізми деградації одноразових полімерних виробів, зокрема поліпропілену та полікарбонату, а також процеси утворення та вивільнення мікро- та нанопластикових частинок, які можуть накопичуватися в навколишньому середовищі й чинити негативний вплив на екосистеми та здоров'я людини. Розуміння взаємозв'язку між хімічним складом полімерів, фізико-хімічними властивостями добавок і процесами деградації є ключовим для створення екологічно безпечних матеріалів. Водночас існує нагальна потреба у розробці нових каталізаторів із заданими структурними та адсорбційними властивостями, здатних забезпечити ефективну низькотемпературну деполімеризацію відходів. Це дозволить оптимізувати технологічні процеси перероблення полімерів, знизити енергоспоживання та обсяг шкідливих викидів, що відповідає принципам зеленої хімії та циркулярної економіки.

Отже, тема дисертаційного дослідження, що охоплює вивчення деградації одноразових полімерних виробів, аналіз процесів утворення мікро- та нанопластика, а також синтез і характеристику каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації, є актуальною для хімічних технологій та інженерії. Реалізація цієї теми сприятиме розвитку наукової бази та впровадженню інноваційних екологічно безпечних технологій перероблення та управління полімерними відходами.

Зв'язок праці з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційну працю було виконано на кафедрі ОХ та ТОР КПІ ім. Ігоря Сікорського за підтримки Програми ООН з навколишнього середовища (UNEP) в межах проєкту «Партнерство з питань пластикових відходів у рамках Базельської конвенції про контроль за транскордонним перевезенням небезпечних відходів та їх видаленням» (The Plastic Waste Partnership under Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal).

Мета і завдання дослідження

Метою дисертаційної праці є екологічна оцінка одноразових полімерних виробів на основі принципів «зеленої хімії», дослідження особливостей їх деградації, а також синтез і встановлення структури та властивостей нових каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації відходів з метою зменшення їх екологічного впливу та підвищення ефективності перероблення.

Проведення теоретичного комплексного аналізу хімічного складу та функціональних добавок у різних категоріях одноразових полімерних виробів.

Оцінка екологічного профілю полімерних виробів за допомогою сучасного інструменту (методу) «Аналітичний індекс оцінки екологічної безпеки полімерів AGREEMIP».

За допомогою фізико-хімічних методів аналізу дослідження процесів деградації полімерних матеріалів (поліпропілену, полікарбонату, латексу, нітрилу).

Оцінка характеристик і розподіл мікро- та нанопластикових частинок, що утворюються при деградації полімерних виробів.

Розроблення та синтез каталізаторів на основі алюмосилікатів і кремнійвмісних сполук для низькотемпературної деполімеризації виробів.

Визначення ефективності нових каталізаторів та оптимальних умов їх застосування для перероблення полімерних матеріалів.

Об'єкт дослідження – одноразові полімерні вироби різного призначення (дитячі пляшечки з поліпропілену, склянки з полікарбонату,

медичні рукавички з латексу та нітрилу, полімерні пакети, столові прибори) та каталізатори для низькотемпературної деполімеризації полімерних матеріалів.

Предмет дослідження – процеси деградації одноразових полімерних виробів, утворення і вивільнення мікро- та нанопластикових частинок, а також фізико-хімічні властивості та ефективність каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації цих виробів.

Методи дослідження. Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) була використана для аналізу хімічного складу полімерних матеріалів та виявлення змін у структурі полімерів. Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) була використана для дослідження морфології поверхні полімерних виробів, виявлення тріщин, пор, ерозійних ділянок, а також для візуалізації форм і розмірів мікро- та наночастинок, що утворюються при деградації полімерних виробів. Метод динамічного розсіювання світла (ДРС) був застосований для визначення розподілу розмірів частинок у суспензіях мікро- та нанопластикових частинок, що вивільняються з полімерних виробів при моделюванні експлуатаційних умов використання. Метод ДРС дозволив оцінити полідисперсність системи та середній гідродинамічний діаметр (Z-Average). Газова хроматографія з мас-спектрометрією (ГХ–МС) була використана для аналізу складових продуктів каталітичного розкладу полімерних матеріалів. Метод дозволив ідентифікувати і кількісно визначити леткі органічні речовини, що утворюються при деполімеризації. Фізико-хімічна характеристика каталізаторів включала визначення структури та кристалічності каталізаторів методом рентгенівської дифракції (XRD), адсорбційних властивостей методом адсорбції азоту (БЕТ), а також кислотних властивостей методом температурної десорбції аміаку – NH_3 -TPD. Оцінку екологічного профілю виробів виконано з використанням аналітичного інструменту AGREEMIP для комплексного визначення індексу оцінки екологічної безпеки полімерних виробів з урахуванням їх хімічного складу, технології виробництва та кінцевої екологічної поведінки.

Наукова новизна отриманих результатів

Уперше:

1. Застосовано інструмент екологічної оцінки AGREEMIP для комплексного аналізу екологічної безпеки технологічного процесу виробництва та використання одноразових полімерних виробів. Сумарний індекс екологічної безпеки для вивчених полімерних матеріалів збільшується в напрямку: одноразові пластикові контейнери для їжі (0.28) > одноразові склянки та тарілки (0.39) > палички для перемішування та соломинки для напоїв (0.4) > пластикові пакети (0.42) > пластикові сумки (0.52) > поліетиленові пакети, не призначені для одноразового використання (0.58) > полімерне пакування одноразового використання (0.62).

Сумарний індекс екологічної безпеки для одноразових медичних рукавичок зростає в ряду: нітрил (0.28)/акрил (0.31) > вініл (0.43) > неопрен (0.47) > латекс (0.52).

2. Досліджено вивільнення мікро- та нанопластикових частинок із виробів із поліпропілену та полікарбонату при моделюванні умов їх використання. На основі результатів дослідження морфології поверхні методом сканувальної електронної мікроскопії встановлено, що поліпропілен характеризується високою схильністю до фрагментації з утворенням частинок різноманітної морфології та широкого розподілу за розмірами, тоді як полікарбонат утворює більш однорідні частинки округлої форми з вужчим діапазоном розмірів, що свідчить про його вищу механічну стійкість в експлуатаційних умовах.

3. Кількісно охарактеризовано гідродинамічні параметри та полідисперсність вивільнених частинок. Для поліпропілену (ПП) характерна полідисперсність частинок (індекс полідисперсності $PDI = 0,537$), широкий розподіл за розмірами та утворення як дрібних наночастинок (~350–392 нм), так і великих агрегатів (~3000–3777 нм). Для полікарбонату (ПК) полідисперсність вища (індекс полідисперсності $PDI = 0,734$), основна частина частинок (~969 нм) становила 96,4 % за об'ємом, що свідчить про відносну

однорідність утворених частинок і меншу схильність матеріалу до фрагментації на нанорівні.

4. З використанням методу динамічного розсіювання світла, ІЧ-спектрального аналізу та мікроскопічних досліджень проведено комплексний порівняльний аналіз вивільнення нанопластикових частинок з одноразових полімерних рукавичок з латексу та нітрилу після тривалої експозиції (30 діб) у модельному водному середовищі (водний розчин оцтової кислоти ($\text{pH} = 4,5$) з додаванням 0,9 % NaCl , що моделює умови підкисленого ґрунту або солонуватих вод. Установлено, що латекс утворює полідисперсні частинки з багатомодальним розподілом (інтенсивно-зважене середнє гідродинамічне значення = 1692 нм, індекс полідисперсності $\text{PDI} = 0,747$), тоді як нітрил характеризується монотипним розподілом (інтенсивно-зважене середнє гідродинамічне значення = 2422 нм, індекс полідисперсності (PDI) = 0,291), що вказує на вищу структурну стабільність нітрилового полімеру.

5. Обґрунтовано та реалізовано процес каталітичного розкладу полістиролу за аномально низьких температур (165–205 °C), що значно нижче за традиційний термічний крекінг (500–550 °C). Доведено, що кислотно-активованій природний цеоліт України (Сокирницьке родовище) забезпечує вихід цільових продуктів до 72,05 %, демонструючи ефективність, співмірну або вищу за дорогі синтетичні аналоги (ZSM-5, USY). Установлено селективну дію перехідних металів: введення нікелю (Ni) збільшує вихід стирулу (47,37 %), тоді як кобальт (Co) виступає ефективним агентом гідрування, сприяючи утворенню етилбензолу та метилстиролу. Запропоновано та теоретично підтверджено гетеролітичний шлях розриву зв'язків C–C через утворення карбонієвих та карбенієвих іонів, що пояснює перебіг реакції за низьких температур. Виявлено, що поєднання зниженого тиску або водневого середовища з алюмосилікатними каталізаторами дозволяє контролювати склад продуктів, збільшуючи частку цінних мономерів до 78 %.

Практичне значення отриманих результатів

Запропоновано підхід до порівняльної екологічної оцінки одноразових полімерних виробів різного призначення (пакувальні, медичні, харчові), з використанням інструментів AGREEMIP, що дозволяє формувати науково обґрунтовані рекомендації для регулювання обігу та утилізації таких виробів.

Отримані результати можуть бути використані для прогнозування екологічної поведінки полімерних матеріалів у навколишньому середовищі, оцінки ризиків забруднення мікропластиком, а також для розроблення стандартів екотестування полімерних виробів у водних середовищах.

Розроблено та охарактеризовано нові каталітичні матеріали на основі алюмосилікатів з високими показниками активності при низькотемпературній деполімеризації виробів. Застосування таких каталізаторів може бути інтегроване у промислові процеси перероблення пластикових відходів для зменшення енерговитрат і збільшення виходу цінних продуктів.

Отримані дані можуть бути використані при підготовці національних і локальних програм щодо зменшення пластикового забруднення, а також для обґрунтування рішень у сфері поводження з одноразовими полімерними виробами в контексті циркулярної економіки.

Доведено можливість проведення каталітичного процесу за відносно низьких температур (169–200 °C), що знижує енерговитрати. Впровадження низькотемпературного режиму дозволяє суттєво знизити енерговитрати процесу, а використання дешевих природних цеолітів та 3d-металів (Ni, Co) замість дорогоцінних металів платинової групи значно зменшує собівартість технології. Запропонований метод дозволяє здійснювати валоризацію відходів, отримуючи високоліквідну хімічну сировину: стирол для повторного синтезу полімерів, метилстирол для виробництва теплостійких пластмас, а також етилбензол і кумол як цінні прекурсори нафтохімічного синтезу та добавки до моторних палив. Результати дослідження відкривають можливості для створення малотоннажних мобільних установок з утилізації полістиролу

безпосередньо в місцях його накопичення, що мінімізує екологічне навантаження на довкілля та запобігає викидам токсичних речовин.

Особистий внесок здобувача

Усі основні наукові положення, висновки та результати, викладені в дисертації, отримані здобувачем особисто. Здобувачем самостійно здійснено підбір і систематизацію наукових джерел щодо екологічних аспектів використання одноразових полімерних виробів, проведено класифікацію типів полімерів, функціональних добавок і технологій їх застосування в різних категоріях виробів; здійснено підбір об'єктів дослідження, модельних середовищ і реагентів; виконано моделювання процесів деградації полімерних матеріалів у лабораторних умовах. Проведено експериментальні дослідження з вивільнення мікро- та нанопластикових частинок з полімерних виробів (у тому числі із застосуванням методів СЕМ, ІЧ-Фурє, ДРС). Окремі дослідження з вищезазначеного переліку виконувалися у співпраці з науковим керівником, однак інтерпретація результатів та їх оформлення здійснено особисто. Здобувачем також виконано аналіз отриманих даних, включно з розподілом частинок за розмірами, гідродинамічними характеристиками та полідисперсністю. Проведено та встановлено інтегральну оцінку екологічного профілю технологічного процесу одноразових полімерних виробів за допомогою інструменту AGREEMIP. Синтезовано та охарактеризовано зразки каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації полімерних матеріалів та здійснено каталітичні випробування отриманих матеріалів і аналіз продуктів розкладу методом газової хроматографії з мас-спектрометрією (ГХ–МС). Здобувачем особисто проведено кислотну активацію природного українського цеоліту Сокирницького родовища та модифікування синтетичних алюмосилікатів типу СаУ шляхом просочення солями нікелю та кобальту. На спеціально сконструйованій лабораторній установці автор виконав серію експериментів з низькотемпературного (169–200 °С) розкладу полістиролу в умовах зниженого тиску та в атмосфері водню. Здобувач брав безпосередню участь у дослідженні структури каталізаторів методами

рентгеноструктурного аналізу (XRD) і визначенні питомої поверхні та пористості матеріалів методом Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ), а також у проведенні ідентифікації продуктів деполімеризації методом ЯМР-спектроскопії. Автором запропоновано гетеролітичний механізм розриву зв'язків С-С із формуванням проміжних бензильних карбокатионів, проаналізовано вплив природи металу-модифікатора та реакційного середовища на селективність утворення цільових продуктів – стиролу, метилстиролу та етилбензолу. Окремі дослідження виконувалися у співпраці з д. т. н., проф. В. І. Воробйвою, д. т. н., проф. Т. А. Донцовою, к. х. н. А. О. Кушко, к. т. н. О. І. Янушевською, однак інтерпретація результатів та їх оформлення здійснено особисто здобувачем.

Апробація результатів дисертації

Публікації. Результати роботи висвітлено у 12 наукових публікаціях, з них: 1 (одна) стаття опублікована у виданні, що індексується наукометричною базою Scopus (Q1); 1 (одна) стаття опублікована у виданні, що індексується наукометричною базою Scopus (Q2); 2 (дві) статті опубліковані у виданні, яке індексується наукометричною базою Scopus (Q3); 2 (дві) публікації у фахових виданнях України категорії «А», що індексуються у базі даних Scopus; 1 (одна) стаття у фаховому виданні України категорії «Б»; 4 (четверо) тез доповідей на конференціях та 1 (один) аналітичний огляд.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна праця викладена на 177 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 118 сторінок друкованого тексту. Праця ілюстрована 37 таблицями та 46 рисунками. Список використаних джерел містить 176 найменувань.

Розділ 1

ЗАГАЛЬНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК, ВИВІЛЬНЕННЯ МІКРО- І НАНОПЛАСТИКУ ТА ШЛЯХІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ОДНОРАЗОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ

1.1 Одноразові полімерні вироби: виробництво, перероблення та екологічні виклики

У 2021–2022 роках виробництво пластикових товарів в Україні зазнало певних змін під впливом економічних і геополітичних факторів. За доступними даними Держстату України, протягом 2021–2022 років спостерігався стабільний попит на полімерні вироби, а також стабільні обсяги їх виробництва у чотирьох основних класах (22.21, 22.22, 22.23 та 22.29) для будівельної, пакувальної та побутової сфер [1]. Переважна більшість пластмасових виробів представлена виробництвом пластмасових плит, листів, труб і профілів, тари, будівельних виробів, а також деяких інших виробів із пластмас. Однак на виробництво вплинули зростання цін на сировину, енергетична криза та логістичні складнощі, спричинені воєнними діями. Українські виробники не повністю задовольняють ринок, тож імпортна продукція перевищує обсяги внутрішнього виробництва, хоча частка вітчизняних будівельних виробів і зросла у 2022 році через падіння будівництва та скорочення імпорту [1]. Натомість обсяги імпорту пакувальних товарів майже подвоїлися, оскільки значна частина товарів надійшла на ринок у перші місяці року, коли виробники ПЕТ-тари ще мали доступ до сировини.

Незважаючи на глобальне посилення екологічних вимог, що супроводжується розширенням застосування біополімерів і перероблених пластиків, а також обмеженням використання одноразових виробів відповідно до директив ЄС [2–3], в Україні та більшості країн Європейського Союзу зберігається переважання традиційних технологій виробництва полімерів. Відповідно, використовується традиційна вихідна сировина, хімічні сполуки, розчинники [3], а також функціональні хімічні добавки, які, на превеликий

жаль, не завжди є екологічно безпечними, а часто й токсичними [4–11]. Хоча статистика ринку вказує на суттєву екологізацію виробництва [1, 6], пов'язану з використанням нових добавок до пластикових товарів [6], дані про їх екотоксичність залишаються розрізненими й неповними та потребують додаткового розгляду. Мало того, вітчизняні [12] та закордонні [13–15] огляди переважно присвячені класам хімічних добавок для полімерних матеріалів. Водночас поза увагою залишається більш важливий аспект – дослідження хімічних сполук/добавок, що мігрують з полімерної продукції під час її використання, зберігання та накопичення на звалищах тощо.

Аналіз різних класів полімерних виробів, що масово надходять на ринок України, з одночасною оцінкою їх складу та практичного застосування, значною мірою може дати уявлення про наявність та перелік хімічних речовин і добавок, що вводяться до полімерів. Отримані результати дозволять здійснити прогнозну оцінку інтегрального екологічного навантаження полімерних виробів різних типів на екосистеми, що сприятиме оцінці їх безпечності для здоров'я людини та навколишнього середовища.

Аналітичний огляд дозволяє визначити потенційно шкідливі компоненти та добавки, що містяться в різних категоріях товарів. Такі речовини можуть з часом мігрувати з полімерних матеріалів у контактні середовища або довкілля у процесі експлуатації, зберігання та накопичення після використання.

З урахуванням інтеграції принципів циркуляційної економіки в соціально-економічні та промислові сектори держави, аналіз полімерних виробів, що масово випускаються на ринок, є важливим для оцінки їх життєвого циклу – від сировини до утилізації. У зв'язку з цим доцільним є застосування певного підходу до вибору структури дослідження, і представлення інформації за наступною логікою (напрямком): «тип товару/клас виробу – тип полімеру/склад полімерного матеріалу – функціональні добавки – леткі сполуки та хімічні сполуки, що мігрують з матеріалу» (рис. 1.1). Дослідження із застосуванням такого підходу

дозволяють всебічно проаналізувати та систематизувати інформацію щодо класифікації полімерних виробів за групами товарів, типами функціональних хімічних добавок, що використовуються у їх складі, а також їх впливу на навколишнє середовище та здоров'я людини. Крім того, це дає змогу оцінити більш вагомий аспект – сполуки, котрі виділяються або мігрують упродовж життєвого циклу полімерного матеріалу, що в сучасних умовах є одним із ключових напрямів досліджень циркулярної економіки.

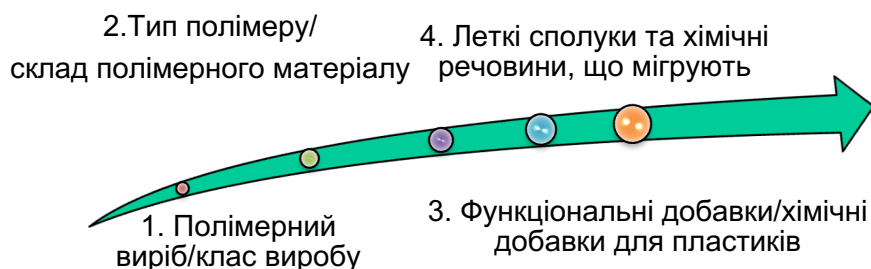


Рисунок 1.1 – Підхід та особливості структури досліджень

1.2 Сегментація та структура ринку за типами пластикових виробів і полімерною сировиною

1.2.1 Типи полімерів та їх застосування в одноразових виробах

Аналіз даних Держстату України та провідних операторів ринку (за показниками доходів у споживчому сегменті пластикової продукції за 2021–2022 роки) свідчить, що структура використання пластиків в Україні характеризується наступним розподілом: 42 % – пакування, 19 % – будівництво та 17 % – текстильна галузь [1] (табл. 1.1). Одноразові пластикові вироби є категорією продукції, яка не була внесена в загальну класифікацію виробництва та реалізації промислової продукції за видами відповідно наявних даних Держстату України.

Таблиця 1.1

Виробництво основних категорій товарів з пластику в Україні у 2021–2022 рр., у натуральних показниках

Товари	2021 рік, тис. тонн	Частка, %	2022 рік, тис. тонн	Частка, %
Товари для пакування та зберігання	27,08	40	17,70	44
Будівельні вироби	22,08	33	10,85	27
Посуд	9,14	13	6,22	15
Вироби для дому	9,37	14	5,85	14

Джерело: Державна служба статистики України.

Одноразові пластикові вироби зазвичай включаються в ширші класи полімерних продуктів, такі як виробництво пакування, тари або виробів із пластмас. Однак до цієї категорії належать пластикові склянки, тарілки, столові прибори, пакети, пляшки та інше пакування, що призначені для одноразового використання і масово використовуються в соціально-побутовому секторі (рис. 1.2, 1.3). Високий рівень попиту на одноразові полімерні вироби зумовлений сукупністю їх експлуатаційних переваг, зокрема доступністю, технологічністю виготовлення, зручністю у використанні, низькою масою та можливістю швидкої утилізації після завершення терміну експлуатації, що визначає їх привабливість для широкого спектра застосувань. Однак ці вироби часто не відповідають основним параметрам безпечності для навколишнього середовища (рис. 1.3).

В Україні ДСТУ 4260:2003 «Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги» поширюється на всі види спожиткової тари та пакування, призначені для різних видів продукції: харчової (за винятком хліба, хлібобулочних виробів і молока), хімічної, парфумерно-косметичної, фармацевтичної тощо, що виготовляються в Україні, та встановлює загальні вимоги до їх маркування. Ці вироби виготовляються з різних полімерів, таких як поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полістирол (ПС) та поліетилентерефталат (ПЕТ) (табл. 1.2).



Рисунок 1.2 – Найбільш поширені одноразові пластикові вироби

Бажані властивості одноразових виробів	Доступність і зручність	Категорії виробів	Холодні/гарячі чашки, склянки
	Легко використовується та переробляється		Склянки (для соків та/або алкогольних напоїв). Столовий посуд (тарілки, миски, таці)
	Недорогий та не шкідливий для навколишнього середовища		Коробки для меню, коробки для їжі, коробки на винос, контейнери для гастрономів
Матеріал		Коробки для піци, обгортки, фольга	
		Пластмаси (PE, PP, PS, PVC, PET тощо)	
		Біопластик (PLA, PHA та ін.)	
		Ліпіди, віск, композитні матеріали	

Рисунок 1.3 – Вид матеріалу і бажані властивості одноразових виробів для пакування та сервірування харчових продуктів

Також використовують поліетилен низької щільності (LDPE) та поліетилен високої щільності (HDPE), акрилонітрил-бутадієн-стирол, поліамід (PA), полікарбонат (PC), поліметилметакрилат (PMMA), поліоксиметилен (POM). Звісно, що повністю відмовитись від полімерних матеріалів неможливо, тому відповідно до Регламенту ЄС № 10/2011 сформовано перелік мономерів і допоміжних речовин, дозволених для використання у виробництві пластикових матеріалів і виробів, призначених для контакту з харчовими продуктами, їх токсикологічні впливи. В Україні відповідно до ДСТУ EN 13432:2015 «Вимоги до пакувальних матеріалів, що піддаються компостуванню та біорозкладанню» чітко прописані вимоги до складу полімерів, щоб забезпечити їх біорозкладність і відповідність екологічним стандартам [6].

Таблиця 1.2

Типи полімерів та їх застосування в одноразових виробах

Тип полімеру	Тип полімерних виробів
Поліетилен низької щільності	Пакети, плівки
Поліетилен високої щільності	Пляшки, контейнери, пакети
Поліпропілен	Склянки, кришки, харчові контейнери
Полістирол	Одноразові склянки, контейнери для їжі, тарілки
Поліетилентерефталат	Пляшки для напоїв, пакування для харчових продуктів
Полілактид	Одноразові столові прибори, склянки та пакування

ДСТУ EN 15345:2014 «Пластмаси. Поліпропіленові відходи. Визначення складу» регулює склад поліпропіленових відходів і вимоги до їх перероблення, описує методи аналізу хімічного складу поліпропілену [16]. ДСТУ 4260:2003 «Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги. Зміна № 1» описує вимоги до складу поліетилену, що стосуються його фізичних і хімічних властивостей, включаючи вміст додаткових компонентів і домішок [17]. ДСТУ EN 1186-3:2022 (EN 1186-3:2002, IDT) «Матеріали та вироби, що контактують із харчовими продуктами. Пластмаси. Частина 3. Методи випробування загальної міграції у водні. Імітатори харчових продуктів повним зануренням» регламентує склад поліетиленових плівок, що використовуються для пакування, включаючи вимоги до вмісту добавок, що впливають на прозорість, міцність і хімічну стійкість [18]. ДСТУ ISO 7576:2014 «Полівінілхлорид суспензійний. Технічні вимоги» визначає методи контролю складу полімерних розчинів, що важливо для аналізу хімічних властивостей різних полімерів [19–20].

Через масове виробництво полімерних виробів і короткий термін використання, вони є значним джерелом пластикового забруднення, що створює проблеми для довкілля, зокрема в контексті управління відходами та забруднення річок, водойм і океанів. В Україні більшість полімерних одноразових виробів харчового призначення виробляють відповідно до ДСТУ EN ISO 22000:2022 (EN ISO 22000:2018, IDT; ISO 22000:2018, IDT) «Системи управління безпечністю харчових продуктів. Вимоги до будь-якої організації в харчовому ланцюзі» [21], що спрямований на неухильне поліпшення безпеки харчових продуктів за допомогою грамотного менеджменту на всіх етапах життєвого циклу харчового продукту. За заявленим стандартом і відповідно до ДСТУ ISO/TS 22002-4:2019 (ISO/TS 22002-4:2013, IDT) «Програми-передумови безпечності харчових продуктів. Частина 4. Виробництво пакування для харчових продуктів» ряд основних виробників України здійснюють виробництво полімерної одноразової продукції. Наприклад ТОВ «Спецтехоснастка») [11] з 2018 року використовує як сировину SAN

(стирол-акрилонітрил) – це співполімер стиrolу і акрилонітрилу, який широко використовується в полімерній промисловості завдяки своїм унікальним властивостям. SAN поєднує жорсткість, ударостійкість і хімічну стійкість, що робить його ідеальним матеріалом для виготовлення побутових товарів, контейнерів для зберігання, елементів побутової техніки, а також деталей для автомобільної та електронної промисловості. SAN є прозорим, стійким до подряпин і термостабільним, що також сприяє його популярності у виробництві одноразових і багаторазових виробів.

Виробники полімерної тари косметично-фармацевтичного призначення (зокрема місткостей для води, септиків, душових систем та дрібної тари) здійснюють виробництво продукції переважно з поліетилену, поліпропілену та полівінілхлориду (компанія «Літолан») [10]. Інформація щодо складу полімерних матеріалів, а також сертифікати відповідності технологічних процесів і готової продукції наведені на офіційних ресурсах виробника. Крім того, у відкритому доступі представлені технічні умови (ТУ), що регламентують особливості технології виробництва. Всі вироби одноразового використання становлять загрозу через їх накопичення. До прикладу пластикові соломинки та одноразові палички для перемішування становлять 7 % від загального пластикового сміття, а до 4 % одноразових соломинок потрапляє в океани [13–14]. Тому уряди європейських країн активно борються із забрудненням пластиком шляхом імплементації Директиви ЄС 2019/904, яка забороняє використання одноразових виробів, таких як столові прибори, тарілки, соломинки для напоїв і палички для перемішування.

За даними Організації економічного співробітництва та розвитку (ОЕСР), до 2060 року антропогенне навантаження на довкілля від пластикових відходів у всьому світі зросте втричі, що потребує широкого аналізу щодо категоризації полімерних товарів по групах і оцінки переліку та вмісту хімічних добавок, що в них містяться та мігрують у процесі «життєвого циклу». За наявними даними ОЕСР [15], загальний обсяг виробництва пластику наразі становить близько 827 млн тонн. За відсутності ефективних

регуляторних обмежень, згідно з прогнозами, до 2060 року цей показник сягатиме 1231 млн тонн. Водночас навіть за умови найгірших прогнозів, але при чіткому регулюванні та впровадженні директив, можна очікувати зменшення до 1018 млн тонн. У той час як бажана кількість – 480 млн тонн.

Типова картина спостерігається і під час аналізу міграції пластику в довкілля (рис. 1.4 а – в). З цих даних видно, що глобальними зусиллями до 2060 року можна значно скоротити використання пластику, утворення відходів і неправильну утилізацію. У контексті гармонізації регуляторної бази України з європейськими нормами, проблема одноразових полімерних виробів набуває статусу однієї з ключових екологічних загроз сучасності. Одноразові пластикові вироби, такі як пакети, пляшки, соломинки, склянки та пакування, складають значну частину сміття, яке накопичується в навколишньому середовищі. Далі більш детально буде розглянуто тип полімерів і вміст хімічних добавок у різних видах одноразового пластику, що несуть потенційний ризик для навколишнього середовища та життя людей.

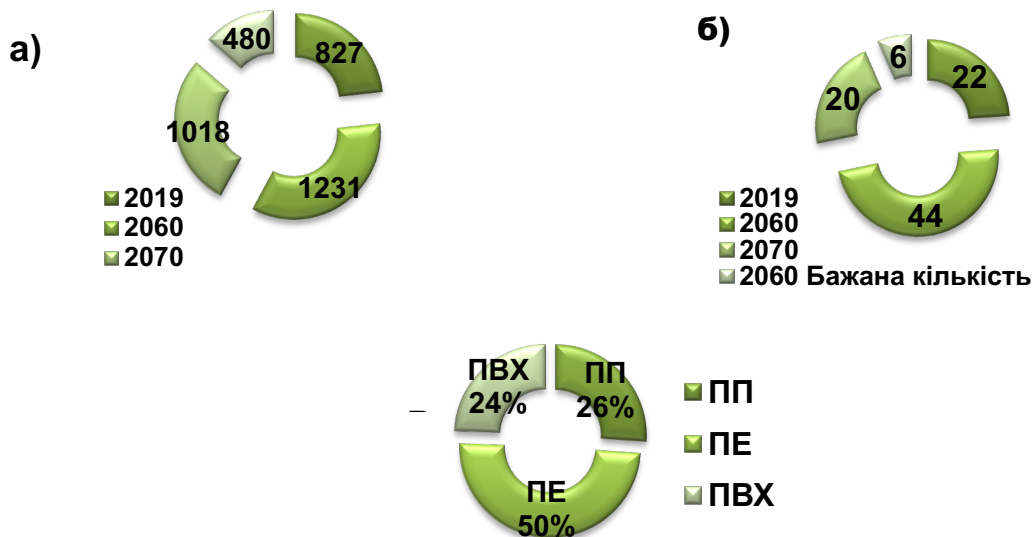


Рисунок 1.4 – Аналіз і тенденція збільшення виробництва пластику (а), поширення пластмасових відходів (б) (значення в мільйонах тонн), відсотковий розподіл полімерних відходів за типом полімерного матеріалу (в) (дані з ОЕСР, 2022) [3]. Сегментація виробництва досліджуваних полімерів в Україні у 2020–2021 р. у натуральному вираженні, % [1, 12]

1.2.2 Перелік класів хімічних добавок, що вводяться до полімерних матеріалів і продуктів на їх основі

В Україні використання та регулювання хімічних добавок регулюється «Технічним регламентом безпеки хімічної продукції», який узгоджується зі структурою REACH Європейського Союзу. Крім того, «Технічний регламент щодо класифікації небезпеки, маркування та пакування хімічних продуктів» впроваджує Глобальну гармонізовану систему класифікації та маркування хімічних речовин (GHS), забезпечуючи належну класифікацію та повідомлення про хімічні небезпеки. В Україні ДСТУ 4260:2003 «Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги» [17] встановлює систему позначень для різних типів полімерів і деяких добавок, що використовуються в пластмасах і виробих із них. Цей стандарт класифікує основні полімери за їх хімічним складом і властивостями, використовуючи скорочення та символи для кожного типу. Ця нормативно-правова база спрямована на забезпечення безпечного використання хімічних добавок у полімерах, захищаючи здоров'я населення та навколишнє середовище в Україні (табл. 1.3). Група стандартів ISO 1043 не описує детально всі добавки, але деякі типові види добавок, що використовуються у виробництві пластмас, включають подані в таблиці.

Таблиця 1.3

Пластифікатори, що використовують в Україні

Скорочення	Матеріал
DBP	дибутилфталат
DEP	діетилфталат
DIBP	діізобутилфталат
DMP	диметилфталат
DMS	диметилсебацінат
DOP	діоктилфталат
DOS	діоктилсебацінат
DPP	дифенілфталат ляна олія
ELO	епоксидована
ESO	епоксидована соєва олія
PO	парафінова олія
TBP	триетилфосфат
TCEF	трихлоретилфосфат
TCF	трикрезилфосфат

Антиоксиданти запобігають окисненню полімерів і збільшення їх довговічності (наприклад, фосфіти, фенольні антиоксиданти). Стабілізатори забезпечують стійкість полімерів до впливу світла, тепла та ультрафіолетового випромінювання (наприклад, УФ-стабілізатори). Пластифікатори покращують гнучкість і оброблюваність полімерів (часто фталати та їх альтернативи). Барвники та пігменти надають виробам потрібного кольору. Антистатики – функціональні добавки, які вводять до складу полімерних виробів з метою зниження рівня статичної електрики на їх поверхні, що забезпечує покращення експлуатаційних властивостей і зменшення адгезії забруднень.

Наповнювачі збільшують міцність, жорсткість або знижують вартість полімерних матеріалів (наприклад, тальк, скловолокно). Вогнезахисні добавки – функціональні компоненти, що вводяться до складу полімерних виробів з метою зниження їх горючості та підвищення вогнестійкості (зокрема галогеновмісні сполуки, фосфати тощо). Стабілізатори обробки допомагають у процесі перероблення пластмас і забезпечують стабільність під час формування виробів.

Цей стандарт полегшує комунікацію та маркування полімерів у галузі пластмас, дозволяючи швидко ідентифікувати тип полімеру та основні характеристики добавок. В Україні стандарт ДСТУ EN 1186-1:2022 (EN 1186-1:2002, IDT) «Матеріали та вироби, що контактують із продуктами харчування. Пластмаси. Частина 1. Посібник щодо вибору умов та методів випробувань для загальної міграції» визначає параметри чистоти поліетилену для забезпечення його відповідності технічним вимогам, що дозволяє отримати продукт, придатний для різних промислових застосувань, включаючи пакування, виготовлення плівок та інших виробів. Цей стандарт установлює технічні вимоги, зокрема обмеження на вміст домішок у поліетилені.

Основні вимоги щодо домішок у поліетилені, відповідно до цього стандарту (табл. 1.4): мінеральні домішки – стандарт установлює гранично допустимий рівень мінеральних домішок, щоб забезпечити необхідні

властивості матеріалу. Домішки можуть включати залишкові частки від сировини або каталізаторів, що використовувалися в процесі виробництва. Органічні домішки – регулюється вміст органічних сполук, які можуть вплинути на чистоту і якість поліетилену. Це можуть бути залишки від добавок або забруднення з інших органічних речовин, що потрапляють у процесі виробництва. Залишкові мономерні – нормативні документи встановлюють гранично допустимий вміст мономерів, що не вступили в реакцію (наприклад, етилену), з метою мінімізації їх впливу на якість і безпечність кінцевого продукту.

Таблиця 1.4

Домішки, що використовують в Україні

Скорочення	Матеріал
B	бор
C	вуглець
D	гідроксид алюмінію
E	глина
G	скло
K	карбонат кальцію
L	целюлоза
M	*мінерал, метал
P	природна органіка (бавовна, сизаль, коноплі, льон)
Q	силікон
R	арамід
S	синтетична органіка
T	тальк
W	деревина
X	не визначено
Z	інші, яких не має у цьому списку
* Метали можна визначати за X інші, яких не має в цьому списку	

Стабілізатори та антиоксиданти – хоча стабілізатори можуть додаватися до поліетилену для поліпшення його довговічності, їх залишковий вміст також контролюється для забезпечення безпеки та якості матеріалу. Частки сторонніх полімерів або інших матеріалів регламентують кількість сторонніх матеріалів, які можуть вплинути на властивості поліетилену, щоб забезпечити однорідність і відповідність технічним характеристикам.

Хімічні речовини (добавки та залишки), які використовуються під час виробництва полімерних виробів, можуть залишатися у кінцевих продуктах. У зв'язку з взаємодією пластикових продуктів з навколишнім середовищем,

під час їхнього використання необхідно розуміти, що вони потраплять до екосистеми. Тому введення хімічних добавок необхідно здійснювати з чітким розумінням подальшого поводження з відходами, того, що відбувається з пластиковими відходами на стадії їх утилізації та рециклінгу. Отже, є необхідність розуміння ризиків від окремих речовин та їх комбінацій. Оцінка того, як ці хімічні речовини впливають на людей і навколишнє середовище. Важливо враховувати як комбінований, так і кумулятивний вплив, тобто дію кількох речовин одночасно, а також їхній ефект при тривалому надходженні в організм. Необхідна цілеспрямоване розроблення технології отримання, вибір сировини та виробництва. Виробники мають забезпечити мінімізацію шкідливих хімічних викидів під час процесу перероблення. Ці всі аспекти можна реалізувати через впровадження циркулярної економіки. Важливо врахувати основні моменти:

1. Дванадцять принципів циркулярної хімії та їх застосування з метою зменшення утворення відходів і підвищення стійкості систем.
2. Нормативна база. Використання в країні міжнародних механізмів регуляції для управління використанням хімічних речовин у пластмасах.
3. Перехід промисловості до циркулярної економіки. Сприяння впровадженню практик промисловими підприємствами, що підтримують рециклінг і зменшують вплив на довкілля.
4. Дослідження нових технологій. Розроблення нових технологій для безпечного використання та перероблення пластмас.
5. Освіта і просвіта населення. Підвищення рівня обізнаності населення та залучення до сталих практик, щодо перероблення полімерних виробів.

Запропоновані підходи показують шлях від поточної ситуації з хімічними речовинами в полімерних виробах до впровадження екологічних практик, що сприяють сталому використанню ресурсів і захисту навколишнього середовища в Україні.

2 Склад полімерів і функціональні (хімічні) добавки, що використовуються в різних категоріях одноразових пластикових виробів

2.1 Одноразові пластикові столові прибори, склянки, соломинки для напоїв і палички для перемішування. Хімічний склад функціональних добавок

За оцінками закордонних організацій, тільки в Сполучених Штатах щорічно використовується 63–142 мільярди пластикових трубочок, сумарний ринок яких становить близько 19 мільярдів доларів [22]. Статистичних даних для України окремо не оприлюднено, оскільки одноразові пластикові вироби входять до ширших класифікацій товарів з пластмас, що ускладнює їх окреме виділення у виробничій класифікації. Однак в Україні існують кілька державних стандартів України (ДСТУ) [23–24], що регулюють вимоги до пластмасового посуду, включаючи технічні умови (склад полімеру і хімічних добавок), безпеку та екологічні аспекти. ДСТУ 4260:2003 – цей стандарт встановлює вимоги до якості, безпеки та експлуатаційних характеристик одноразового пластикового посуду, призначеного для харчових продуктів [23]. ДСТУ EN 1186 (різні частини) – цей набір стандартів регулює вимоги до матеріалів, з яких виготовляють посуд, що контактує з харчовими продуктами, зокрема, випробування на міграцію речовин, щоб забезпечити безпеку використання [24]. ДСТУ 7275:2012 «Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови» – встановлює безпекові вимоги для полімерів, що використовуються у виробництві харчових контейнерів, посуду та пакетів, щоб запобігти міграції шкідливих речовин у продукти. [26] ДСТУ EN13130 (різні частини) – «Матеріали та вироби, що контактують із харчовими продуктами. Полімери. Методи випробувань міграції певних компонентів». Регламентує вимоги до пластикових матеріалів щодо обмеження міграції хімічних речовин у харчові продукти [27]. За аналізом українських нормативних документів [24–27] і додаткового порівняльного аналізу із закордонною науковою літературою [29–34] виокремлено ряд хімічних добавок, що вводять у склад одноразових пластикових виробів: столові прибори, контейнери/тара, склянки, соломинки та палички для перемішування (табл. 1.5). ДСТУ 4260:2003 регламентує

використання певних добавок для забезпечення відповідних фізичних і хімічних властивостей пластикового посуду, таких як міцність, термостійкість, гнучкість і безпека при контакті з їжею. У таблиці 1.5 наведені основні добавки, які можуть використовуватися в одноразовому пластику відповідно до стандарту.

Таблиця 1.5

Основні добавки, які можуть використовуватися у виробництві одноразових пластикових виробів

Тип добавки	Функція
Пластифікатори	Покращують гнучкість і еластичність матеріалу. Зазвичай застосовуються для пластиків, щоб забезпечити легкість у використанні та запобігти ламкості
Антиоксиданти	Захищають пластик від окиснення, що може статися під впливом високих температур або ультрафіолетового випромінювання, продовжуючи термін служби виробів
Стабілізатори	зокрема, термостабілізатори та UV-стабілізатори. Вони використовуються для підвищення стійкості пластику до температурних змін і захисту від ультрафіолетового випромінювання, що особливо важливо для одноразового посуду, який може піддаватися впливу високих температур при контакті з гарячими напоями або їжею
Барвники	Для надання бажаного кольору виробу. Барвники, що застосовуються, мають бути безпечними та відповідати вимогам щодо контакту з харчовими продуктами.
Антистатики	Використовуються для зниження накопичення статичної електрики на поверхні виробів, що може бути важливим при обробці та транспортуванні посуду
Наповнювачі	Можуть використовуватися для покращення механічних властивостей або зниження вартості матеріалу. Це можуть бути неорганічні речовини, такі як тальк або крейда
Вогнезахисні добавки	Використовуються у випадках, коли це необхідно, додаються для зниження горючості пластику, хоча зазвичай в одноразовому посуді вони використовуються рідко

Таблиці 1.6 та 1.7 охоплюють основні типи полімерів і хімічних добавок, що застосовуються у виробництві пластикових соломинок і столових приборів, склянок, а також у біополімерних матеріалах для покриття паперових аналогів. У таблицях подано інформацію про функціональні добавки, їх призначення та концентрації, необхідні для формування заданих фізико-хімічних властивостей виробів.

Таблиця 1.6

**Склад полімерів та функціональні добавки у виробництві пластикових соломинок:
види матеріалів, хімічні речовини та їх концентрації**

Вид продукції	Вид полімеру	Функціональні добавки	Хімічні речовини	Концентрація введення, % від маси полімеру	Посилання
Пластикові соломинки	Поліпропілен (PP) Полігідроксиалканоати (PHA) Поліетилен (PE) Полі (бутиленадипат-терефталат) (PBAT) Полі (бутиленадипат терефталат) PBAT з полілактидом (PLA) та/або з біомаси	Надання водо- і жиростійкості	Полі- та перфторалкільні речовини (PFAS)	0,01–0,1	[22, 23, 25]
		Пластифікатори (для покращання фізичних властивостей)	Ді(2-етилгексил)фталат (DEHP)	10–40 %	[17,18 24]
			Ди-н-бутилфталат (DBP)	5–20 %	
		Стабілізатори	Фосфітні антиоксиданти три(2,4-ді-трет-бутилфеніл)фосфіт)	0,1–2,5	[4]
	Полівінілхлорид (PVC)	Термостабілізатори, УФ-стабілізатори	Важкі метали (свинець, кадмій). Кальцій-цинкові комплекси, органічні кальцієві та барієві стабілізатори	–	[22–25]
		Пластифікатори	Ди-н-бутилфталат (DBP)	20–40 %	[22–25]
		Антипірени	Бромовані антипірени (BFRs/CFRs) і фосфоровмісні антипірени: декабромдифеніл етан (DBDPE), полібромовані дифенілові ефіри (PBDE)	1–25 % 3–25 % (для бромованих антипіренів)	[22–25]
		Лубрикант	Стеарати металів	0,1–3	[23]
	Біополімер	Оксодобавки	Оксо-біодобавки	–	[28]

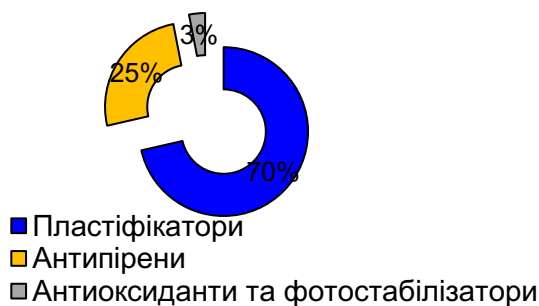
Таблиця 1.7- Склад полімерів і функціональні добавки у виробництві пластикових столових приборів, склянок

Вид продукції	Вид полімеру	Функціональні добавки	Хімічні речовини	Концентрація введення, % від маси полімеру	Посилання
Столові прибори, склянки, палички для перемішування	Полістирол 6,5 % (PS), Поліпропілен 19,3 % (PP), Поліетилен (PE), Поліамід (PA), Поліетилентерефталат (PET) Поліетилен високої щільності (HDPE) Полівінілхлорид (PVC) Поліетилен низької щільності (LDPE), Поліетилен високої щільності (HDPE) and Лінійний Поліетилен низької щільності (LLDPE), разом зі спеціалізованими поліетиленовими полімерами: Поліетилен дуже низької щільності (VLDPE), Поліетилен середньої щільності (MDPE) і Надвисокомолекулярний поліетилен (UHMWPE)	Пластифікатори (для покращення фізичних властивостей)	Ді(2-етилгексил)фталат (DEHP Ди-н-бутилфталат (DBP)	10–40 %	[35–40]
			Ди-н-бутилфталат (DBP)		[36–37]
		Стабілізатори УФ-стабілізатори	Важкі метали (свинець, кадмій). Кальцій-цинкові комплекси, органічні кальцієві та барієві стабілізатори	0,1–2,5	[17–18]
		Антиоксиданти	Фосфітні та фенольні антиоксиданти. Утруднені амінні світлостабілізатори, синтетичні фенольні антиоксиданти (SPAs) – 2,4-ди-трет-бутилфенол (2,4-DTBP), 2,6-ди-трет-бутилфенол (2,6-DTBP), і 2,6-ди-трет-бутил- <i>n</i> -бензохінон (BHT-Q)	0,1–0,5 мас. %	[17–18]
		Антипірени	Бромовані антипірени(BFRs/CFRs) і фосфоровмісні антипірени: декабромдифеніл етан (DBDPE), полібромовані дифенілові ефіри (PBDE).	1–25 %	[37–41]
		Наповнювачі	Тальк або карбонат кальцію	0,1–3	[37]
		Мастильні матеріали та антистатики	Ефіри поліетиленгліколю	До 1 %	[48]

Найчастіше для виготовлення соломинок використовують поліпропілен (PP) і поліетилен (PE), тоді як полістирол (PS) застосовується рідше через крихкість і потребу у значній кількості пластифікаторів. Як більш екологічну альтернативу розглядають біополімерні композиції, зокрема суміші полі(бутиленадіпат терефталату) (PBAT) і полілактиду (PLA). Під час виробництва соломинок із цих полімерів додають хімічні добавки (пластифікатори, стабілізатори, антиоксиданти) для покращення властивостей і функціональності виробів. Більшість цих речовин шкідливі для здоров'я та природи, оскільки не зв'язані ковалентно та легко вивільняються.

Основну частину добавок становлять пластифікатори – 70 %, антипірени – 25 %, антиоксиданти й фотостабілізатори – 0,1–3 % (рис. 1.5).

Пластифікатори. Пластифікатори підвищують текучість і термопластичність полімерів, а також покращують їх фізико-механічні властивості. Як пластифікатори широко використовують ді(2-етилгексил)фталат (DEHP) та ди-н-бутилфталат (DBP), які вводяться до полімерних матеріалів для надання їм гнучкості. Концентрація пластифікаторів суттєво варіюється залежно від типу полімеру. Ді(2-етилгексил)фталат (DEHP) застосовується в концентрації 10–40 % від маси полімеру. Для полівінілхлориду (PVC) вміст DEHP зазвичай становить 20–30 %. Ди-н-бутилфталат (DBP) використовується в нижчих концентраціях, зазвичай 5–20 % від маси полімеру, і часто застосовується як співпластифікатор у поєднанні з іншими пластифікаторами для покращення експлуатаційних характеристик матеріалів. Пластифікатори найширше застосовуються у виробництві PVC, який є одним з найбільш масово використовуваних полімерів після поліпропілену та поліетилену. Низькомолекулярні фталати, зокрема DEHP та DBP, тривалий час залишаються одними з найпоширеніших пластифікаторів PVC (рис. 1.5, 1.6).



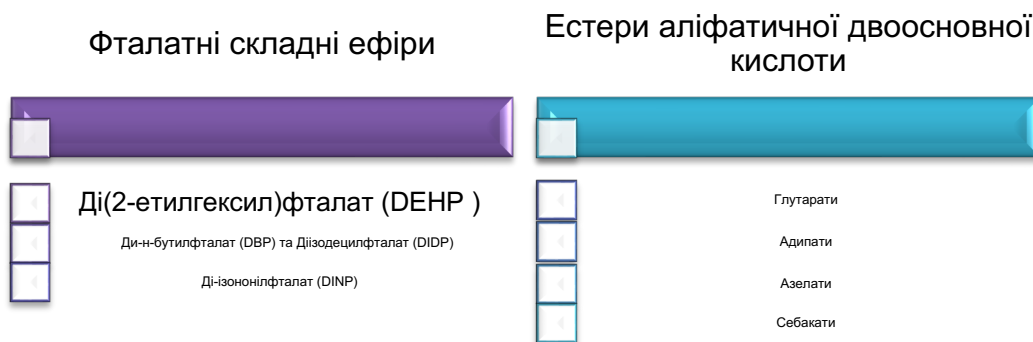
Пластикові соломинки



Столові прибори, склянки, палички для перемішування

Рисунок 1.5 – Вміст хімічних добавок у складі одноразових пластикових соломинок, столових приборів, склянок [24]

Для модифікації полімерних виробів, зокрема пластикових соломинок, використовують кілька хімічних груп пластифікаторів.



Структура Ді(2-етилгексил)фталат (DEHP)	Діізодецилфталат (DIDP)	Структура Ди-н-бутилфталата (DBP)
Фталатні складні ефіри		

Рисунок 1.6 – Хімічні групи пластифікаторів, що використовуються в одноразовому пластику

Серед них найпоширенішими є фталатні естери та естери аліфатичних дикарбонових кислот (глутарити, адипати, азелати та себакати), які характеризуються різними перевагами та обмеженнями у використанні (рис. 1.7).

Переваги



- ☐ Стієкі до випаровування та міграції
- ☐ Забезпечують довговічність, гнучкість, здатність витримувати високі температури
- ☐ Фталати економічні порівняно з іншими пластифікаторами

Обмеження



- ☐ Фталати не зв'язуються хімічно та не вимиваються з пластику
- ☐ Деякі фталатні пластифікатори можуть становити серйозну небезпеку для здоров'я, оскільки вони є канцерогенами та/або токсинами розвитку
- ☐ Деякі фталати можуть накопичуватися в організмі людини в низьких рівнях

Рисунок 1.7 – Основні переваги та недоліки використання фталатів у полімерних матеріалах, зокрема одноразовому пластику

У менших кількостях у пластифікаторах застосовують естери бензоатної кислоти, поліефіри та цитрати. Альтернативою є біологічні пластифікатори на основі рослинних олій (соєва, лляна, касторова, пальмова), крохмалю, цукру тощо. Попри зростання популярності екологічних матеріалів (біопластики, рослинні полімери), деякі добавки, зокрема водовідштовхувальні пер- та поліфторалкільні сполуки (PFAS), досі не мають ефективної заміни, навіть у паперових трубочках.

У пластикових соломинках PFAS застосовують у малих дозах (0,01–0,1 %) для покращення водо- і жиростійкості виробів з PE та PP. Також додають антипірени, а саме найчастіше бромовані (PBDE) та фосфоровмісні, що підвищують вогнестійкість, але можуть бути токсичними, порушувати роботу ендокринної та нервової систем, накопичуватись у довкіллі. Серед найнебезпечніших речовин це заборонена з 2020 року перфтороктанова кислота (PFOA), а також трифтороцтова кислота (TFA) і трифлуорометансульфонова кислота (TFMS).

Пластикові столові прибори найчастіше виготовляють із полістиролу (PS) – 6,5 %, поліпропілену (PP) – 19,3 %, поліетилену (PE) і поліаміду (PA),

що не розкладаються біологічно. Вибір полімеру залежить від міцності, термостійкості та хімічної стійкості. Фталатні пластифікатори широко використовують у PVC (до 10–60 % маси). PS цінують за жорсткість і прозорість, але він крихкий і нестійкий до високих температур. PP – легкий, міцний він витримує вищі температури, що робить його придатним для багаторазового використання. PE використовується для гнучких виробів, переважно в пакуванні, іноді в одноразових пластикових виробах. Поліпропілен є другою у світі після поліетилену поліетиленовою смолою за обсягом виробництва. Так, у 2018 році світовий обсяг виробництва поліпропілену склав 56 млн тонн [38–40]. До 2026 року прогнозується, що виробництво становитиме 88 млн тонн. Поліамід (РА) зазвичай високостійкий до тепла та механічних навантажень, що робить його популярним для виробів багаторазового використання. При виготовленні пластикових столових приборів використовують традиційний перелік добавок. Фталати або альтернативні безпечніші речовини використовуються для підвищення еластичності (табл. 1.8).

Таблиця 1.8

Пластифікатори для одноразових пластикових виробів

Пластифікатори	Одержання
Естери бензоатної кислоти	Продукти етерифікації бензойної кислоти та окремих спиртів або діолів
Естери тримелітату	Отримують шляхом етерифікації тримелітового ангідриду (ТМА) і, як правило, спиртів C8-C10
Поліефіри	Утворюються в результаті реакції багатьох комбінацій дикарбонових кислот і дифункціональних спиртів
Цитрати	Тетраефіри, що утворюються в результаті реакції одного моля лимонної кислоти з трьома молями спирту. Окрема гідроксильна група лимонної кислоти ацетильована
Пластифікатори на біологічній основі	Створені на основі епоксидованої соєвої олії (ESBO), епоксидованої лляної олії (ELO), рицинової олії, пальмової олії, інших рослинних олій, крохмалю, цукру тощо

Антиоксиданти. Використовувані фосфітні та фенольні антиоксиданти запобігають окисненню полімерів за високих температур, зберігаючи їхню міцність та стійкість до руйнування (табл. 1.9).

Антиоксиданти для одноразових пластикових виробів

Антиоксидант/стабілізатор	Описання добавки до полімерів
Ізодецилдіфенілфосфат	Стабілізатор для ПВХ. Його також вводять як засіб проти старіння та антиоксидант для таких пластмас, як PE, PP, ABS та SBS. Ізодецилдіфенілфосфат розчинний у бензолі, спирті та інших органічних розчинниках
Фенілдіізодецилфосфіт	Полімерна добавка-стабілізатор. Використовується у виробках із ПВХ та інших синтетичних смол. Антиоксидант для таких пластмас, як PE, PP, ABS та SBS

Стабілізатори. Використовують стерично утруднені аміни (HALS) та ультрафіолетові (УФ) стабілізатори, такі як 2-гідроксибензофенони та бензотриазоли, запобігають розкладанню полімерів під впливом світла та тепла. Світлостабілізатор (HALS) призначений для постійного видалення вільних радикалів, які утворюються в результаті фотоокиснення, щоб полімери могли продовжити тривалий термін використання. Крім того, поєднання HALS і УФ-поглинача забезпечує синергетичний ефект для запобігання поверхневим і функціональним дефектам. Розроблені різні типи HALS з різними ступенями основності, для кращої сумісності з рН різних систем.

2.2 Хімічний склад функціональних добавок для полімерних плівок (пакування) та харчової тари

Світовий ринок виготовлення пакування безперервно збільшується та очікується його зростання з 1,27 трильйона доларів США у 2025 році до 1,49 трильйона доларів США до 2030 року. Ринок пакування є надзвичайно важливим промисловим сектором, де понад половину всіх видів пакування займає продукція для харчових продуктів і напоїв (їжа – 41 %, напої – 14 % [45, 46]). В Україні полімерні плівки є одним з провідних пакувальних матеріалів за обсягами виробництва. ДСТУ 7275:2012 «Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови» визначає вимоги до поліетиленових плівок, які використовуються в пакувальній промисловості,

зокрема їх склад, фізико-механічні властивості та технічні характеристики [7, 19]. Склад поліетиленової плівки повинен забезпечувати її відповідність вимогам стандарту щодо міцності, еластичності, прозорості та хімічної стійкості [19]. Точні пропорції поліетилену та добавок залежать від призначення плівки й вимог замовника.

У таблиці 1.10 подано зібрану інформацію про різні полімери, функціональні добавки, хімічні речовини та концентрації, що використовуються в пакуванні, плівках і товарах для пакування продуктів.

2.2.1 Полімерні плівки

В Україні ряд виробництв здійснюють випуск полімерних плівок [47, 48]. Компанія ТОВ «Альфа-Синтез» виробляє широкий асортимент ПЕТ-пакування для різних продуктів харчування відповідно до ТУ.У. 25.2-30992944-05:2006 [47] згідно з ДСТУ ISO 9001:2015 (ISO 9001:2015, IDT) і має сертифікат на систему управління безпекою харчових продуктів ДСТУ ISO 22000:2018. Плівка, що випускається, відповідає «Декларації відповідності Європейського Союзу для ПЕТ плівки». ТОВ ВИРОБНИЧА ФІРМА «ПОЛІМЕР» здійснює виробництво плівки харчової, термозбіжної, поліолефінової плівки. (Сертифікат ISO 22000:2007) [48]. Аналіз сучасних нормативних документів, що гармонізуються із закордонною науковою літературою [49, 50, 52] свідчить, що основні положення щодо складу поліетиленових плівок за стандартом ГОСТ 10354-82 «Плівка поліетиленова. Технічні умови» включають: назви основної сировини та добавок. Основна сировина – поліетилен низької або високої щільності (LDPE або HDPE), які можуть бути використані окремо або в комбінації, залежно від необхідних характеристик плівки та використовуються українським виробником [7, 47–50].

Таблиця 1.10

Склад полімерів і функціональні добавки у виробництві полімерних плівок та харчової тари, пакування

Вид продукції	Вид полімеру	Функціональні добавки	Хімічні речовини	Концентрація введення, % від маси полімеру	Посилання
Пластикове пакування, плівка та тара для продуктів	Поліетилен (PE) Поліпропілен (PP)	Пластифікатори	Адипати [ді(2-етилгексил)адипат, ДЕНА] і ацетилтрибутил цитрат (АТВС)		[47–48, 51]
	Поліетилентерефталат (PET)		Ефіри або фталати фталевої кислоти (РАЕ)	менш ніж 1 %	[51]
	Поліетилен низької щільності Поліетилен високої щільності Лінійний поліетилен низької щільності		Дибутилфталат (DBP), бензилбутилфталат (BBP), біс(2-н-етилгексил) фталат (ДЕНР) ді-н-октилфталат (DNOP)	5–35 %	[47–48]
	Полікарбонат (PC)		Фосфатні ефіри, (трикрезилфосфат (TCP), трибутилфосфат (TBP), Ацетилтрибутилцитрат (АТВС)	10–30 %	[52]
	Вініл-полівінілхлорид (Vinyl-PVC)		Ді(2-етилгексил) фталат (ДЕНР), діізонал фталат (DINP), ді n-бутил фталат (DBP), Естери жирних кислот і монокарбонових кислот	50–65 %	[17]
	Полікарбонат (PC)	Антипірени	КСС, бромвмісні полікарбонати	1–25 %	
	Для всіх полімерів	УФ-стабілізатори	Епоксидована соєва олія (ESBO) Оловоорганічні речовини, Стерично утруднені аміни (HALS)	0.1–1 % ~1 wt. %,	[17]
	ПВХ (полівінілхлорид)		Дибутилолово (DBTO), Esters of fatty acids and monocarboxylic acids	0.1–0.5 мас. %	[17]
	Поліолефіни		Тетрабутилацетатолово	До 1 %	[48]
	Polyethylene terephthalate (PET)	Каталізатор	Триоксид сурми (Sb ₂ O ₃)	До 0.5 %	[49–50]
	Для всіх полімерів	Антистатичні добавки	Аміди жирних кислот. Четвертинні амонієві сполуки	До 0.9 %	[51]

Для пакування харчових продуктів використовуються різноманітні матеріали, проте найбільшу частку споживчого пакування становить пластик (38 %, включаючи як жорсткий, так і гнучкий пластик) [47–50]. Для пакування використовуються різні види пластмас. Найпопулярніші – поліетилентерефталат (PET), поліетилен високої щільності (HDPE), вініл-полівінілхлорид (Vinyl-PVC), поліетилен низької щільності (LDPE), поліпропілен (PP), полістирол (PS). Поліетилен (PE) та поліпропілен (PP) є найбільш поширеними поліолефінами, що використовуються. Вони обидва вирізняються гнучкістю, міцністю, стабільністю; а також легко піддаються обробці, переробці та повторному використанню. Серед пластикового пакування та тари для продуктів виділяють дві основні категорії полімерних матеріалів із HDPE та LDPE. HDPE застосовують для виробництва пляшок для молока, соку, води; вкладок у коробки для круп; контейнерів для маргарину; а також пакетів для продуктів, сміття та роздрібної торгівлі. LDPE переважно застосовується для виробництва плівок і виробів, що потребують термозварювання, зокрема пакувальних пакетів для хліба та заморожених продуктів, гнучких кришок і стискуваних харчових пляшок. PP підходить для використання в продуктах з гарячим наповненням і для пакування до мікрохвильової печі. Він також використовується в контейнерах для йогурту та маргарину. Очевидно, що такий широкий перелік полімерних матеріалів вимагає їх функціоналізації шляхом введення різних добавок.

Як пластифікатори використовують речовини, що належать до більш слабких УФ-адсорбентів та пластифікаторів, такі як адипати [ді(2-етилгексил)адипат (DEHA) і ацетилтрибутилцитрат (ATBC)], які мають меншу токсичність (табл. 1.10). Ефіри стеаринової кислоти використовуються як пластифікатори. дібутилсебацінат є високоефективним первинним пластифікатором, який використовується в плівках і контейнерах для пакування. Донедавна найпоширенішими пластифікаторами були фталати, зокрема ді(2-етилгексил)фталат (DEHP). Однак DEHP класифікується як канцерогенна, мутагенна або токсична для репродукції речовина, (CMR1B)

відповідно до Регламенту CLP [57] через її потенційну токсичність для фертильності та репродукції.

Використовують і епоксидні пластифікатори: епоксидовану соєву олію та епоксидовану лляну олію. Їх використовують для виробництва харчової плівки, сільськогосподарської плівки, додають до PVC.

Типовими прикладами стабілізаторів, що застосовуються в харчовому пакуванні, є органоолово та епоксидовані олії насіння та рослин, наприклад, епоксидована соєва олія (ESBO). Оловоорганічні сполуки широко використовуються як термо- та світлостабілізатори, а також як вихідні реагенти у процесах полімеризації, та є дозволеними для застосування.

Директивою та Регламентом ЄС № 10/2011 передбачено регулювання використання відповідних добавок. Зокрема, дибутилолово (DBTO) застосовується як термостабілізатор у полівінілхлориді (PVC) для запобігання термічному розкладу. Тетрабутилацетатолово використовується як термостабілізатор для поліолефінів. Проте найбільш важливими технічними класами світлостабілізаторів є 2-гідроксибензофенони, 2-гідроксифенілбензотриазоли, стерично утруднені аміни (HALS), а також органічні сполуки нікелю, які часто застосовуються у поліолефінах. До них також належать саліцилати, похідні циннамату, монобензоати резорцину, оксаніліди та п-гідроксибензоати. Стерично утруднені аміни (HALS) є останнім досягненням у цій сфері та широко використовуються для стабілізації поліолефінів. Вторинна сировина: допускається використання вторинної поліетиленової сировини, але лише у випадках, коли плівка не призначена для контакту з харчовими продуктами. У такому разі вторинна сировина повинна відповідати вимогам якості та безпеки, аналогічним новій сировині.

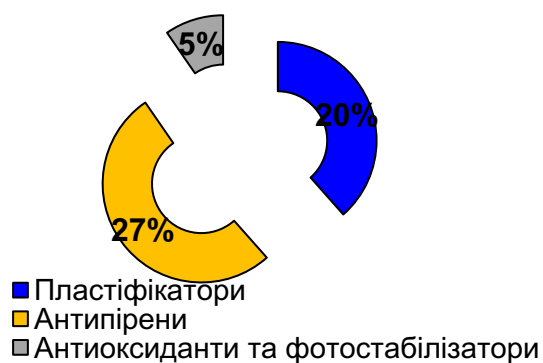


Рисунок 1.8 – Вміст хімічних добавок у складі полімерної плівки [24, 47, 48] та харчових контейнерів для пакування їжі

2.2.2 Добавки, що використовуються в полімерних матеріалах для харчових контейнерів та одноразових полімерних пакетів

Полімери, що застосовуються для виготовлення харчових контейнерів і одноразових пакетів, наведено в табл. 1.12–1.13. Полікарбонат (PC) використовується переважно для багаторазової тари завдяки прозорості та міцності, однак потребує контролю вмісту бісфенолу А (табл. 1.12). Полімерні пакети виробляють з LDPE, HDPE, PP, пластифікованого PVC та PA, у тому числі із застосуванням стабілізованих композицій і вторинного поліетилену за умови відповідності нормативним вимогам. Пластифікована PVC-плівка виготовляється на основі суспензійного PVC з додаванням пластифікаторів і стабілізаторів, а склад функціональних добавок наведено в табл. 1.13–1.15, рис. 1.9, 1.10.

Так, стерично ускладнені аміни не поглинають ультрафіолетове випромінювання, а запобігають фотодеградації полімерів шляхом безперервного циклічного зв'язування вільних радикалів, що утворюються при фотоокисненні (табл. 1.14).

Таблиця 1.13 – Склад полімерів/плівка та функціональні добавки у виробництві полімерних пакетів

Вид продукції	Вид полімеру/плівки	Функціональні добавки	Хімічні речовини	Концентрація введення, % від маси полімеру	Посилання
Одноразові полімерні пакети	Плівка поліетиленова, Плівка полівінілхлоридна пластифікована технічна, Плівка целюлозна Плівка поліетилен-целофанова, Поліетилентерефталат- поліетилен, Поліетилентерефталаталюмініє ва фольга-поліетилен, Папір, ламінований поліетиленом, або інші комбіновані матеріали.	Пластифікатори	Адипати [ді(2-етилгексил)адипат, DEHA) і ацетилтрибутил цитрат (ATBC)		[17, 53]
			Ефіри або фталати фталевої кислоти (PAE)	менш ніж 1 %	[17, 53]
			дибутилфталат (DBP), бензилбутилфталат (BBP), біс(2-н-етилгексил) фталат (DEHP) ді-н-октилфталат (DNOP)	5–35 %	[17, 53]
			Фосфатні ефіри, (трикрезилфосфат (TCP), трибутилфосфат (TBP), Ацетилтрибутилцитрат (ATBC)	10–30 %	[17, 53]
			Ді (2-етилгексил) фталат (DEHP), діізононіл фталат (DINP), ді n-бутил фталат (DBP), Естери жирних кислот і монокарбонових кислот	50–65 %	[17, 53]
		Антипірени	KSS, bromine-containing FR	1–25 %	[58]
		УФ-стабілізатори	Епоксидована соєва олія (ESBO) Оловоорганічні речовини, Стерично утруднені аміни (HALS)	0,1–2, а то і 5 %	[17]
			Дибутилово (DBTO), Естери жирних кислот і монокарбонових кислот	0,1–0,5 мас. %	[17]
			Тетрабутилацетатолово	До 1 %	[61]
		Каталізатор	Триоксид сурми(Sb ₂ O ₃)	До 1 %	[61]
		Антистатичні добавки	Етоксильовані аміни, Гліцеринмоностеарат (GMS)	До 0.2 %	[61]

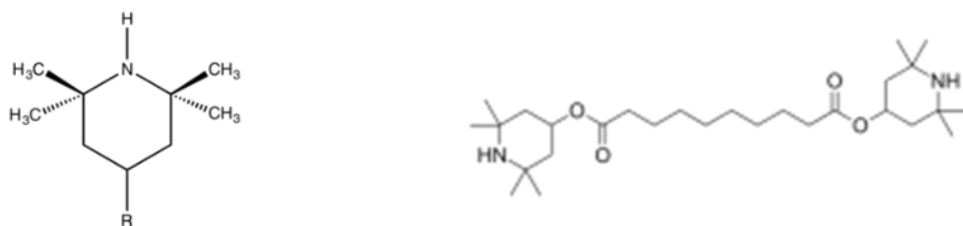


Рисунок 1.9 – Часткова структура типового утрудненого амінного світлостабілізатора

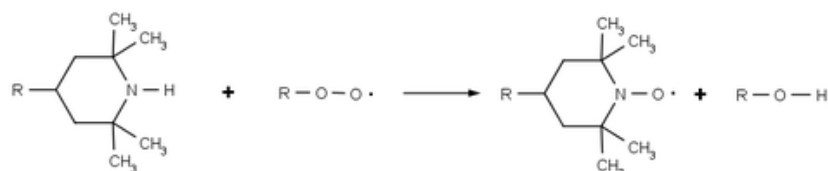


Рисунок 1.10 – Механізм дії просторово ускладнених амінів HALS

Таблиця 1.14

Перелік стерично ускладнених амінів (HALS) УФ-стабілізаторів

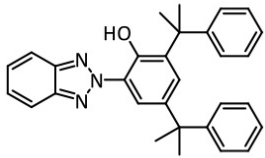
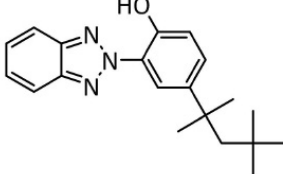
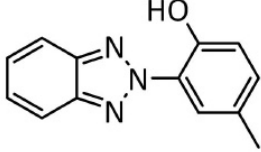
		LA-63P : R = CH₃ LA-68 : R = H B.T.C. =
Тетракіс(1,2,2,6,6-пентаметил-4-піперидил)бутан-1,2,3,4-тетракарбоксилат	Тетракіс(2,2,6,6-тетраметил-4-піперидил) бутан-1,2,3,4-тетракарбоксилат	1,2,3,4-Бутантетракарбонова кислота, тетраметиловий ефір, продукти реакції з 2,2,6,6-тетраметил-4-піперидином і β,β,β',β'-тетраметил-2,4,8,10 – тетраоксаспіро[5.5]ундекан-3,9-діетанол
Низькоосновний HALS типу N-CH ₃ з високим вмістом амінів. Забезпечує відмінну стійкість до світла/тепла, особливо для наповнених/пігментованих полімерів	HALS типу N-H з високим вмістом амінів. Забезпечує відмінну світлостійкість багатьох полімерів	Високомолекулярні HALS. Дуже низька леткість. Стійкість до екстракції. Забезпечує світлостійкість для тонких матеріалів, таких як олефінові плівки та інженерні пластики, які потребують високої температури обробки

Цей механізм, відомий як цикл Денисова [6], передбачає взаємодію HALS із перокси- (ROO•) та алкільними (R•) радикалами з утворенням аміноксильних форм (R₂NO•), які згодом регенерують у вихідні аміни через серію радикальних реакцій. Завдяки такому регенеративному механізму,

HALS не витрачаються, що забезпечує їх високу ефективність і довготривалу стабілізацію. Як УФ-стабілізатори також застосовують епоксидовану соєву олію (ESBO) та оловоорганічні сполуки, причому їх концентрація може досягати 5 % (табл. 1.15).

Таблиця 1.15

Перелік УФ-стабілізаторів для одноразових полімерних пакетів

		
2-(2H-бензотриазол-2-іл)-4,6-біс(1-метил-1-фенілетил)фенол	2-(2H-бензотриазол-2-іл)-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол	2-(2H-бензотриазол-2-іл)-п-крезол
Висока термічна стабільність і низька леткість	Низька леткість. Сумісність з багатьма полімерами	Для ПВХ, ПС, акрилових полімерів, еластомерів тощо

Мастильні речовини/антиблокувальні агенти вносять у матеріал для запобігання склеюванню при штабелюванні, покращення знімання з форм, вони можуть впливати на блиск і поверхню (кремнезем, тальк, стеаринова кислота, стеарати цинку та кальцію, парафіни, силікони). Дозування становить до 2 %, перевищення знижує міцність. Також вводять добавки для біорозкладання, що забезпечує розпад у природі (оксо-агенти, модифікатори крохмалю).

2.3 Види полімерів і хімічні добавки у виробництві пластикових пляшок та полімерних матеріалів, що довго контактують з харчовими продуктами

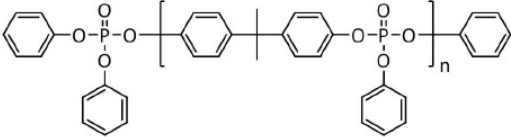
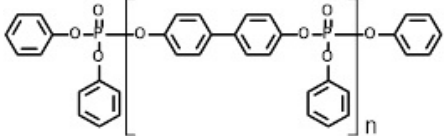
Пластикові пляшки виготовляють з різних видів полімерів, кожен з яких має свої властивості та застосування. Відповідно, склад і тип хімічних добавок, що використовуються, також відрізняються (табл. 1.16, 1.17).

Таблиця 1.16

Склад полімерів та функціональні добавки у виробництві полімерних пляшок

Вид продукції	Вид полімеру	Функціональні добавки		Хімічні речовини	Концентрація введення, % від маси полімеру	Посилан я
Бутлі, пляшки, флакони, фляги та вироби подібні для транспортування або пакування продукції (склянки для сметани, йогурту тощо)	Поліетилен терефталат (PET)	Пластифікатори		Ефіри або фталати фталевої кислоти (PAE)	менш ніж 1 %	[62– 67]
	Поліетилен високої щільності (HDPE). Поліпропілен (PP)	Пластифікатори		диметилфталат (DMP), діетилфталат (DEP), дибутилфталат (DBP), бензилбутилфталат (BBP), біс(2-н-етилгексил) фталат (DEHP) ді-н-октилфталат (DNOP)	5–40 %	
	Полікарбонат (PC)			Фосфатні ефіри, (трикрезилфосфат (TCP), трибутилфосфат (TBP), Ацетилтрибутилцитрат (ATBC)	10–35 %	
	Полівінілхлорид (PVC або ПВХ)			Фталати Ді(2-етилгексил)фталат (DEHP) Диізонанілфталат (DINP) Ди-н-бутилфталат (DBP)	60–70 %	
	Для всіх полімерів	Барвники		Діоксид титану (рутил)	1–5 %	
		Стабілізатори	УФ-стабілізатори	Бензотриазоли, бензофенони, HALS (hindered amine light stabilizers)	0,1–1 % ~1 wt. %,	
			Антиоксиданти	Фенольні антиоксиданти, фосфітні антиоксиданти Синтетичні фенольні антиоксиданти (SPA) – 2,4-ді-трет-бутилфенол (2,4-DTBP), 2,6-ді- трет-бутилфенол (2,6-DTBP) і 2,6-ді-трет- бутил-п-бензохінон (BHT-Q)	0,1–0,5 мас. %	
			Термічні стабілізатори	2,2,4,4 0-тетрагідроксибензофенон (2- бензофенон) або 2,4-дигідроксибензофенон (Бензофенон-1)	До 1 %	

Антипірени

	
Трихлорид фосфору, продукти реакції з 4,4'-ізопропілідендифенолом і фенолом	Фосфорна кислота, змішані складні ефіри з [1,1'-біфеніл]-4,4'-діолом і фенолом
Рідкий олігомерний фосфатний антипірен для інженерних пластмас. Стійкість до гідролізу, термічна стабільність і низька леткість	Не містить галогенів і безпечний для навколишнього середовища (без бісфенолу А) рідкий олігомерний фосфатний антипірен для інженерних пластмас. Висока термічна стабільність і низька леткість Зберігає фізико-механічні властивості полімерів, таких як HDT

Пляшки найчастіше виготовляють із PET – до 80 % або HDPE, оскільки ці матеріали поєднують міцність, малу вагу, хімічну стійкість і придатність до перероблення (табл. 1.16). PET широко застосовується для напоїв завдяки високим бар'єрним властивостям щодо газів, тоді як HDPE використовують для молока, соків і побутової хімії, хоча він менш прозорий. PVC нині використовується обмежено через екологічні ризики та складність перероблення, зокрема через вміст фталатних пластифікаторів, тоді як PP застосовується для кришок і ковпачків, а PC – для багаторазових пляшок, хоча його використання скорочується через ризики міграції бісфенолу А (BPA). Функціональні добавки забезпечують експлуатаційні властивості полімерів. До них належать УФ-стабілізатори (зокрема бензофенони), антиоксиданти (0,05–0,5 %), антистатики та залишкові каталізатори полімеризації (< 0,01 %). У PVC широко застосовуються фталати (DEHP, DINP, DBP), а в деяких випадках і фосфатні ефіри та ацетилтрибутилцитрат (ATBC). Для PET пластифікатори використовуються рідко. Окремо виділяють речовини IAS (навмисно додані) та NIAS (непередбачувані домішки й продукти деградації), що можуть мігрувати з полімерних матеріалів у харчові продукти.

Окремо необхідно розглянути залишкові забруднювачі та продукти розпаду, до яких належать типи хімічних добавок/хімічних речовин, що

контактують з харчовими продуктами, зумовлені використанням певних функціональних речовин в обробці або виробництві PET (рис. 1.11). Тобто добавки, що утворюються або використовуються як каталізатор, мономер, олігомер, домішка. Хімічні речовини, що контактують з харчовими продуктами (Food contact chemicals (FCCs)) існують декількох типів і можуть мігрувати в харчові продукти (до прикладу, в напої в пляшках) [66]. Серед поширених хімічних речовин, що порушують роботу ендокринної системи та мають потенційний токсичний вплив на численні органи та системи людини, є бісфенол А і фталати.

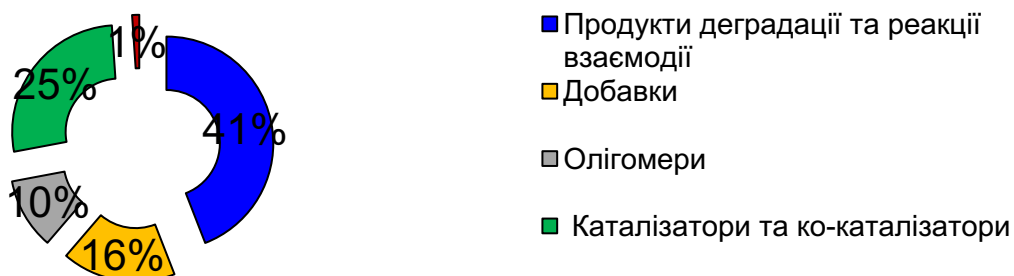


Рисунок 1.11 – Різноманітність хімічних речовин, що мігрують із пластикового пакування (PET-пляшок) у харчові продукти, напої, %

Формальдегід і ацетальдегід – найпоширеніші карбонільні сполуки, що можуть мігрувати з PET-пляшок у напої. Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) (WHO, 2018) формальдегід визнано канцерогеном для людей а ацетальдегід також класифіковано як ймовірний канцероген (WHO, 2017). Допустимі рівні міграції цих сполук в напої становлять 6 мг/кг для формальдегіду та 15 мг/кг для ацетальдегіду. У PET-пляшках альдегіди можуть утворюватися під час виробничих процесів, таких як нагрівання, або можуть бути побічними продуктами деградації полімерів на фінальній стадії виробництва пляшок (наприклад, полімеризації або лиття під тиском). У процесі видування форм за допомогою нагрівання утворення альдегідів є особливо ймовірним, що призводить до їх накопичення всередині пляшки.

Наступною речовиною, що потенційно здатна до міграції, належить бісфенол А (БРА), відомий як ендокринний руйнівник, що спричиняє численні

негативні впливи на здоров'я людини навіть у малих дозах, використовується як мономер у виробництві полікарбонатів і епоксидних смол. Оскільки бісфенол А зазвичай не використовується у виробництві PET, його присутність і міграція з PET-пляшок не очікуються. Проте численні дослідження виявили міграцію бісфенол А з PET-пляшок у напої. Крім того, зафіксовано вищі рівні міграції бісфенолу А з перероблених PET (rPET) порівняно з пляшками з первинного PET, які використовуються на європейському ринку.

2.4 Типи полімерних матеріалів і хімічні добавки, що використовуються у складі медичних одноразових виробів

Ринок рукавичок поділяється за матеріалом виготовлення, сферою застосування, медичними характеристиками, стерильністю та наявністю пудри. Ці чинники впливають на попит і ціноутворення. У 2020–2021 роках виробництво рукавичок зросло через підвищений попит на засоби медичного захисту, викликаний пандемією Covid-19. Медичні установи та населення збільшили закупівлі, що стимулювало виробництво. Однак з початком військових дій попит на медичні рукавички значно знизився через скорочення державних закупівель і зменшення попиту з боку населення. У 2022 році ринок стабілізувався на «реалістичніших» рівнях, оскільки тимчасовий ажіотаж, який стимулював різке зростання поставок, минув. Основними каналами збуту медичних рукавичок залишаються аптеки та аптечні пункти. До початку повномасштабних воєнних дій у лютому 2022 року кількість точок реалізації фармацевтичної продукції стабільно зростала. Водночас у період воєнних дій частина аптек припинила роботу або працює в обмеженому режимі, зокрема через перебої у постачанні окремих товарів.

Паралельно значну роль у забезпеченні ринку відіграють публічні закупівлі, що здійснюються через систему Prozorro. Медичні рукавички можуть бути предметом окремих тендерів або частиною комплексних засобів індивідуального захисту (ЗІЗ). Якщо раніше переважали закупівлі у складі

комплексних наборів, то починаючи з 2022 року спостерігається зростання частки тендерів, орієнтованих безпосередньо на медичні рукавички.

У 2022 році ситуація на ринку була несприятливою. Через значну залежність від імпорту внутрішні фактори суттєво впливали на зацікавленість постачальників з-за кордону.

У 2023 році, після скорочення запасів, накопичених під час пандемії та в рамках гуманітарної допомоги, ринок медичних рукавичок почав відновлюватися. Відновлення виробництва та медичних закладів, постраждалих внаслідок вторгнення Російської Федерації, сприяло збільшенню виробництва й експорту. Покращення логістичних маршрутів також збільшило імпорт. Очікується, що попит на рукавички зросте із завершенням воєнних дій і активним відновленням деокупованих територій. У 2023 році кількість закупівель медичних рукавичок зросла через продовження бойових дій, значну кількість поранених серед військових і цивільних, а також постійну роботу лікарень.

Таблиця 1.18

Щомісячна динаміка проведення державних закупівель, які включають рукавички, у 2022–2023 рр., процедур/місяць

Рік	Місяць	Кількість процедур	Рік	Місяць	Кількість процедур
2022	Січень	78	2023	Січень	59
	Лютий	176		Лютий	109
	Березень	129		Березень	142
	Квітень	75		Квітень	90
	Травень	54		Травень	100
	Червень	52		Червень	98
	Липень	45		Липень	77
	Серпень	67		Серпень	109
	Вересень	89		Вересень	103
	Жовтень	99		Жовтень	104
	Листопад	117		Листопад	154
	Грудень	107		Грудень	138

В Україні затверджено перелік національних стандартів, відповідність яким надає презумпцію відповідності медичних виробів для діагностики *in vitro* вимогам Технічного регламенту щодо медичних виробів для діагностики

in vitro, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 02 жовтня 2013 року № 754. До цього переліку включено національні стандарти, що є ідентичними відповідним гармонізованим європейським стандартам у рамках реалізації Директиви Європейського Парламенту та Ради ЄС 98/79/ЄС. На основі переліку назв і позначень гармонізованих європейських стандартів, опублікованого в Офіційному віснику Європейського Союзу С 389 від 17.11.2017, та Каталогу національних стандартів і кодексів ustalеної практики України станом на 01.10.2019, визначається перелік національних стандартів, застосування яких забезпечує презумпцію відповідності вимогам Технічного регламенту.

Стандарт EN 455-4 містить вимоги та методи випробувань для визначення терміну придатності одноразових рукавичок. Цей стандарт забезпечує протокол, якого слід дотримуватися для оцінки терміну зберігання рукавичок за допомогою досліджень у режимі реального часу або належним чином перевіреної альтернативи. Медичні рукавички створені як бар'єр проти агентів, відповідальних за передачу інфекцій. Щоб забезпечити ефективність, важливо, щоб рукавички мали достатню фізичну міцність, щоб вони належним чином поміщалися в руки, не мали дірок і не псувалися під час використання. Усі ці проблеми розглядаються в серії стандартів EN 455. Цей європейський стандарт охоплює мінімальні технічні характеристики, які відповідають певним основним вимогам, викладеним у директиві про медичні вироби. Виробники зобов'язані проводити випробування на стабільність та ініціювати дослідження стабільності в режимі реального часу, щоб оцінити термін придатності будь-яких нових або модифікованих рукавичок до випуску продукту. Термін придатності медичних виробів, зокрема рукавичок, визначається за спеціальних умов зберігання, встановлених виробником (наприклад 25 °C). Виробник зобов'язаний чітко зазначати температуру зберігання, термін придатності та відповідні умови експлуатації. Для обґрунтування цих показників застосовуються дослідження прискореного

старіння, результати яких дозволяють прогнозувати строк придатності в умовах реального часу.

Важливим аспектом є безпечність матеріалів, зокрема барвників, що використовуються у виробництві медичних виробів. Особлива увага приділяється полімерним смолам і композитам, які широко застосовуються, зокрема, у стоматології (фотополімери, композитні матеріали). Використання таких матеріалів регламентується з урахуванням їх потенційного впливу на організм людини.

Функціональні добавки відіграють ключову роль у забезпеченні необхідних властивостей полімерних матеріалів медичного призначення, зокрема механічної міцності, зносостійкості та естетичних характеристик. Водночас основними вимогами до таких матеріалів є біосумісність, відсутність токсичності, алергенності та канцерогенності.

Додатково важливими є забезпечення стерильності виробів та їх стабільності під час різних методів стерилізації (термічної, хімічної, ультрафіолетової). Регулювання складу матеріалів і використання хімічних добавок здійснюється відповідно до міжнародних стандартів і нормативних документів, зокрема ISO 10993 (біологічна оцінка медичних виробів), вимог FDA, а також європейських регламентів REACH і CLP.

З урахуванням наведених вимог до безпечності матеріалів і використання хімічних добавок, медичні вироби повинні розроблятися та виготовлятися таким чином, щоб забезпечувати відповідність їх характеристик і експлуатаційних показників вимогам, визначеним у чинному Технічному регламенті. При цьому особлива увага повинна приділятися: вибору матеріалів, зокрема з урахуванням їх токсичності та займистості; сумісності використовуваних матеріалів з тканинами, клітинами та біологічними рідинами організму людини з урахуванням призначення медичного виробу; в разі потреби – результатам біофізичних або модельних досліджень.

Полімери, які зазвичай використовуються в стоматології: поліетилен (PE), поліметилметакрилат (PMMA), полікарбонат (PC), поліетиленгліколь (PEG), полідиметилсилоксан (PDMS), поліуретан (PUR), полімолочна кислота (PLLA), полі(ε-капролактон) (PCL), поліпірол (PPy) та гексаметилдисилазан (HMDC), N-ізопропілакриламід, N-трет-бутилакриламід і гідрогель (рис. 1.12) [79].

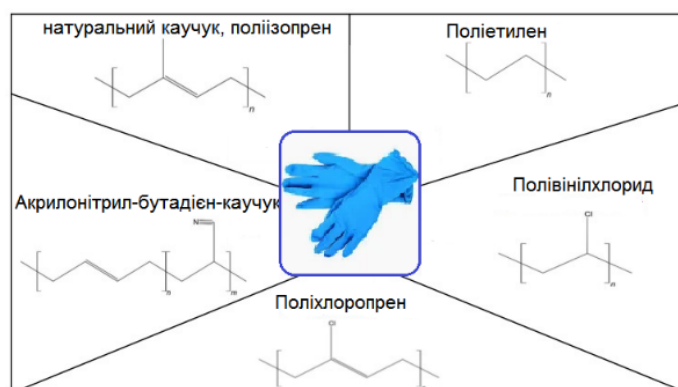


Рисунок 1.12 – Хімічна структура поширених типів полімерів, що використовуються для виготовлення медичних рукавичок

Полімери, які зазвичай використовуються в медичних одноразових виробках: полівінілхлорид (PVC), поліетилен (PE), поліпропілен (PP), поліамід (PA). Нітрил – ще один популярний матеріал для виготовлення рукавичок. Він вирізняється підвищеною стійкістю до негативного впливу агресивних речовин. Цей міцний матеріал не викликає алергічних реакцій. У медичній практиці використовують три типи медичних рукавичок (табл. 1.19, 1.20) :

- 1) стерильні, які необхідні під час інвазивних втручань, що потребують підтримки асептичних умов;
- 2) нестерильні/оглядові, які забезпечують захист працівників під час багатьох медичних маніпуляцій;
- 3) рукавички для проведення хімієтерапії.

З урахуванням наявності або відсутності покриття рукавички бувають:

Пудровані. До цієї групи належать багато латексних моделей. Їх внутрішня сторона присипана кукурудзяним крохмалем, що полегшує надягання рукавичок.

Непудровані. Численні дослідження показали, що пудра сприяє появі алергічних реакцій, а також може потрапляти в хірургічні надрізи, будучи агресивним фактором. У непудрованих рукавичках замість крохмалю використовується силікон або полімерний склад, що полегшує їх надягання та додатково захищає. На ринку одноразових рукавичок вінілові та полівінілхлоридні (PVC) рукавички є найпоширенішими різновидами, причому майже дві третини рукавичок виготовляються з вінілу в певних галузях промисловості (табл. 1.19).

Таблиця 1.19

Порівняння медичних рукавичок, виготовлених з різних матеріалів

Властивості матеріалу	Латекс	Нітрил	Вініл
Захист від хімічних речовин	Середній	Високий	Низький
Захист від розчинників	Низький	Високий	Низький
Захист від вуглеводнів	Низький	Високий	Низький
Захист від кислот і лугів	Високий	Високий	Середній
Захист від спиртів	Середній	Високий	Низький
Біорозкладність	Висока	Низька	Низька

Невіддільним компонентом вінілових рукавичок є пластифікатори, стабілізатори та антиоксиданти, антибактеріальні добавки (табл. 1.20, 1.21) [78–84]. Медичні рукавички містять антиоксиданти, які захищають їх від впливу кисню під час зберігання. Хірургічні та оглядові рукавички містять антиоксиданти, які не залишають плям, наприклад фенольні антиоксиданти (стирольні та ускладнені феноли), які іноді поєднуються з вторинним антиоксидантом. Хірургічні та оглядові рукавички містять антиоксиданти, що не залишають плям, зокрема фенольні антиоксиданти (стирольні та ускладнені феноли), які інколи застосовуються у поєднанні з вторинними антиоксидантами. Для захисту від патогенних мікроорганізмів також використовують антимікробні добавки, зокрема срібло, мідь та органічні антибактеріальні агенти, які застосовуються в інструментах і пакуванні, що контактують з тілом пацієнта. Більшість антимікробних рукавичок виготовлено з використанням хімічних антимікробних агентів. У багатьох випадках антимікробними агентами для медичних рукавичок є катіонні солі, такі як хлоргексидину глюконат (CHG) і бензалконію хлорид (BKC), які

зазвичай використовуються в антисептиках, засобах для дезінфекції та антимікробних милах.

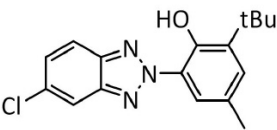
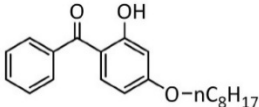
Таблиця 1.20

**Склад полімерів та функціональні добавки
у медичних рукавичках [78–84]**

Вид продукції	Вид полімеру	Функціональні добавки	Хімічні речовини
Медичні рукавички	полівінілхлорид (PVC), поліетилен (PE), поліпропілен (PP), поліамід (PA)	Пластифікатори	Фталати: включають DEHP (ди-(2-етилгексил)фталат), DENT (ди-(2-етилгексил)терефталат), DINP (диізонафталат), DIDP (диізодецилфталат)
			Нефталатні пластифікатори: наприклад, DINCH (диізонафтилциклогександикарбоксилат), використовуються як заміники фталатів Концентрації фталатів у PVC варіюються: DEHP – до 44 % маси, DINP – до 43 % маси, DIDP – до 3 % маси
		Антиоксиданти	2,4-біс(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол і 2,6-біс(1,1-диметилетил)-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол
		Антибактеріальні добавки	Стирольні та ускладнені феноли

Таблиця 1.21

Стабілізатори УФ-випромінювання

	
2-(5-хлор-2Н-бензотриазол-2-іл)-6-трет-бутил-4-метилфенол	[2-гідрокси-4-(октилокси)феніл](феніл)метанон
Бензотриазол УФА типу • Забезпечує поглинання на довгих довжинах хвиль	УФА типу бензофенону. Високе поглинання в короткохвильовому діапазоні. Хороша сумісність з багатьма полімерами

3 Деградація, утворення та вивільнення мікро- та нанопластику з одноразових полімерних виробів

Починаючи з масового впровадження синтетичних пластмас наприкінці 1950-х років, обсяги їх виробництва неухильно зростають, і у 2019 році

досягли 368 млн т. Водночас близько 50 % виробленого пластику призначено для короткострокового використання, що зумовлює швидке формування значних обсягів відходів. За умов недостатньо розвиненої інфраструктури управління твердими відходами значна частина пластикових відходів потрапляє у навколишнє середовище, зокрема в морські екосистеми. За оцінками, щорічно до Світового океану надходить близько 8 млн т пластику. Накопичення пластикових відходів у морському середовищі спричиняє низку негативних наслідків для біоти, зокрема заплутування макрофауни, проковтування пластикових фрагментів, а також використання пластикових субстратів як носіїв для поширення інвазивних видів.

3.1 Визначення та класифікація мікро- та нанопластику

Виробництво продуктів на основі пластику, які широкоживані в повсякденному житті (будівельні матеріали, побутові товари, медичні інструменти, сільськогосподарські компоненти та косметика), з 1950-х років постійно зростає і наразі перевищує 400 млн т на рік [91–95]. Через низькі показники перероблення (від менш ніж 10 % до 33 % залежно від регіону) значна кількість пластикових відходів потрапляє в навколишнє середовище.

Пластикові відходи зазнають фрагментації та розкладання під дією механічних процесів, біодеградації та ультрафіолетового (УФ) випромінювання, внаслідок чого утворюються мікропластик (МП) і нанопластик (НП). Ці частинки визнані поширеними та стійкими забруднювачами, що становлять серйозну глобальну екологічну загрозу для всіх форм життя на Землі.

Загальноприйняте визначення мікропластику – це пластикові частинки розміром менш як 5 мм. У контексті забруднювальних речовин мікропластик (МП) охоплює діапазон розмірів від 1 мкм до 5 мм. Більш сучасне визначення, що відповідає стандартній міжнародній номенклатурі одиниць (SI units), установлює нижню межу на рівні 1 мкм. МП та НП вважаються поширеними та стійкими забруднювачами, що становлять серйозну екологічну загрозу [95–100]. Нанопластик (НП) являє собою частинки, розмір яких становить менш як

1 мкм. Більш точний діапазон розмірів НП, що утворюється внаслідок деградації промислових пластикових об'єктів або виробничих процесів, коливається від 1 до 1000 нм. НП можуть існувати у формі гомо- та гетероагрегатів. Наразі нанопластик привертає підвищену увагу як новий екологічний контамінант, оскільки він легше поглинається живими організмами та, ймовірно, становить вищий екологічний і медичний ризик, ніж МП.

МП та НП потрапляють у навколишнє середовище через два основні шляхи: первинні (вироблені) та вторинні (утворені внаслідок фрагментації) джерела. Більшість частинок, виявлених у природному середовищі, вважаються вторинним мікропластиком. Первинні джерела – це частинки, які надходять у середовище в тому вигляді, в якому вони були виготовлені. До них належать компоненти електроніки, фарби, клеї, покриття, медичне обладнання, а також промислові абразиви (наприклад, поліестер і меламін). Первинні частинки МП також використовуються як ексфоліанти у засобах особистої гігієни, таких як зубна паста й засоби для чищення обличчя. До прикладу, приблизно 6 % рідких засобів для чищення шкіри в Європі, Швейцарії та Норвегії містять мікропластик [95–100].

Вторинні джерела утворюються в результаті фрагментації та розкладання більших пластикових відходів. До важливих вторинних джерел належать: синтетичний текстиль – прання синтетичних тканин може призводити до вивільнення понад 1900 синтетичних волокон за одне прання; знос, стирання та неналежне поводження з відходами, зокрема забруднення з несанкціонованих звалищ, неправильна утилізація та сміття.

3.2 Основні механізми утворення мікро- та нанопластику (механічна деструкція, фотодеградація, окиснення)

Фрагментація та розпад пластику – повільні та складні процеси, які можуть тривати сотні років. МП та НП вважаються стійкими (персистентними) забруднювачами [101–105].

Деградація полімерів відбувається за двома основними механізмами:

Фото- і термоокиснювальна деградація, цей процес ініціюється вільними радикалами, які утворюються при впливі термічної енергії або ультрафіолетового (УФ) випромінювання в аеробних умовах. УФ-випромінювання, зокрема, сприяє фотоокиснювальній деградації поширених полімерів (LDPE, HDPE та PP), роблячи їх крихкими та викликаючи фрагментацію. Екстенсивність деградації залежить від факторів навколишнього середовища, таких як температура, УФ-випромінювання, рівень кисню та вологість. Однак у глибоких шарах ґрунту або під водою окиснювальна деградація уповільнюється або припиняється.

Біодеградація – це будь-яка фізична або хімічна зміна матеріалу, спричинена біологічною активністю. Полімери з вуглецевим кістяком, такі як PS, PET, PP та PVC, стійкі до ферментативного та гідролітичного розкладання і накопичуються в навколишньому середовищі як токсичні матеріали [101–105]. Біодеградація включає прикріплення мікроорганізму, його зростання з використанням полімеру як джерела вуглецю та розкладання полімеру на низькомолекулярні фрагменти, які мінералізуються. Було виявлено низку мікроорганізмів (бактерії, гриби, актиноміцети), здатних частково або повністю розкласти стійкі пластики, наприклад, бактерії *Pseudomonas* і *Vibrio* для PP.

Фотоокиснення (photo-oxidation) є одним з ключових механізмів вивітрювання (weathering) мікро- та нанопластику (МНП) у навколишньому середовищі, поряд з механічною деструкцією та біодеградацією. Сонячне опромінення (sunlight irradiation) вважається найважливішою причиною старіння полімерів у природі. Цей процес призводить до деградації більших пластикових відходів і утворення вторинного мікропластику. Процес фотоокиснення МНП є складним, включає генерацію вільних радикалів і активних форм кисню (ROS). Ключову роль відіграє УФ-випромінювання. Сонячне світло складається з інфрачервоного, видимого та ультрафіолетового (УФ) випромінювання ($\lambda=100\text{--}400\text{ нм}$). Саме УФ-фракція світла, що має високу енергію, відіграє критичну роль у вивітрюванні МНП.

Додатково ініціація та радикальні реакції підсилюють процес. Фотоокиснення ініціюється прямим поглинанням світла специфічної довжини хвилі, що призводить до утворення збуджених станів електронів та алкільних радикалів. Процес починається на поверхні МНП. При цьому генеруються високореактивні органічні радикали (алкільні, пероксильні, алкоксильні) та ROS (наприклад, гідроксильні радикали $\cdot\text{OH}$). Радикали $\cdot\text{OH}$ мають високий окиснювальний потенціал і прискорюють фотоокиснення МНП. У деяких випадках фотоокиснення може також призводити до утворення відносно стабільних екологічно стійких вільних радикалів. Зрештою, фотоокиснення призводить до зменшення молекулярної ваги полімеру, модифікації його фізичних властивостей, роблячи матеріал крихким і більш схильним до подальшої фрагментації. Фотоокиснення МНП спричиняє суттєві зміни їх фізико-хімічних властивостей, що зумовлює зміну екологічної поведінки, токсичності та процесів перенесення в навколишньому середовищі.

Мікро- та нанопластики характеризуються високою здатністю до поширення в різних компонентах навколишнього середовища, зокрема у повітрі, воді та ґрунті. Їх перенесення відбувається під впливом вітрових потоків, водного стоку, океанічних течій і процесів атмосферного осадження. У водних системах розподіл частинок значною мірою визначається їх фізичними властивостями, зокрема щільністю та плавучістю. Частинки з більшою щільністю осідають у донних відкладах, стаючи загрозою для бентичного середовища. Натомість менш щільні частинки тривалий час залишаються на поверхні, до моменту формування біообростання, яке призводить до збільшення їх ефективної щільності та подальшого осідання. НП, розмір яких коливається від 1 нм до 1 мм, демонструють колоїдну поведінку. Колоїдна природа мікро- та нанопластику впливає на механізми хімічного розподілу та сорбції органічних і неорганічних забруднювачів, змінюючи їх токсикологічні властивості. Таким чином, мікро- та нанопластики становлять багатоаспектний ризик для екосистем і живих організмів.

3.3 Деградаційна поведінка одноразових полімерних відходів медичного призначення: наслідки масового використання під час COVID-19 та війни в Україні

Пандемія COVID-19 призвела до надзвичайної санітарної та екологічної кризи, вимагаючи широкого використання засобів індивідуального захисту (ЗІЗ), таких як маски для обличчя та рукавички. За ранніми глобальними оцінками, щомісячне використання масок і рукавичок сягало 129 мільярдів і 65 мільярдів відповідно. Такий вибуховий попит спричинив значне збільшення навантаження на традиційні системи управління відходами, що, своєю чергою, призвело до потрапляння значної кількості ЗІЗ у навколишнє середовище. Неправильно утилізовані ЗІЗ були зафіксовані на узбережжях багатьох країн, включаючи Перу, Аргентину, Чилі, Іран і Марокко. Подібно до більшості пластикового сміття, ЗІЗ становлять небезпеку заплутування та проковтування для морської біоти. Крім того, деградація ЗІЗ у навколишньому середовищі призводить до вивільнення вторинних забруднювачів – мікропластику (МП; частинки менш як 5 мм) та нанопластику (НП; частинки менш як 1 мкм).

Глобальне зростання використання одноразових захисних рукавичок, зокрема латексних і нітрилових, значно посилилося під час останніх криз у сфері громадського здоров'я, включно з пандемією COVID-19 і військовими подіями, такими як повномасштабне вторгнення Росії в Україну. Крім того, їх широке застосування спостерігається у сфері швидкого харчування, у процесі приготування їжі, у косметологічних і б'юті-салонах. Прогнози свідчать, що ринок процедурних рукавичок досягне 18,56 млрд дол. США до 2026 року із середньорічним темпом зростання 11,64 % (*Research and Markets, 2021*). Хоча ці матеріали відіграють ключову роль у мінімізації перехресного забруднення та забезпеченні гігієни, їх широке й часто неконтрольоване видалення сформувало новий, малодосліджений вимір проблеми пластикового забруднення.

Традиційно одноразові рукавички розглядалися як біорозкладані (у випадку латексу) або хімічно інертні (у випадку синтетичних матеріалів). Проте сучасні дослідження свідчать, що під впливом природних факторів вони зазнають деградації з утворенням вторинних забруднювачів, зокрема мікро- та нанопластику, що формуються під впливом екологічних і механічних чинників. Латексні рукавички складаються переважно з натурального каучуку чи його синтетичних аналогів, тоді як нітрилові синтезуються з акрилонітрил-бутадієнового каучуку. У навколишньому середовищі полімерні матеріали зазнають впливу ультрафіолетового випромінювання, вологи, температурних коливань і механічного тертя. Сукупна дія цих чинників суттєво прискорює процеси розриву полімерних ланцюгів і поверхневої деградації, що призводить до фрагментації матеріалу з утворенням мікро- та нанорозмірних частинок.

Потрапляючи до ґрунтових і водних екосистем, такі частинки становлять потенційну екологічну загрозу внаслідок здатності до біоаккумуляції, довготривалої персистентності й токсичного впливу на мікроорганізми та організми вищих трофічних рівнів. Незважаючи на зростання уваги до екологічних наслідків утворення відходів ЗІЗ, питання постспоживчої деградації латексних і нітрилових рукавичок досі залишається недостатньо дослідженим.

У різних регіонах світу вже активно вивчається проблема пластикового забруднення, зокрема одноразових полімерних відходів медичного призначення та можливості їх утилізації. Так, публікації останніх років відображають досвід досліджень у Тунісі, Марокко та Польщі. Значна кількість робіт [101–115] присвячена вивченню деградації одноразових рукавичок в умовах морських і океанічних екосистем з високою солоністю [115–120] та під впливом ультрафіолету. В ряді публікацій досліджено фізичну та хімічну деградацію викинутих ЗІЗ, зокрема хірургічних масок і рукавичок, в умовах, що імітують морське середовище [120–125].

3.3.1 Фізико-хімічні механізми деградації ЗІЗ

Після потрапляння в довкілля ЗІЗ піддаються впливу погодних умов, що змінює їхню хімічну та фізичну структуру. Дослідження деградації, проведені в умовах, що імітують морське середовище (вплив сонця та води), показали, що полімерна основа ЗІЗ зазнає типових змін, спричинених сонячним опроміненням. Фотоокиснення є основним хімічним механізмом деградації. Вплив ультрафіолетового (УФ) світла на поліолефіни, такі як поліпропілен (PP, що використовується в масках) і лінійний поліетилен низької щільності (LLDPE, що використовується в деяких рукавичках), викликає розрив ланцюгів полімеру та їхнє подальше окиснення. Цей процес іде двома основними шляхами (механізми Норріша типу I та II):

1. Механізм Норріша типу I: пов'язаний з появою карбонільних груп.
2. Механізм Норріша типу II: пов'язаний з появою вінільних і гідроксильних/гідропероксидних груп.

За допомогою ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) було виявлено додаткові піки в спектрах ЗІЗ, що підтверджують ці зміни. У випадку PP-масок та LLDPE-рукавичок виявлялися широкі смуги поглинання між 3000 і 3700 cm^{-1} (пов'язані з гідроксильними/гідропероксидними групами) та між 1600 і 1700 cm^{-1} (пов'язані з карбонільними/вінільними групами). Ці зміни були більш вираженими при тривалішому часі експозиції.

3.3.2 Зміни кристалічності та фізичної структури

На сьогодні наявні дані щодо оцінки змін у поліпропіленових масках і рукавичках з лінійного поліетилену низької щільності, витягнутих з узбережжя Перської затоки після 60 днів експериментального впливу сонячного світла та води [126]. Дослідження, проведені з використанням інструментальних методів (FTIR, XRD та SEM-EDX), виявили ознаки фотоокиснення полімерного каркаса, що призводить до фізичного руйнування, зміни кристалічності та вивільнення мікропластику й хімічних забруднювачів, таких як важкі метали. Основна мета полягала в тому, щоб краще зрозуміти механізми деградації ЗІЗ, які посилюють проблему

забруднення навколишнього середовища. Деградація впливає і на кристалічну структуру полімерів. Зміни інтенсивності дифракційних піків (виявлені рентгенівською дифракцією, XRD) свідчили про зсуви кристалічності ЗІЗ, що потенційно змінює їхню термічну поведінку. Для масок спостерігалось початкове зниження кристалічності, яке згодом зростало через 30 і 60 днів експозиції, що може бути пояснено вторинною кристалізацією менших молекулярних ланцюгів, утворених внаслідок фотостаріння (розриву ланцюгів) в аморфній області. Для рукавичок з'являлися нові, більш різкі дифракційні піки, особливо в морській воді.

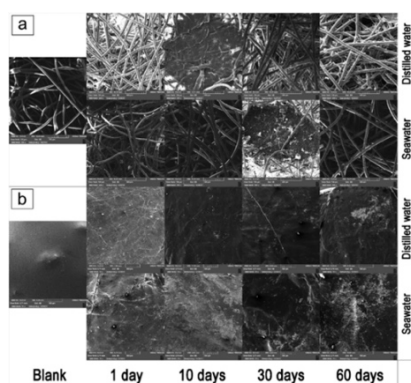
Фізична деградація була очевидною при аналізі за допомогою SEM (рис. 1.15) [126–128]. Поверхня РР-масок, що спочатку складалася з гладкої волокнистої мережі, ставала шорсткою, з ознаками розривів, зламаних волокон і мінеральних включень (особливо в морській воді). Рукавички, які спочатку мали гладку поверхню, швидко ставали шорсткими, з'являлися тріщини та кристалізовані мінерали при тривалій експозиції. Ці фізичні зміни сприяють фрагментації матеріалу та вивільненню МП/НП.

При аналізі наявних даних наукової літератури можна зробити висновок [128] щодо стійкості одноразових рукавичок. Установлено, що вивільнення мікро- і нанопластику залежить від матеріалу та середовища, і це основні фактори, що впливають на процес деструкції. За результатами морфологічних змін і потенціалом вивільнення частинок пластику можна узагальнити, що в солоному водному середовищі вплив матеріалу впливає на його стійкість наступним чином: латекс > вініл (PVC) > нітрил (стабільність) (рис. 1.13). Латексні рукавички вивільняли значно більші концентрації мікрочастинок, ніж нітрилові та вінілові, особливо після УФ-опромінення. Латексна рукавичка, піддана 48 годинам УФ-старіння, вивільняла у 340 разів більше частинок, ніж нова. Нітрилові рукавички також збільшували вивільнення МЧ (у 93 рази після 48 годин старіння), але концентрація була значно нижчою, ніж у латексних. Вінілові рукавички також вивільняли значні концентрації, причому частинки часто були менші за 1 мкм (нанорозміру).

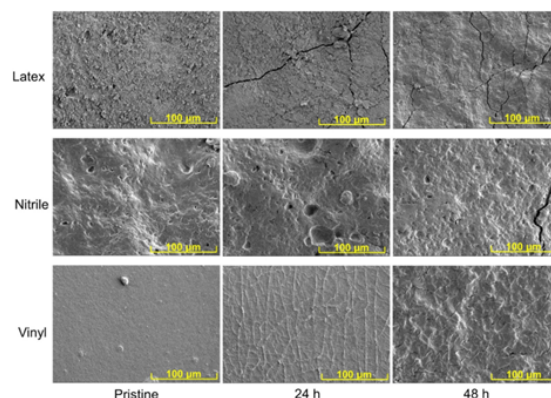
У працях закордонних вчених описано фізико-морфологічні зміни поверхні полімерних матеріалів, зокрема мікротріщини та явища луцення, а також виявлено наявність вивільнених мікрочастинок після експозиції у водних середовищах, під впливом ультрафіолетового випромінювання та абразивної дії ґрунту або піску. Водночас кількісні характеристики цих процесів у доступних публікаціях наведені не завжди або представлені у вигляді напівкількісних показників (рис. 1.13). Латексні рукавички після впливу УФ-випромінювання та абразивної дії демонструють найбільшу схильність до утворення мікротріщин і вивільнення мікрочастинок, тоді як нітрилові рукавички демонструють більшу стійкість на початкових етапах деградації [126, 127]. Зазначені висновки підтверджуються SEM-знімками та аналізом розчинів після експозиції полімерних матеріалів.

Натомість результати досліджень деградації полімерних матеріалів у ґрунтових середовищах, зокрема в умовах полігонів твердих побутових відходів з кислою реакцією середовища, залишаються обмеженими. Це, зокрема, пов'язано з відсутністю прямих стандартизованих методів для відстеження процесів деградації одноразових рукавичок у навколишньому середовищі.

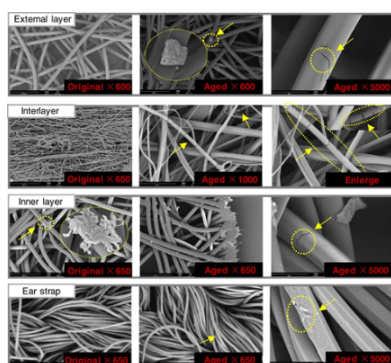
У більшості закордонних досліджень акцент робиться на непрямих підходах, що дозволяють оцінювати як зміни поверхневих характеристик полімерів, так і морфологію та розмір утворених частинок. Для цього застосовують, зокрема, сканувальну електронну мікроскопію (SEM), яка забезпечує візуалізацію морфологічних дефектів і мікротріщин, та динамічне розсіювання світла (DLS, джетасайзер), що дозволяє визначати гідродинамічний розмір і розподіл мікро- та наночастинок у суспензіях (рис. 1.14).



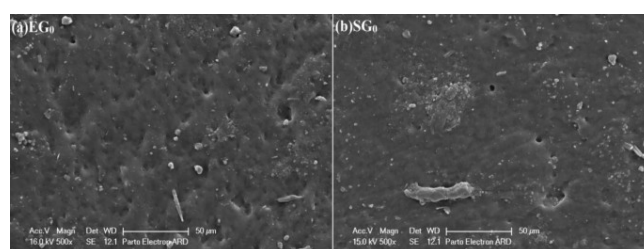
SEM (a) масок для обличчя та (b) рукавичок після чотирьох видів обробки з різним часом експозиції



SEM для одноразової рукавички з різною тривалістю впливу ультрафіолетового випромінювання. Зображення отримано зі збільшенням 500× [126]



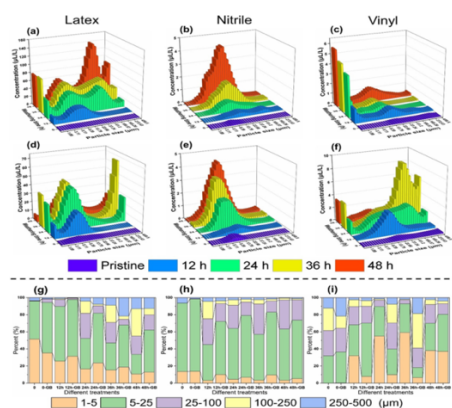
SEM чотирьох частин медичної маски (зовнішній шар, проміжний шар, внутрішній шар та вушні ремінці) SM до та після 15 днів УФ-А-старіння [127]



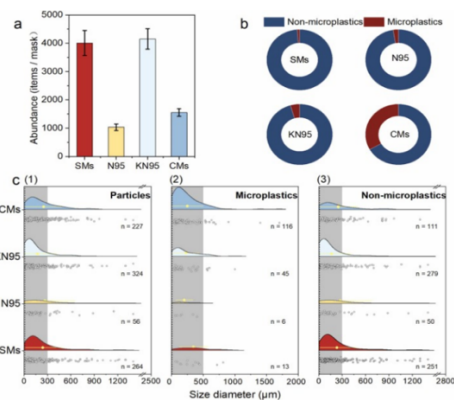
SEM зразка після деградації рукавичок з натурального латексу мікроорганізмами у зразку сільськогосподарського ґрунту [128]

Рисунок 1.13 – Результати дослідження деструкції одноразових полімерних відходів медичного призначення методом сканувальної електронної мікроскопії

У сучасній науковій літературі наведено приклади, де SEM використовується для спостереження процесу фрагментації полімерних плівок і рукавичок під дією ультрафіолетового випромінювання та механічного зношування, а DLS – для кількісної характеристики колоїдних систем, що утворюються внаслідок деградації в умовах морської води чи ґрунтового розчину. Крім того, Фур'є-інфрачервона спектроскопія (FTIR) активно застосовується для ідентифікації хімічних змін у полімерних матрицях, що відображає утворення нових функціональних груп у процесі окиснювально-гідролітичної деструкції.



Розподіл розмірів мікрочастинок, що вивільняються з латексних, нітрильних і вінілових рукавичок за відсутності піску. (d–i): Розподіл розмірів мікрочастинок, що вивільняються з латексних, нітрильних і вінілових рукавичок за наявності піску. (g–i): Об'ємний відсоток розміру частинок мікрочастинок.



Кількісне визначення загальної кількості частинок, що вивільняються з медичних масок. (b) Відсоток мікропластику та немікропластику, що вивільняється з масок. (c) Розподіл розмірів вибраних частинок, що вивільняються з масок. (1) Частинки, (2) Мікропластик, (3) Немікропластик. Точки даних, що складають розподіли, показані у вигляді білих кіл. Домінування розміру (частинки та немікропластик < 300 мкм, мікропластик < 500 мкм) виділено сірим кольором.

Рисунок 1.14 – Результати вивчення деструкції одноразових полімерних відходів медичного призначення (медичні рукавички та маски) методом динамічного розсіювання світла (DLS) [126, 127]

3.3.3 Вивільнення хімічних забруднювачів і добавок

ЗІЗ можуть виступати носіями хімічних забруднювачів, адсорбуючи їх на своїй поверхні. За результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), на поверхні експериментально зістарених ЗІЗ були виявлені елементи, характерні для морського середовища (Na, Cl, Mg, Ca, S, Br), а також потенційно небезпечні елементи, зокрема важкі метали, включаючи Cu та Mo.

Дослідження вилуговуваних компонентів з латексних, нітрилових та вінілових рукавичок підтвердило вивільнення органічних речовин і важких металів: Zn був домінуючим важким металом, що вивільнявся, особливо з латексних рукавичок після старіння (до 97 % від загальної концентрації елементів). Zn використовується як зшивач і в процесах виробництва гуми/пластику. В рукавичках виявляли фталати, алкани, аліфатичні сполуки, а також гетероциклічні ароматичні сполуки. Вінілові рукавички особливо схильні до вивільнення фталевої кислоти, яка використовується як пластифікатор для підвищення гнучкості. Дослідження підтвердило наявність

трьох основних пластифікаторів: DEHP, DENT та DINP. DEHP, класифікований як токсична речовина для репродуктивної функції (1B), був виявлений у всіх десяти протестованих зразках рукавичок (вінілових, нітрилових, латексних, неопренових).

Таким чином, сучасні дослідження підтверджують, що комплексне використання фізико-хімічних і мікроскопічних методів є наразі єдиним шляхом для вивчення закономірностей деградації латексних і нітрилових рукавичок. Водночас відсутність уніфікованих протоколів і прямих методик кількісного контролю утворення мікро- і нанопластиків суттєво ускладнює порівняння результатів між різними науковими групами. Це визначає потребу в подальшій гармонізації методологічних підходів на міжнародному рівні, що є важливим кроком для об'єктивної оцінки екологічних ризиків, пов'язаних із відходами ЗІЗ.

Тому однією з ключових задач дисертаційної праці є дослідження фізико-хімічних механізмів деградації латексних і нітрилових рукавичок, а також оцінка процесів вивільнення мікро- та нанопластиків у модельованих екологічних і механічних умовах. Для досягнення поставленої мети застосовано комбінацію сучасних аналітичних методів: динамічного розсіювання світла (DLS), сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та Фур'є-інфрачервоної спектроскопії. Використання зазначених методів дозволяє здійснити комплексну характеристику патернів вивільнення частинок, а також простежити морфологічні та структурні зміни поверхні матеріалів у процесі деградації.

Отриманні результати сприятимуть розширенню доказової бази щодо екологічного впливу відходів ЗІЗ та обґрунтуванню необхідності впровадження більш сталих альтернативних матеріалів і вдосконалених практик їх утилізації, що становить окремий напрям дисертаційних досліджень.

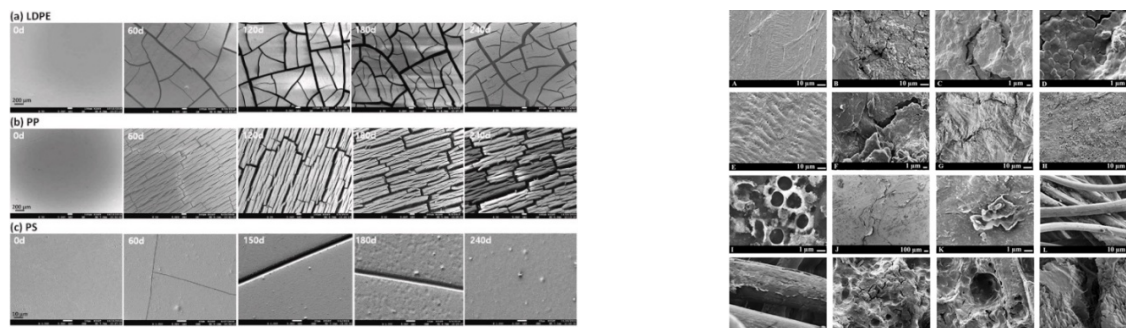
З огляду на екологічну персистентність частинок, що утворюються в наслідок деградації рукавичок, результати роботи узгоджуються з сучасними

науковими пріоритетами у сфері досліджень мікро- та нанопластиків, а також з підходами до інтеграції екологічних досліджень у політику сталого розвитку та регіональні стратегії охорони довкілля.

3.4 Деградаційна поведінка одноразових полімерних виробів

Швидкість фрагментації одноразових полімерних виробів є критично важливим параметром, оскільки вона визначає підходи до своєчасного видалення пластикових відходів з довкілля та вибору ефективних стратегій їх подальшого поводження, зокрема перероблення. Встановлено, що внаслідок вивітрювання, спричиненого фотоокисненням і змодельованим сонячним світлом, ініціація поверхневої фрагментації полімерів (PS, PP, LDPE) відбувається з різною швидкістю в такій послідовності (з екстраполяцією на реальні умови в Південній Кореї): 1. Полістирол (PS): < 1 року. 2. Поліпропілен (PP): < 2 років. 3. Поліетилен низької щільності (LDPE): > 3 років. Хоча PS демонструє найшвидшу ініціацію утворення НП і МП (перші частинки формуються вже при 60 днях змодельованого впливу, що еквівалентно приблизно 0,9 року експозиції на відкритому повітрі), подальша швидкість фотодеградації стає повільнішою, ніж у PP. У випадку PS ініціація фотоокиснювальних процесів на поверхні відбувається швидко, але подальші процеси затримуються. Для PP ініціація фрагментації також була швидшою, ніж для LDPE. Значне збільшення кількості НП відбулося через 180 днів змодельованого впливу (2,8 року експозиції на відкритому повітрі), тоді як для МП аналогічний ефект фіксувався вже через 120 днів (1,8 року). PP характеризується меншою стійкістю до фотоокиснювальної деградації порівняно з PE, через наявність третинного атома вуглецю, більш схильного до окиснювальної атаки. Це відбивається на характері структурних змін матеріалу та механізмах його фрагментації. Хоча ініціація фрагментації PS була швидшою, ніж у PP, загальна кількість утворених частинок, а також коефіцієнт їх зростання (вплив/без впливу) для PP були співмірними або навіть вищими. У випадку LDPE для утворення фрагментованих частинок лише шляхом фотоокиснення потрібен довший час – приблизно 240 днів

змодельованого впливу, що відповідає 3,7 рокам на відкритому повітрі. Водночас морфологічні зміни поверхні (рис. 1.15), такі як поверхневі тріщини, спричинені фотоокисненням, не завжди безпосередньо відображають ініціацію фрагментації термопластичних матеріалів.



Зображення SEM з поверхонь термопластів: (a) LDPE та (b) PP після імітації сонячного випромінювання протягом 0, 60, 120, 180 та 240 днів, та (c) PS після імітації сонячного випромінювання протягом 0, 60, 150, 180 та 240 днів.

SEM-мікрофотографії пластикових поверхонь після 12 місяців впливу морського середовища. Кожна панель відображає морфологічні особливості, що спостерігаються на A–C LLDPE; D–F PP; G ePS; H–I PET; J, K PVC; L, M PA; та N–P PCL.

Рисунок 1.15 – Деградаційна поведінка одноразових полімерних виробів [129]

4 Сучасні методи перероблення одноразових полімерних матеріалів

Перехід від лінійної моделі використання пластмас до більш сталої циркулярної економіки є критично важливим для зменшення екологічних ризиків, пов'язаних із забрудненням довкілля та зміною клімату [130]. Рециклінг є основою цього переходу. У системі поводження з відходами існує кілька методів перероблення:

1. Механічний рециклінг.
2. Неселективний хімічний рециклінг, або термохімічний рециклінг (крекінг, піроліз, газифікація).
3. Селективний хімічний рециклінг, або каталітична деполімеризація;

4.1 Механічний рециклінг

Механічний рециклінг залишається домінівним методом перероблення пластику (понад 99 % у Європі). Він є економічно ефективним, а його екологічні переваги, такі як значне зниження викидів парникових газів і споживання сировини, підтверджуються аналізами життєвого циклу. Для

полімерів, таких як PET, HDPE, LDPE та PP, механічний рециклінг забезпечує у 3–10 разів нижчі споживання енергії та викиди порівняно з альтернативами. Однак механічний рециклінг має суттєві технічні обмеження, зокрема він не підходить для термореактивних полімерів (thermoset polymers), які складають 15–20 % світового виробництва. Процес є чутливим до забруднень і змішаних типів полімерів (мультиматеріалів), що вимагає складних систем сортування. Висока температура та зсув під час екструзії можуть спричиняти деградацію полімерних ланцюгів. Також отриманий механічний рециклат зазвичай не відповідає суворим вимогам (наприклад, для харчового чи медичного застосування) через наявність домішок та добавок.

4.2 Неселективний хімічний рециклінг (термохімічний крекінг)

Неселективний хімічний рециклінг (термохімічний) використовує високу температуру для перетворення полімерних відходів на хімічні сировинні матеріали. Ці стратегії, включаючи піроліз та газифікацію, були широко досліджені. Термохімічні підходи застосовуються головним чином до поліолефінових відходів (наприклад, поліетилен, поліпропілен), які мають карбон-карбоніві (C–C) основні ланцюги. Ці зв'язки стійкі, і їх важко розщепити селективно. Термоліз поліолефінів при високих температурах (400–700 °C) призводить до статистичного розриву зв'язків через гомоліз та вільнорадикальний механізм. У результаті утворюється суміш коротко-, середньо- та довголанцюгових алканів, алкенів та ароматичних сполук (C1–C35). Вибір каталізатора (зазвичай гетерогенного) є ключовим для контролю хімічного складу кінцевих продуктів (рис. 1.16).

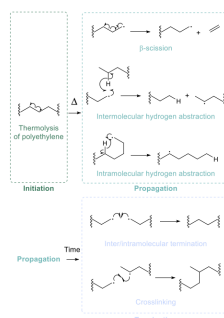


Рисунок 1.16 – Ініціація, поширення та припинення реакції під час термічної деградації поліетилену [130]

У деяких випадках спостерігається підвищена селективність: наприклад, термоліз полістиролу дає високу частку мономера стирулу та толуолу, а термоліз нейлону-6 може виробляти ϵ -капролактам з майже кількісним виходом. Термохімічний рециклінг є дорогим та енергомістким і вимагає великих операцій для забезпечення економічної доцільності. Найбільшим недоліком є те, що він зазвичай не дає високої частки мономерів. Крім того, наявність гетероатомних або металевих забруднень у сировині може пошкодити обладнання або змінити склад піролізної олії.

4.3 Селективний хімічний рециклінг, каталітична деполімеризація

Селективний хімічний рециклінг, відомий як деполімеризація або Chemical Recycling to Monomer (CRM), фокусується на ефективному розщепленні хімічних зв'язків у полімерних ланцюгах з метою отримання цільових хімічних продуктів, передусім вихідних мономерів (рис. 1.19). Це дозволяє створювати вторинну сировину, якість якої є еквівалентною первинній (virgin quality). Ключовим чинником ефективної деполімеризації є наявність у полімерному ланцюгу хімічної мішені. На відміну від поліолефінів, полімери, що містять гетероатоми (N, O, S), характеризуються наявністю поляризованих зв'язків типу C–X (де X – гетероатом), які є більш сприятливими до нуклеофільної атаки та, відповідно, до селективного розщеплення. Основними комерційними полімерами, які більш широко представлені у науковій літературі та які піддаються селективній деполімеризації, є: PET, PCs, PAs, аліфатичні поліефіри (наприклад, PLA, PCL), а також поліуретани (PUs) (рис. 1.17).

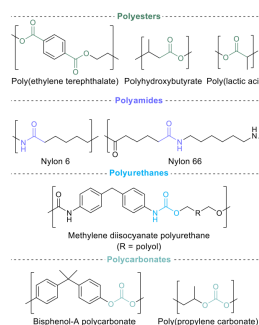


Рисунок 1.17 – Чотири типи комерційних полімерів, які піддаються селективній деполімеризації [130]

Каталітичні технології застосовуються для підвищення ефективності процесів деполімеризації. Зокрема, широко використовуються нуклеофільні розчинники (сольволіз) у поєднанні з каталізаторами.

Розглянемо основні особливості технологічних процесів для найпоширеніших видів полімерних матеріалів. У комерційних цілях PET переважно синтезується двома методами: переестерифікацією диметилтерефталату та поліконденсацією терефталевої кислоти (рис. 1.20, 1.21). Для PET, який є найбільш широко використовуваним поліефіром, деполімеризація може відбуватися декількома шляхами: гліколіз, гідроліз та ензиматичний гідроліз. Гліколіз – реакція переестерифікації з гліколем (наприклад, етиленгліколем), що дає мономер біс(2-гідроксиетил)терефталат (BHET) (рис. 1.18–1.19).

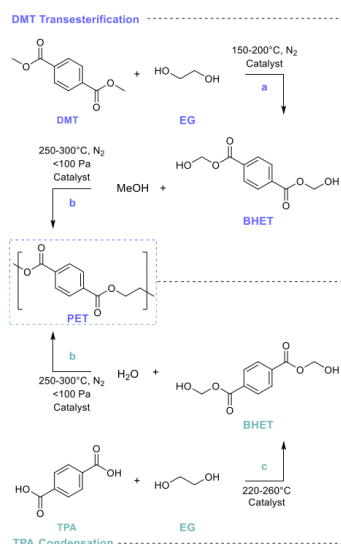
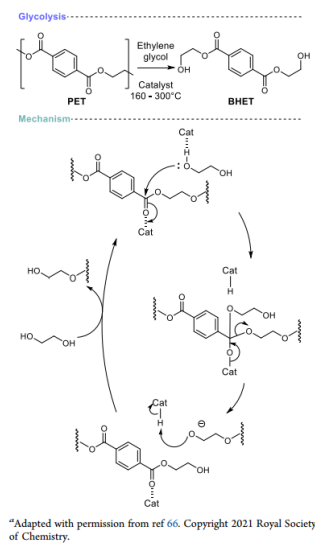


Рисунок 1.18 – Виробництво PET двома основними комерційними методами [130]



*Adapted with permission from ref 66. Copyright 2021 Royal Society of Chemistry.

Рисунок 1.19 – Типові умови реакції для PET-гліколізу та приклад каталітичного циклу, що показує подвійну активацію каталізатора гліколізу [130]

Гліколіз можна проводити з каталізатором або без нього. За відсутності каталізатора потрібні жорсткі умови ($\geq 300^\circ\text{C}$ і тиск $\geq 1,1$ МПа). Тому каталітичні підходи є більш поширеними. Каталізатори, що використовуються, можуть бути гетеро- або гомогенними. Застосовуються каталізатори, такі як ацетати металів, оксиди, а також органокаталізатори, наприклад, ціанамід, який може давати вихід понад 95 %. Гліколіз є

промислово впровадженим методом, зокрема компаніями Gr3n, JEPLAN та Loop Industries.

Другим підходом є використання гідролізу – розщеплення водою, що дає терефталеву кислоту та етиленгліколь. Використовується нейтральний гідроліз (при високій температурі та тиску), а також кислотний (сульфокислотами) та основний гідроліз (1.20, 1.21).

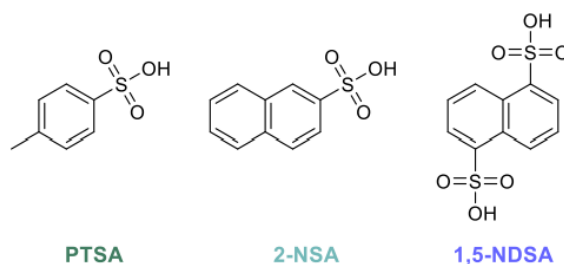
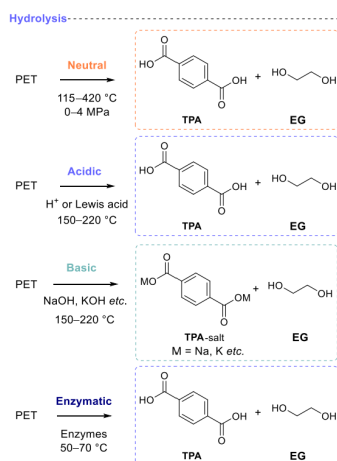


Рисунок 1.20 – Підходи до гідролізу, Рисунок 1.21 – Структура різних каталізаторів на основі арилсульфонових кислот та умовами проведення [130]

Серед лужних каталізаторів для деполімеризації PET відомо використання системи КОН у метанолі, прискорюючи процес мікрохвильовим нагріванням, що дозволяло скоротити час реакції, хоча він залежав від масштабу. Також відомий екологічний безрозчинниковий метод, у межах якого лужний гідроліз проводився із застосуванням кульового млина з використанням NaOH, що забезпечує вихід терефталевої кислоти до 93 %. Кислотний гідроліз вивчався з традиційними неорганічними кислотами, такими як сульфатна кислота, часто у поєднанні з іншими реагентами, а також з органічними каталізаторами, зокрема толуолсульфопоною кислотою, яка є легко відновлюваним і багаторазовим каталізатором, та навіть самою терефталевою кислотою. Загалом, застосовуються різноманітні арилсульфонові кислоти. Окремий напрям досліджень становить ферментативний гідроліз, де використовуються ферменти-гідролази PET (наприклад, ферменти, отримані з бактерії *Ideonella sakaiensis*) для деградації

PET. Розвиток цієї галузі передбачає застосування інженерно модифікованих ферментів і термостабільних PET-аз, з метою підвищення ефективності та швидкості процесів деполімеризації. Хоча більшість таких процесів є каталітичними, деякі методи, зокрема нейтральний гідроліз, можуть бути проведені без використання каталізаторів за умови високої температури (наприклад, 180 °C).

Другі за поширеністю полімерні матеріали – полікарбонати. Більшість полікарбонатів – це бісфенол-А полікарбонат (BPA-PC). Деполімеризація націлена на карбонільні зв'язки і часто відбувається в м'якших умовах, ніж для поліетилентерефталату, завдяки аморфній природі бісфенол-А полікарбонату. Згідно з даними наукової літератури, метаноліз є найбільш поширеним методом, оскільки підвищена нуклеофільність метанолу дозволяє застосовувати м'якші умови реакції. З наукових даних можна підсумувати, що були випробувані різні каталізатори та системи:

- Органокаталізатори. Відомо про використання органокаталізатора TBD (1,5,7-тріазабіцикло[4.4.0]дец-5-ен), що забезпечує вихід BPA у 95 % після 2 годин при 75 °C.
- Іонні рідини (IR). Відомо про використання, що прискорює метаноліз, даючи 68 % виходу BPA за 105 хвилин, і процес був повторюваним протягом 5 циклів.
- Система сукцинімід/DBU використовувалася як розчинник і каталізатор, забезпечуючи вихід BPA 96 % після 2 годин при 70 °C.
- Металеві каталізатори. Каталізатор Zn-Salen продемонстрував вихід BPA > 85 % лише за 2 години при 25 °C, хоча він вимагає інертної атмосфери (аргону), що є комерційно непривабливим через високі витрати [130].
- Ультразвук. Повідомлялося про метаноліз полікарбонату за кімнатної температури з використанням ультразвуку.

Деполімеризація поліаміду-6 (Nylon-6 або PA 6) є важливим напрямком хімічного рециклінгу, оскільки цей полімер є одним з найбільш широко

використовуваних поліамідів, що застосовується в текстилі, рибальських сітках, високопродуктивному спортивному обладнанні та композитних арматурах (рис. 1.22, 1.23). Що стосується поліаміду (нейлони, наприклад, nylon-6 та nylon-66), вони механічно міцні через сильні водневі зв'язки. Nylon-6 отримують шляхом полімеризації з розкриттям циклу ϵ -капролактаму. Через наявність амідних зв'язків, які забезпечують сильне міжмолекулярне водневе зв'язування, Nylon-6 є механічно міцним, напівкристалічним і має хорошу хімічну та термічну стабільність.

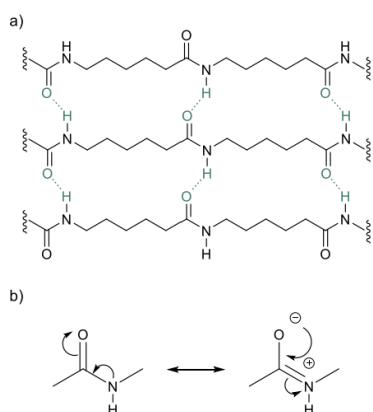


Рисунок 1.22 – Міжмолекулярний водневий зв'язок у Nylon-6, який збільшує як механічну міцність, так і кристалічність. (b) Резонансна стабілізація амідного зв'язку, що робить його більш стійким до нуклеофільної атаки [130]

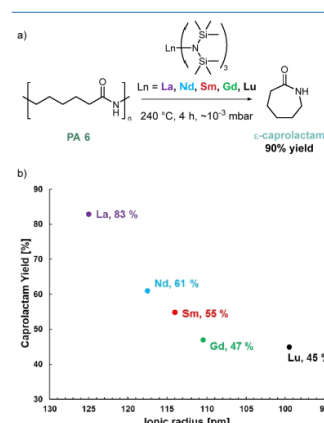


Рисунок 1.23 – (a) Система каталізатора на основі лантанойдів, яку використовували Вурсторн та ін. для досягнення деполімеризації Nylon-6. (b) Графік залежності виходу від іонного радіуса металу лантанойду, що використовується в каталізаторі (a) [130]

Через підвищену кон'югацію між карбонільною групою та атомом азоту, що стабілізує амідний зв'язок, деполімеризація поліамідів вимагає більш жорстких умов порівняно з поліестерами. Nylon-6 (PA 6) може бути перероблений до капролактаму шляхом піролізу (ring-closing depolymerization). Основна стратегія деполімеризації Nylon-6 спрямована на зворотну реакцію, саме деполімеризацію із замиканням циклу (ring-closing depolymerization) з отриманням мономера ϵ -капролактаму.

Відоме використання каталітичного піролізу (термохімічна деполімеризація). Процес замикання циклу зазвичай вимагає високих температур, що сягають 350–500 °C. Проте додавання каталізатора дозволяє проводити цей піроліз за нижчих температур, наприклад, при 240 °C. Було

показано, що такий каталітичний піроліз може досягати селективності понад 95 % для ϵ -капролактаму та відмінних виходів (85–90 %). У дослідженнях [130] використовувалася серія лантанідних каталізаторів. Також для цієї мети досліджувалося використання надкритичної пари у поєднанні з низкою каталізаторів. В іншому прикладі гібридний полімер Nylon-4/6 був деполімеризований піролізом при 290 °C з каталізатором ZnCl_2 , що забезпечило 93–98 % масового відновлення мономера, хоча цей процес був тривалим (15–18 годин) та енергомістким. Незважаючи на те, що Nylon-6 може бути термохімічно перетворений назад у мономер (ϵ -капролактam) з майже кількісним виходом, його застосування ускладнене гетерогенною природою відходів і складністю збору.

Деполімеризація поліуретанів (PUs) є надзвичайно актуальною темою в контексті хімічного рециклінгу, проте вона стикається зі значними викликами, зумовленими складністю молекулярної структури PU та гетерогенністю відходів, що часто містять різні наповнювачі й добавки. Хімічне перероблення PU є необхідною, оскільки це дає змогу відновити цінні мономери або олігомери, такі як полііоли та діаміни, які можуть бути повторно використані для синтезу нових полімерів. Поліуретани становлять значний обсяг відходів (18,6 млн т у 2021 р.) і мають складну структуру, що ускладнює рециклінг. Хімічні методи перероблення PU переважно зосереджені на сольволізі, що руйнує уретанові та сечовинні зв'язки.

Алкоголіз, зокрема гліколіз (з використанням діолів), є поширеним методом. Одним з ефективних підходів є використання трет-амілового спирту як розчинника/каталізатора. При додаванні невеликої кількості основи (< 1 мас. % KOH) або метанолу, гнучкі та жорсткі пінопласти, а також тверді відходи PU, деполімеризувалися за 2,25–6,00 год при 225 °C. Цей метод дозволив відновити високі виходи (> 95 %) толуолдіаміну (прекурсора діізоціанату) та поліолів. Важливо, що отриманий внаслідок перероблення поліол міг повністю (100 %) замінювати первинний поліол у синтезі нового PU, зберігаючи при цьому хороші механічні характеристики.

Ацидоліз (розщеплення кислотами) є багатообіцяючим методом для відновлення поліолів з відходів PU. Для волоконно-армованих PU-композитів застосовувався ацидоліз із використанням органічних кислот, що дозволяло відновити неушкоджені вуглецеві волокна. Ацидоліз із використанням дикарбонових кислот, таких як адипінова кислота, часто проводиться у поліольному розчиннику, що забезпечує ефективне розділення твердих і м'яких сегментів завдяки їх різній розчинності. При цьому уретанові зв'язки трансетерифікуються та перетворюються на амідні зв'язки. Кінетика ацидолізу може бути прискорена мікрохвильовим нагріванням до 210–230 °C протягом 15–40 хв. Зміна температури та тривалості реакції значно впливає на співвідношення кінцевих груп ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ та толуолдіаміну) в рециклованих поліолах.

Метаноліз PU досліджувався з використанням ряду основних каталізаторів (таких як DBU, TBD, трет-бутоксид). За м'яких умов (65 °C, 20 год) були отримані хороші виходи ($\leq 80\%$) продукту транскарбамоїлування, термінованого метанолом. Цей продукт міг бути реполімеризований назад у ПУ, що дозволяло скоротити використання екологічно небезпечних ізоціанатів у виробництві.

Подальші дослідження мають бути спрямовані на розроблення каталізаторів, стійких до впливу забруднених відходів, пошук більш енергоефективних систем та інтеграцію підходів CRM у комплексні системи управління відходами для забезпечення циркулярності полімерних матеріалів у майбутньому.

Публікації за Розділом 1:

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

1. **Pavlovskiy, D., Vorobyova, V.** A Comprehensive Overview of Chemical Additives in Single-Use Polymeric Products: Functionality, Environmental Impact and the Analytical Greenness Assessment. *Water Air Soil Pollut* 236,

- 186 (2025). <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07826-1>. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2025). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
2. **Pavlovskiy, D.,** Vorobyova, V. Assessing the environmental impact of disposable polymer gloves: AGREEMIP criteria evaluations. *Clean Techn Environ Policy* 28, 80 (2026). <https://doi.org/10.1007/s10098-026-03415-w> Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2079-6412). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q1 (2026). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
3. Шуміло О. М., Токар П. Т., Павловський Д. О. Виявлення та припинення кримінальних правопорушень у сфері забезпечення хімічної безпеки, а також посилення механізму взаємодії підрозділів Національної поліції з уповноваженими органами державної влади у зазначеній сфері : аналіт. огляд / О. М. Шуміло, П. Т. Токар, Д. О. Павловський ; МВС України ; Харківський національний університет внутрішніх справ, Сумська філія. Суми : ФОП Цьома С. П., 2025. 262 с. ISBN 978-617-8095-74-1. *(Здобувачем здійснено аналітичне узагальнення сучасного стану проблеми виявлення та припинення кримінальних правопорушень у сфері забезпечення хімічної безпеки. Проведено системний аналіз нормативно-правової бази та практичних аспектів діяльності підрозділів Національної поліції у взаємодії з уповноваженими органами державної влади. Визначено основні проблеми та прогалини у механізмах міжвідомчої взаємодії, а також запропоновано шляхи їх удосконалення з метою підвищення ефективності забезпечення хімічної безпеки.)*

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Об'єкти дослідження, характеристика матеріалів

Досліджені полімерні матеріали:

- для каталітичного перероблення – полістирол (ПС);
- для оцінки вивільнення мікропластику та оцінки деградації: одноразові рукавички з латексу (Mercator Medical®) (натуральний каучук), нітрилу (Nitrilex® Classic, Mercator Medical®) (акрилонітрил-бутадієновий каучук) та вінілу (PVC);
- для оцінки вивільнення мікропластику та оцінки деградації одноразових пластикових продуктів: поліпропілен та полікарбонат (рис. 2.1).

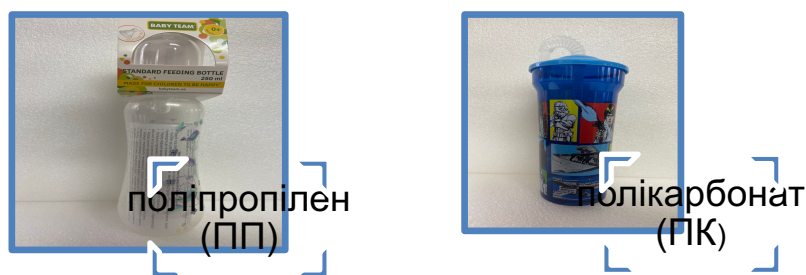


Рисунок 2.1 – Вироби з полімерів, що були досліджені для оцінки вивільнення мікропластику та процесу деградації

У роботі як сировина для каталітичних процесів використовувався подрібнений пластик з дезорганізованою структурою. Для дослідження каталітичної активності було обрано як синтетичні, так і природні алюмосилікатні матеріали. Зокрема, як синтетичний каталізатор застосовано алюмосилікат типу CaY. Серед природних матеріалів використано цеоліт Сокирницького родовища (ТОВ «Сокирницький цеолітовий завод»), який характеризується вмістом кліноптилоліту до 85 % та фракцією частинок менш ніж 1 мм.

Загалом, каталізатори, що застосовуються для низькотемпературної деструкції полістиролу, включають синтетичні цеоліти, природні алюмосилікати, а також їх модифіковані форми. Нижче наведено детальну характеристику основних типів каталізаторів та їхніх властивостей:

1. Синтетичні цеоліти:

1) ZSM-5. Цеоліт з високим вмістом кремнію в кристалічній решітці (співвідношення $SiO_2/Al_2O_3=25/1$). Він має питому поверхню та невеликий діаметр пор (2,21 нм). Цей каталізатор стійкий до впливу кислот і демонструє високу відносну кристалічність (>85 %).

2) USY (ультрастабільний Y). Має великий розмір пор (5,6 нм), дуже високу питому поверхню (734 м²/г) та значну кількість сильних кислотних центрів (1,21 ммоль/г).

3) CaY (алюмосилікат кальцію). Вихідна форма з питомою поверхнею та 500 м²/г та діаметром пор 12,47 нм. Для активації його переводять у H-форму (HY) шляхом обробки розчином HCl та прожарювання при 600 °C.

2. Природні цеоліти (Україна):

1) Дослідження зосереджені на використанні сировини із Сокирницького родовища, яка містить до 85 % кліноптилоліту. Zeo-0 (вихідний): має низьку питому поверхню (12,1 м²/г) та малий об'єм пор (0,004 см³/г).

2) Zeo-1 (кисотно-активований). Отриманий шляхом обробки Zeo-0 розчином азотної кислоти (HNO₃). Така активація дозволяє збільшити питому поверхню більш ніж утричі (до 38,9 м²/г) та об'єм пор у 5 разів.

Для підвищення селективності цеоліти просочують солями перехідних металів (Ni та Co) у кількості 1 % за масою.

2.1.1 Матеріали та модельні середовища

Модельні середовища (реакційні умови) для каталітичного процесу: умови зниженого тиску (вакуум), атмосфера суміші газів водню та азоту у співвідношенні 1:1 (H₂:N₂), температурний діапазон процесу: 169–200 °C. Фосфатно-сольовий буферний розчин (PBS) з рН 7,4 для імітації умов деградації в ґрунтовому середовищі.

2.1.2 Реагенти та допоміжні матеріали

Хлорид натрію (NaCl), хлорид калію (KCl), гідрофосфат натрію (Na₂HPO₄); дигідрофосфат калію (KH₂PO₄).

2.2 Синтез і характеристика каталізаторів для перероблення полімерних матеріалів

Для проведення досліджень низькотемпературного розкладу полістиролу було обрано дві групи алюмосилікатних систем: синтетичні цеоліти типу CaY та природний цеоліт Сокирницького родовища (Україна).

Процес підготовки синтетичних каталізаторів складався з декількох етапів. На першому етапі синтетичний алюмосилікат CaY переводили в H-форму (HY). Отриманий зразок модифікували методом просочення розчинами солей нікелю та кобальту з розрахунком теоретичного вмісту металу 1 % за масою. Після просочення протягом 24 годин зразки промивали дистильованою водою, висушували при 120 °C (5–6 год) та піддавали прокалюванню при 600 °C протягом однієї години. У результаті було отримано каталітичні системи NiHY, CoHY та NiCoHY.

Підготовка природного каталізатора здійснювалась на основі цеоліту (фракція < 1 мм) з високим вмістом кліноптилоліту (до 85 %). Для активації (зразок Zeo-1) вихідний мінерал (Zeo-0) піддавали обробці 2 М розчином азотної кислоти при 40 °C протягом 4 годин. Зазначена обробка забезпечує видалення домішок, а також іонів кальцію і магнію, які блокують активні центри на поверхні каталізатора. Після промивання до нейтрального значення рН (6-7) зразок висушували при 105 °C протягом 24 годин.

Для вивчення структури та властивостей отриманих зразків застосовували рентгенофазовий аналіз (XRD). Використовували дифрактометр Rigaku Ultima IV з випромінюванням CuK α (40 кВ, 30 мА). Обробку даних проводили за допомогою програмного забезпечення PDXL. Структурно-адсорбційні властивості (питому поверхню, об'єм та діаметр пор) досліджували за допомогою аналізатора JWGB Meso 112.

2.3. Моделювання деградації полімерних виробів у навколишнє середовище

2.3.1 Деградація одноразових рукавичок

З кожної рукавички з ділянки долоні вирізали зразки розміром 3×5 см. Зразки занурювали у 100 см^3 слабокислого водного розчину оцтової кислоти ($\text{pH} = 4,5$) з додаванням $0,9 \%$ NaCl, що моделює умови підкисленого ґрунту або солонуватих вод. Інкубацію проводили за температури 24°C у термостаті протягом 30 діб. Після завершення інкубації зразки рукавичок піддавали механічній абразії з метою імітації зношування під впливом факторів довкілля. Подальший аналіз оброблених і контрольних зразків здійснювали із застосуванням методів дослідження поверхні та оцінки вивільнення частинок. Для моделювання умов післяексплуатаційного перебування у довкіллі, зразки рукавичок занурювали у слабокислий водний розчин оцтової кислоти ($\text{pH} = 4,5$) з додаванням $0,9 \%$ натрій хлориду (NaCl). Такий склад було обрано для відтворення умов, характерних для наземних і прибережних екосистем, де ймовірно накопичення використаних засобів індивідуального захисту. Значення $\text{pH} = 4,5$ відповідає слабокислим умовам, що часто спостерігаються в різних природних середовищах. Урбанізовані та сільськогосподарські ґрунти нерідко мають pH у межах $4,0\text{--}6,0$ внаслідок впливу кислотних опадів, мікробіологічної активності та накопичення органічної речовини. Кислотна деградація та антропогенні викиди можуть спричиняти тимчасове підкислення поверхневого стоку та верхніх шарів ґрунту, тоді як у зонах, забруднених стічними водами або промисловими відходами, можливе формування локальних кислих мікросередовищ. Оцтову кислоту було обрано як модельну слабку кислоту з огляду на її екологічну релевантність – вона є природним продуктом мікробної ферментації та поширеним компонентом органічних кислот ґрунту. Додавання $0,9 \%$ NaCl відображає іонну силу, характерну для засолених ґрунтів, прибережних територій або наземних зон, котрі зазнають впливу стічних вод, що дозволяє змодельовати поєднану дію хімічних та іонних чинників, притаманних реальним сценаріям деградації. Таким чином, обране модельне середовище є компромісом між наземними (кислі ґрунти) та водними (солонуватий стік) умовами, що є особливо релевантними для густонаселених прибережних регіонів. Запропонований підхід узгоджується з

попередніми дослідженнями, присвяченими вивченню деградації полімерів у складних природних середовищах.

2.3.2 Оцінка структурної стабільності виробів з поліпропілену та полікарбонату під впливом водного середовища

Стандарти передбачають проведення випробувань для оцінки вивільнення та міграції нано- та мікропластику після механічного зношування, зокрема шляхом імітації процесу очищення з використанням щітки [131–134]. Це особливо важливо, оскільки багаторазове миття може змінювати поверхню посуду, потенційно підвищуючи міграцію хімічних речовин або сприяючи вивільненню мікропластику. Механічний вплив, такий як чищення, може спричиняти ерозію полімерної поверхні з утворенням частинок мікропластику – дрібних фрагментів пластику розміром, як правило, менш як 5 мм. Внутрішню поверхню пляшечки піддавали процедурі чищення з метою імітації механічного впливу під час миття. Використовували жорстку щітку, типову для очищення пляшечок, щоб максимально наблизити умови до повсякденного використання.

Під час тестування застосовували воду температурою 45 °C для відтворення реальних умов миття. Після очищення пляшечки наповнювали водою та залишали на 24 години до наступного циклу миття. Було проведено 25 циклів миття, після чого виконували дослідження стану поверхні. Після кожного циклу очищення та витримування у воді рідину зливали в окрему ємність, і після завершення 25 циклів миття зібрані зразки аналізували методом динамічного світлорозсіювання (DLS).

2.4. Методи аналізу деградації полімерних матеріалів

2.4.1 Інфрачервона спектроскопія

Метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) застосовували для виявлення змін у хімічній структурі матеріалу рукавичок. Зразки кожного типу рукавичок аналізували у трьох повторностях, як до, так і після процесу деградації. Спектри реєстрували за допомогою спектрометра Bruker Tensor II у режимі ATR (алмазний кристал) у діапазоні 4000–400 cm^{-1} з

роздільною здатністю 4 см^{-1} та накопиченням 32 сканів для кожного спектра. Фонові спектри віднімали автоматично.

2.4.2 Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)

Метод використовується для візуалізації мікроструктурних змін і морфології поверхні зразків до та після експериментальної деградації. Це дозволяє виявити утворення тріщин, шорсткості та деградацію текстури. При аналізі одноразових рукавичок вирізали зразки розміром $5 \times 5\text{ мм}$. Після очищення й висушування зразки розміщували на алюмінієвих тримачах за допомогою вуглецевої стрічки та напилювали шар золота товщиною приблизно 10 нм. Сканування проводили на мікроскопі JEOL JSM-6490LV при прискорювальній напрузі 10–20 кВ у діапазоні збільшень від $\times 200$ до $\times 5000$. Кожну експериментальну умову аналізували у трьох повторностях.

2.4.3 Метод динамічного розсіювання світла (DLS)

Метод динамічного світлорозсіювання (DLS) використовували для визначення розподілу частинок за розміром у середовищі деградації. Для кожного типу рукавичок аналіз проводили у трьох біологічних повторностях із застосуванням приладу Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical, Велика Британія). Зразки попередньо розбавляли деіонізованою водою та аналізували за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ з коригуванням параметрів приладу відповідно до в'язкості та показника заломлення середовища. Результати представляли у вигляді розподілу частинок за розмірами, зваженого за інтенсивністю розсіювання, а також із зазначенням значень індексу полідисперсності (PDI).

2.4.4 Оцінка індексу екологічної безпеки виробництва полімерних виробів за допомогою інструменту AGREEMIP

Оцінка «зеленості» за допомогою інструменту AGREEMIP. Використання багатоспрямованої метрики (Analytical GREEnness Metric Index for Polymers), яка оцінює полімери за 12 критеріями, включаючи використання відновлюваної сировини, токсичність, енергоефективність, утворення відходів, здатність до розкладання та перероблення. Оцінювання було виконане з використанням зручного програмного забезпечення з відкритим

кодом, яке є у вільному доступі та може бути безкоштовно завантажене з ресурсу mostwiedzy.pl/agreemip [136.]

Застосування принципів DASG – використання посібника з вибору реагентів (Derivatisation Agent Selection Guide) для оцінки стійкості та небезпеки конкретних хімічних компонентів (мономерів, розчинників, добавок), що входять до складу рукавичок.

Система оцінювання передбачає перетворення вхідних даних за 12 критеріями в індивідуальні бали за стандартизованою шкалою 0–1, де значення 1 відповідає найбільш екологічно безпечним («зеленим») умовам.

Функції розрахунку балів відрізняються залежно від типу критерію:

1. Оцінювання маси та небезпечності (критерії 2–7, 10).

Для компонентів системи (мономери, розчинники тощо) бал визначається на основі добутку маси компонента та відповідних штрафних балів небезпечності. Отримане значення переводиться у шкалу 0–1 з використанням специфічних для кожного критерію експоненційних функцій, які суттєво знижують підсумковий бал у разі використання великих кількостей речовин або сполук з високим рівнем небезпечності.

2. Дискретне/категоріальне оцінювання (критерії 1, 8, 9, 11, 12).

Для параметрів нечислового характеру (наприклад, тип ініціювання полімеризації, метод елюювання шаблону) застосовується ступенева трансформація відповідно до встановлених правил нарахування балів.

Підсумковий індекс AGREEMIP розраховується як зважене середнє значення 12 критеріїв.

Вагові коефіцієнти застосовуються за чотирибальною шкалою (від 1 до 4) для диференціації відносної значущості окремих критеріїв.

Значення ваг за замовчуванням визначені на основі експертної оцінки, однак можуть бути змінені користувачем.

Найвищу вагу (4) надано критерію 5 (пороген/розчинник) та критерію 10 (розчинник для елюювання шаблону), що підкреслює пріоритетність мінімізації використання значних об'ємів розчинників.

Методологія поєднує наперед визначені алгоритмічні правила з адаптивним компонентом агрегації. Зокрема, математичні (експоненційні) функції та фіксовані таблиці перерахунку, вбудовані в алгоритм AGREEMIP, які використовуються для обчислення індивідуальних балів у діапазоні 0–1 для кожного критерію.

Адаптивний елемент: хоча самі функції оцінювання є фіксованими, вагові коефіцієнти, що визначають внесок кожного критерію в підсумковий бал, можуть бути змінені користувачем відповідно до конкретних дослідницьких цілей або пріоритетів оцінювання.

2.5 Каталітичне перероблення одноразових полімерних матеріалів

2.5.1 Проектування (розроблення) установки для низькотемпературної деполімеризації полімерних матеріалів

Каталітичне перероблення проводили на лабораторній установці (рис. 2.2), яка складалася з колбонагрівача, двогорлої колби, термометра, зворотного холодильника та системи збору продуктів реакції. Подрібнений пластик змішували з каталізатором у співвідношенні 5:1. Процес здійснювали за двох умов:

- Під зниженим тиском. У цьому випадку колбу під'єднували до вакуумної системи через конденсатор та збірник, після чого нагрівали протягом 4–6 годин.
- В атмосфері водню. Систему продували сумішшю (50/50). Потік газу регулювали за допомогою водневого регулятора БВО-80ДМ та ротаметра. Температурний режим в обох випадках підтримували в межах 169–200 °С.

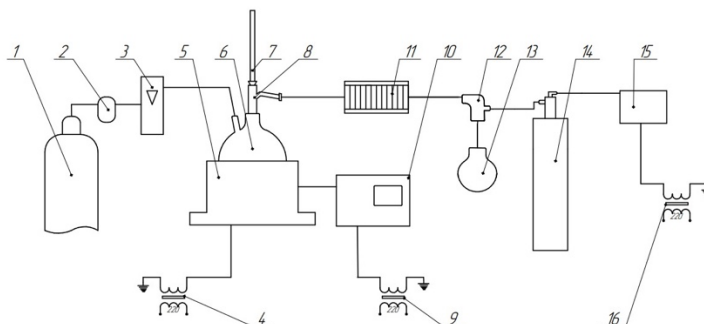


Рисунок 2.2 – Лабораторна установка для каталітичного розкладання полістиролу: 1 – балон з газом N₂; 2 – регулятор водню БВО-80ДМ; 3 – ротаметр; 4, 9, 16 – джерело живлення; 5 – нагрівач колби; 6 – двогорла круглодонна колба; 7 – термометр; 8 – адаптер Вюрца; 10 – регулятор температури; 11 – зворотний холодильник; 12 – приймач дистиляції; 13 – приймальна колба; 14 – вакуумна пастка в рідкому азоті; 15 – вакуумний насос

2.5.2. Оцінка виходу цільових продуктів і газова хроматографія з мас-спектрометрією (ГХ-МС) продуктів каталітичного розкладу

Ідентифікацію отриманої рідкої фази проводили методами ¹H ЯМР-спектроскопією та методом хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС). Так, ¹H ЯМР-спектроскопією реєстрували на приладі Varian Unity Plus 400 (400 МГц) з використанням тетраметилсилану як внутрішнього стандарту. Хромато-мас-спектрометрію виконували на хроматографі HP Agilent 5890/5972 з мас-детектором (енергія іонізації 70 eV).

Висновки до Розділу 2

1. У розділі сформовано комплексну та інтегровану методику дослідження одноразових полімерних матеріалів, яка охоплює оцінку їх деградації, вивільнення мікро- і нанопластику, екологічної «зеленості» та можливостей каталітичного перероблення. Для моделювання реалістичних умов використано слабокислі сольові середовища, фосфатно-сольовий буфер, а також механічне зношування шляхом щіткування та багаторазових циклів миття, що забезпечує наближення експерименту до реальних сценаріїв використання виробів.

2. Описано комплекс аналітичних методів (ІЧ-спектроскопія, сканувальна електронна мікроскопія та метод динамічного розсіювання світла) для всебічної характеристики процесів деградації на морфологічному та дисперсійному рівнях.

3. Описано синтез і модифікацію цеолітних каталізаторів (NiHY, CoHY, NiCoHY, активований природний цеоліт) у поєднанні з рентгенофазовим аналізом, адсорбційними дослідженнями. Наведено опис методів ідентифікації продуктів каталітичного розкладу (¹H ЯМР та ГХ–МС), що

забезпечить можливість оцінки ефективності низькотемпературної каталітичного перероблення полістиролу.

4. Описано сучасні підходи до кількісної оцінки екологічності матеріалів з використанням інструменту AGREEMIP, що дозволить інтегрально врахувати токсичність, ресурсоефективність, утворення відходів і потенціал перероблення.

Результати експериментальних досліджень Розділу 2 наведено в наступних публікаціях:

Статті в періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

- 1. Pavlovskiy, D., Vorobyova, V.** A Comprehensive Overview of Chemical Additives in Single-Use Polymeric Products: Functionality, Environmental Impact and the Analytical Greenness Assessment. *Water Air Soil Pollut* 236, 186 (2025). <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07826-1>. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2025). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
- 2. D. Pavlovskiy, V. Vorobyova.** Degradation behavior and microplastic release from disposable gloves in a model environmental system. *Euro-Mediterranean, Journal for Environmental Integration*. 11(2). DOI: 10.1007/s41207-025-01061-0. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2025). *Особистий внесок – проведення експериментальних та теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
- 3. Pavlovskiy, D., Vorobyova, V.** Assessing the environmental impact of disposable polymer gloves: AGREEMIP criteria evaluations. *Clean Techn Environ Policy* 28, 80 (2026). <https://doi.org/10.1007/s10098-026-03415-w> Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2079-6412). За

даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q1 (2026). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*

4. **Павловський Д. О.**, Сакара М. В., Іваненко В. А., Янушевська О. І., Куриленко В. С., Левандовський І. А., Гайдай О. В., Кушко А. О., Донцова Т. А. Дослідження ефективності низькотемпературного каталітичного розкладу полістиролу з використанням каталізаторів на основі алюмосилікатів. *Наука та інновації*. 2026. Т. 22, № 1. С. 83–93. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine22.01.083>. *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*

Статті в наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. **Pavlovskiy, D.O.**, Krymets, H.V., Yanushevskaya, O.I., Levandovskiy, I.A., Dontsova, T.A. Perspectives of low-temperature atmospheric pressure catalytic decomposition of polystyrene. *Journal of Chemistry and Technologies* Open source preview, 2024, 32(2), P. 276–283. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.286999>. *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
2. **D. O. Pavlovskiy**, I. O. Shkilniuk, V. I. Vorobyova. Comparative assessment of micro- and nanoplastic release from polypropylene and polycarbonate bottles under simulated use conditions. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2025, 33(4), 1079-1091. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i4.336936>. *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
3. **Павловський Д. О.**, Левандовський І. А. Оцінка структурної стабільності виробів з поліпропілену і полікарбонату під дією водного середовища. *Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2025. Т. 36 (75), № 4. С. 227–232. DOI:

РОЗДІЛ 3

ДЕГРАДАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ОЦІНКА ЇХ СТІЙКОСТІ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНСТРУМЕНТІВ AGREEMIP

3.1 Оцінка стійкості найпоширеніших одноразових полімерних матеріалів за критеріями AGREEMIP (Agreement on Microplastics and Environmental Impact Parameters)

Зростання глобального виробництва одноразових полімерних виробів (*Single-Use Plastics, SUPs*) підкреслює як їхню зручність, так і значний вплив на навколишнє середовище, що зумовлено широким використанням хімічних добавок для покращення функціональних характеристик матеріалів. Ці полімери, які широко застосовуються в пакуванні, сфері громадського харчування та охороні здоров'я, містять такі добавки, як стабілізатори, барвники, антипірени та пластифікатори, які забезпечують їхню гнучкість, довговічність і естетичний вигляд. Однак хімічна стійкість полімерних одноразових виробів є критичною проблемою, оскільки значна частина цих добавок не пов'язана ковалентним хімічним зв'язком з полімерною матрицею, що створює високий ризик їхнього вилугування та міграції. Хімічні речовини, що вводяться до складу одноразових виробів, необхідні для досягнення бажаних механічних, термічних та естетичних характеристик. Проте їхня подальша міграція протягом життєвого циклу продукту під час використання, зберігання чи накопичення на звалищах становить потенційну небезпеку для здоров'я людини та екосистем.

Структурна стабільність полімерних виробів тісно пов'язана з їхньою стійкістю до деградації та здатністю утримувати хімічні добавки всередині матриці та була представлена в розділі 1. З огляду на короткий термін використання одноразових виробів, їхня масова продукція є значним джерелом забруднення, що призводить до утворення мікро- та нанопластику,

який, своєю чергою, потрапляє в ґрунти та водні системи [13–14, 28–30, 100–126].

Для порівняльного аналізу екологічності синтезу та життєвого циклу одноразових пластикових виробів був застосований метричний інструмент AGREEMIP (*Agreement on Microplastics and Environmental Impact Parameters*) [136]. Цей підхід дозволяє оцінити екологічний вплив полімерних виробів шляхом установлення критеріїв та алгоритмів, які аналізують їхню технологію синтезу, життєвий цикл, здатність до перероблення, біодеградації та потенціал забруднення навколишнього середовища. AGREEMIP базується на 12 критеріях оцінки й використовує алгоритми, що симулюють або розраховують ключові параметри, які безпосередньо стосуються хімічної та структурної стійкості полімерних виробів із вказаними функціональними добавками [128–130]. Для встановлення вищевказаних параметрів був проведений огляд наукової літератури, і дані для цих розрахунків використані з розділу 1 даного дисертаційного дослідження. Використаний підхід додатково враховує аналіз життєвого циклу, зокрема оцінює впливи на всіх етапах – від виробництва до утилізації, включаючи вуглецевий слід і утворення забруднень. Це дозволяє комплексно охарактеризувати сумарне екологічне навантаження, пов'язане з виробництвом та утилізацією хімічно складних, нестійких або потенційно токсичних матеріалів. Додатковим прогностичним параметром є швидкість біодеградації, яка в розрахунках використовується як прямий індикатор структурної стабільності матеріалу (або її відсутності) та його довгострокового впливу на довкілля. Інструментарій AGREEMIP дозволив змодельовати процеси розповсюдження та фрагментації мікропластику, а також спрогнозувати швидкість і умови деструкції полімерних виробів з утворенням мікропластику з урахуванням типу полімеру та рівнів механічного впливу. Зазначений аспект безпосередньо пов'язаний зі структурною стабільністю продукту після його потрапляння в довкілля. Крім того, проведено оцінку сценаріїв завершення життєвого циклу, зокрема шляхом моделювання процесів утилізації, що враховують

персистентність полімерів і потенційний рівень забруднення навколишнього середовища.

3.1.1 Оцінка стійкості медичних одноразових полімерних виробів за методикою AGREEMIP

Критерій 1: Видалення інгібіторів полімеризації

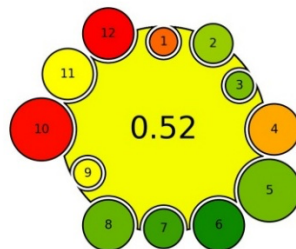
У процесі виробництва латексних, нітрилових, акрилових та вінілових рукавичок інгібітори полімеризації, як правило, не видаляються повністю, хоча частково можуть усуватись під час миття та обробки готової продукції. Основною метою цих етапів є зменшення рівня залишкових хімічних речовин, включно з інгібіторами [150–172] (рис. 3.1, табл. 3.1). Інгібітори полімеризації (наприклад, гідрохінон або метилметакрилат) зазвичай додаються на стадії підготовки мономерів для запобігання передчасній полімеризації. Після завершення полімеризації залишки цих речовин можуть частково зберігатися в полімерному матеріалі. З метою їх мінімізації застосовують методи очищення й обробки, такі як промивання та екстракція, хоча незначна кількість інгібіторів все ж може залишатися в готовому продукті.

Таблиця 3.1

Порівняння та класифікація матеріалів для медичних рукавичок [156–168]

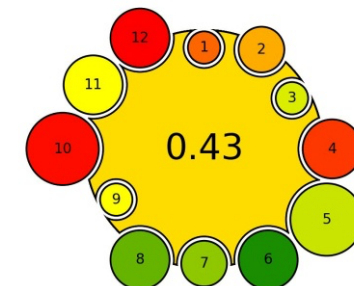
Матеріал рукавичок	Відновлюваність	Біорозкладність	Хімічні ризики та вплив	Екологічний вплив	Рівень екологічності
Латекс	Відновлюваний	Біорозкладний	Помірний (через добавки)	Помірний	Високий (сталий)
Нітрил	Невідновлюваний	Небіорозкладний	Високий (через синтетичні добавки)	Значний	Середній
Вініл	Невідновлюваний	Небіорозкладний	Високий (пластифікатори, ПВХ)	Високий	Низький

Виробництво	Латекс отримують з натурального соку каучукового дерева. Цей процес є відносно екологічним, зменшуючи загальний вуглецевий слід
Біорозкладність	Латекс біорозкладний, що робить його більш екологічним порівняно із синтетичними матеріалами
Перероблення	Перероблення латексу обмежене через забруднення, яке виникає внаслідок використання рукавичок у медичній практиці, але викидання їх у навколишнє середовище не створює екологічно чистого пластику



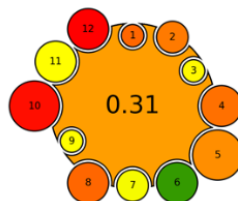
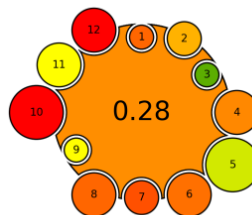
Латекс

Виробництво	Виробництво вінілових рукавичок передбачає використання полівінілхлориду, що супроводжується викидами шкідливих речовин, таких як діоксини, які можуть негативно впливати на здоров'я людини та навколишнє середовище
Біорозкладність	ПВХ не є біорозкладним, і рукавички, виготовлені з цього матеріалу, можуть залишатися в навколишньому середовищі десятиліттями
Перероблення	Вініл важко переробляти, а перероблення ПВХ є енергоємним та у процесі виділяються токсичні сполуки



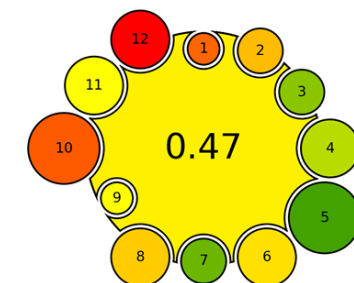
Вініл

Виробництво	Нітрил виготовляється із синтетичних полімерів, що вимагає значних енергетичних ресурсів та нафтопродуктів. Це збільшує вуглецевий слід порівняно з латексом
Біорозкладність	Нітрилові рукавички не біорозкладаються, що сприяє їх накопиченню в навколишньому середовищі
Перероблення	Перероблення можливе, але рідко проводиться через труднощі зі збиранням і сортуванням використаних рукавичок



Нітрил/Акрил

Виробництво	Виробництво неопрезових рукавичок потребує менше енергії, ніж виробництво ПВХ, але базується на використанні нафтопродуктів, що сприяє збільшенню вуглецевого сліду
Біорозкладність	Неопрен не є біорозкладним через свою синтетичну природу та міцну полімерну структуру
Перероблення	Можливість перероблення неопрену існує, але він практично не використовується для одноразових виробів через змішане забруднення та низьку вартість первинного матеріалу



Неопрен

Рисунок 3.1 – Результати оцінки екологічності полімерних одноразових рукавичок за програмою AGREEMIP

Для об'єктивного порівняння екологічності виготовлення різних матеріалів, що використовуються у виробництві одноразових медичних рукавичок, необхідно враховувати низку ключових аспектів: використання ресурсів, вплив на довкілля в процесі виробництва, біорозкладність і можливості перероблення (див. табл. 3.1).

3.1.2 Хімічна стійкість і структурна стабільність полімерних одноразових виробів у контексті критеріїв AGREEMIP

Хімічна стійкість і структурна стабільність полімерних одноразових виробів у контексті критеріїв AGREEMIP відносно різних одноразових полімерних виробів представлено на рис. 3.2. Результати оцінки «зеленості» технології виготовлення, використання та життєвого циклу для одноразових пластикових виробів за допомогою AGREEMIP виявили суттєві відмінності в їхньому екологічному профілі. Оцінка продемонструвала, що екологічна безпека (або «зеленість» виробництва та використання) зростає в такому порядку: пластикові контейнери для їжі < одноразові пластикові ємності < одноразові склянки та тарілки < соломинки та палички для перемішування напоїв < пластикові пакети. Цей рейтинг безпосередньо корелює з хімічною складністю, структурною стабільністю та кінцевим впливом продуктів (з отриманих даних наукових досліджень). Застосування методології AGREEMIP до аналізу окремих одноразових полімерних виробів показало, що палички для перемішування та соломинки для напоїв належать до групи з низьким рівнем екологічності через незадовільні показники за кількома критеріями. Ці вироби мають дуже короткий термін експлуатації, що не відповідає високим витратам ресурсів та енергії на їх виробництво. Згідно з критеріями AGREEMIP, така диспропорція суттєво знижує їхній загальний екологічний рейтинг. Крім того, зазначені полімерні вироби характеризуються високою стійкістю до розкладу та схильністю до утворення мікропластику, що зумовлює посилення їх негативного впливу на довкілля.

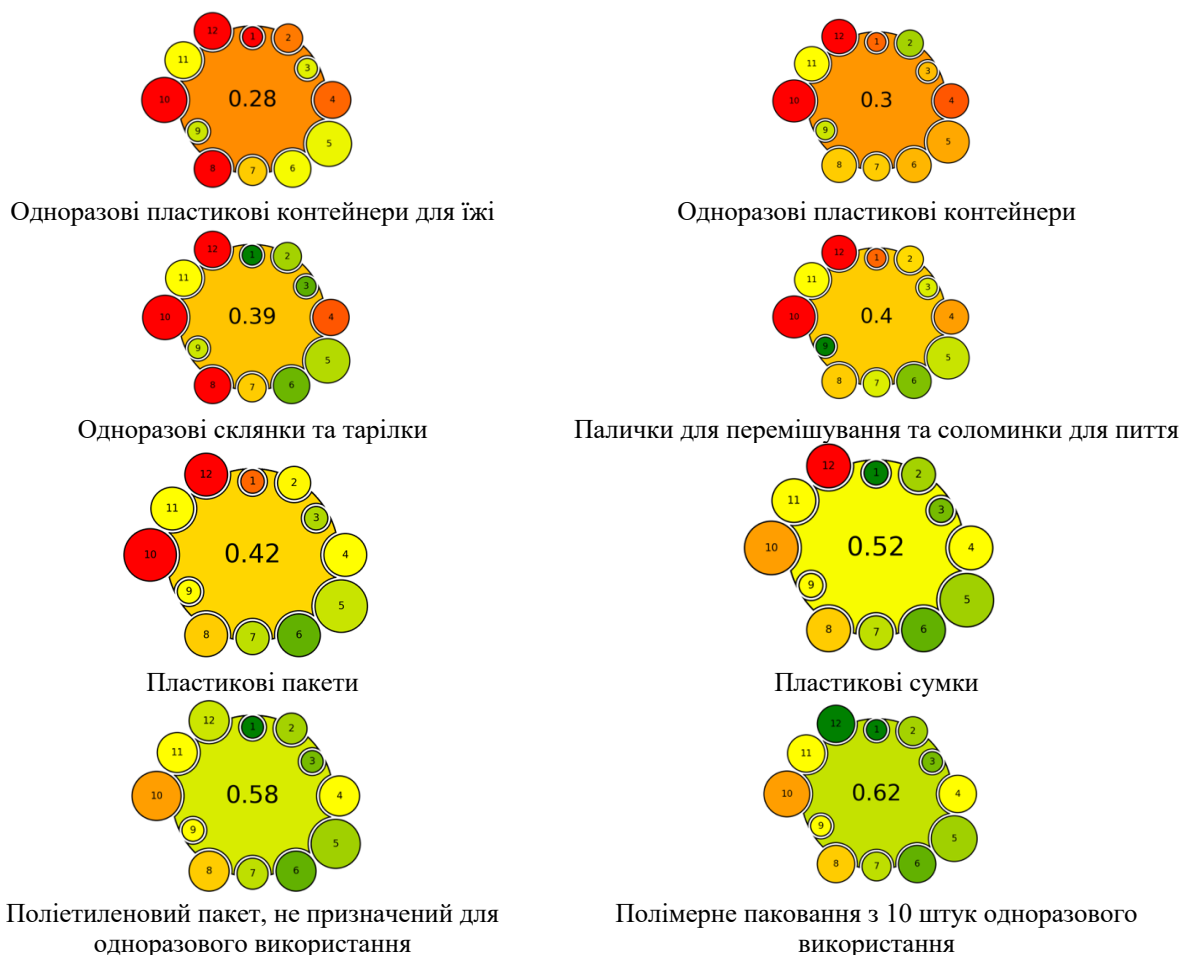


Рисунок 3.2 – Хімічна стійкість і структурна стабільність полімерних одноразових виробів у контексті критеріїв AGREEMIP

Пластикові соломинки зазвичай виготовляють з поліпропілену (PP) або поліетилену (PE), а також вони можуть містити полі- та перфторалкільні речовини (PFAS), які використовуються для надання водо- та жиростійкості. Ці речовини характеризуються високою екотоксичністю та здатністю до накопичення в навколишньому середовищі. Порівняльний аналіз полімерних плівок для харчового пакування також виявив суттєві відмінності в хімічному складі та токсичності. Наприклад, виробництво полімерів на основі полівінілхлориду (PVC) потребує хлору та часто супроводжується використанням токсичних стабілізаторів (на основі свинцю або кадмію). Натомість поліетилен низької щільності (LDPE) характеризується менш токсичними технологічними процесами, а ініціатори його полімеризації, як правило, розкладаються на нетоксичні продукти.

Однак навіть відносно безпечні полімери, такі як поліетилентерефталат (PET), не є повністю інертними. Згідно з науковими джерелами, до 41 % мігруючих хімічних компонентів з PET-пляшок є продуктами розкладу або побічних реакцій. До них належать, зокрема, залишковий триоксид сурми (який використовується як каталізатор), а також так звані неінтенційно додані речовини (NIAS). У випадку переробленого PET (rPET) існує ризик забруднення, наприклад, бісфенолом А (BPA), що може мігрувати з домішок полікарбонатів у вторинній сировині.

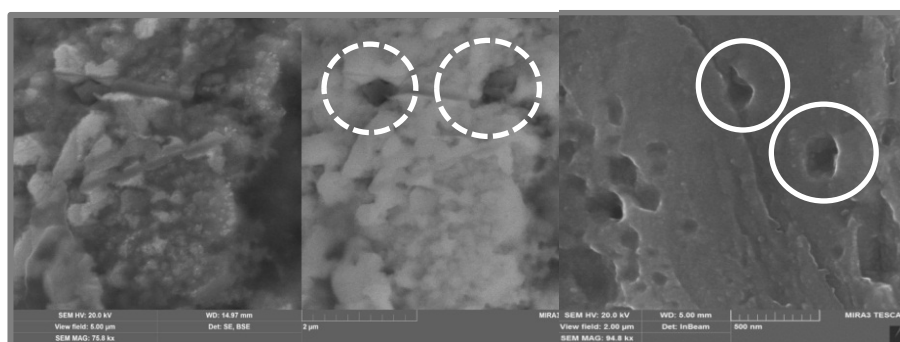
З огляду на результати екологічної оцінки за методологією AGREEMIP, стає очевидним, що сучасні полімерні вироби одноразового використання потребують глибокого переосмислення на всіх етапах життєвого циклу, від вибору сировини до утилізації. Багато з них демонструють низьку хімічну та екологічну безпеку, значну токсичність добавок, стійкість до біодеградації та здатність до утворення мікропластику. Особливо актуальним є вивчення механізмів деградації та міграції мікропластику й нанопластику.

Окрему увагу слід приділити перспективним технологіям перероблення полімерних відходів, включаючи термохімічні методи, такі як піроліз або каталітичний крекінг. Ці підходи можуть забезпечити ресурсно-ефективне замикання циклу та перетворення пластикових відходів на вторинну сировину, паливо або хімічні мономери. Проте для їх широкого впровадження необхідна подальша оцінка впливу таких технологій на довкілля, енергоефективність і безпеку кінцевих продуктів. Отже, переосмислення полімерних виробів має бути комплексним і включати екодизайн, зменшення токсичних добавок, розвиток перероблення та формування системи оцінки «зеленості», подібної до AGREEMIP як інструменту підтримки прийняття рішень на всіх рівнях – від виробників до регуляторів.

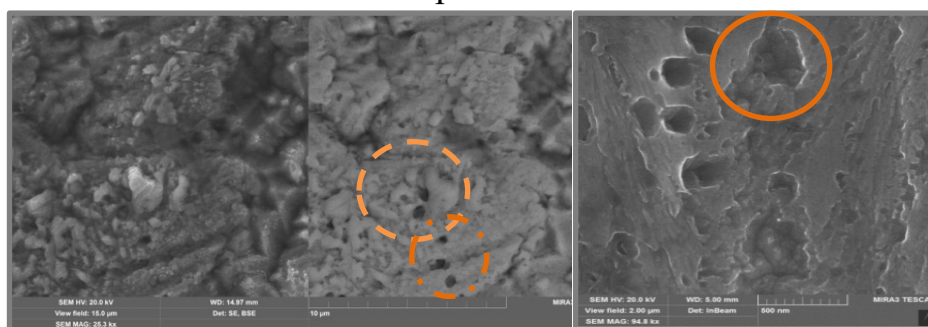
3.2 Експериментальне вивчення деградації полімерних пляшок та вивільнення мікро- і нанопластикових частинок

На рис. 3.3 представлено морфологію поверхні зразків, отриманих з полімерних пляшок після механічного оброблення щіткою в процесі

періодичного миття, відповідно до методики, що наведена в розділі 2. Отримані результати свідчать, що вихідна поверхня має типову морфологію, притаманну полімерним матеріалам полікарбонату (PC) та поліпропілену (PP). Після проведення випробувань для двох зразків, поверхня є нерівною та пошкодженою, з видимими порами, тріщинами та шорсткістю. На поверхні матеріалу поліпропілену (PP) та полікарбонату (PC) спостерігаються нерівномірні пори, а також великі та дрібні отвори. Наявність западин і пустот свідчить про те, що процес механічного очищення призвів до абразивного руйнування поверхні, потенційно змінюючи верхні шари полімеру. Дані SEM дозволили чітко ідентифікувати мікроструктурні особливості матеріалу та оцінити зміни поверхні після комбінованого впливу, що призвели до міграції нано- та мікрочастинок пластику внаслідок механічного очищення. Такі спостереження узгоджуються з даними міжнародних досліджень, які показують, що фізичне тертя на поверхні полімерів і вплив розчинів для миття призводить до формування мікротріщин, ерозії та часткової деградації верхніх шарів полімеру [131–134].



Поліпропілен



Полікарбонат

Рисунок 3.3 – SEM-зображення зразків поліпропіленових (PP) (а) та полікарбонатних (PC) (б) пляшок після проведення імітаційних випробувань, що відтворюють процес механічного зношування під час очищення

Поверхня поліпропіленового зразка після механічного впливу має більшу шорсткість та нерівність, з видимими тріщинами, западинами і порами. Пори та отвори, переважно, нерівномірні, великі, та формуються через абразивне стирання верхнього шару полімеру [131–134]. SEM-знімки морфології демонструють глибокі ерозійні ділянки, які локалізуються на верхній частині полімерної матриці. Загалом, поверхня зразків РР показує механічно зумовлену деградацію, без значних ознак хімічної модифікації. Поверхня зразків з РС після механічного та хімічного впливу виглядає шорсткою, з дрібними тріщинами та численними мікропорами, але структура матриці виглядає більш щільною, ніж у поліпропілені. На SEM-знімках видно дрібніші, більш регулярні тріщини та ерозійні ділянки, які часто пов'язані з частковою хімічною деградацією (утворення карбонільних або фенольних груп). Поверхня РС демонструє комбіновану деградацію: механічні подряпини та мікроскопічні хімічні зміни.

На рис. 3.4 представлено аналіз і дослідження морфології мікропластику (МП) та нанопластику (НП) за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Аналіз випареного залишку водного розчину, зібраного з дна пляшки після механічного оброблення та додавання води, підтвердив наявність мікропластикових частинок, які характеризуються різноманітними формами, включаючи нерегулярні фрагменти, сферичні частинки та волокнисті структури. При детальному аналізі морфології частинок, що мігрували у водне середовище та були виявлені на SEM-знімках, було відзначено наступні закономірності. Поліпропілен утворює мікропластик із фрагментованою та ламелярною морфологією. Частинки мають пластично деформовану, шарувату структуру, поверхня доволі шорстка, а краї нерівні та волокнисті. Це відображає його гнучкість і схильність до розтягування під час механічного навантаження. Мікропластикові частинки, що виникають у результаті деградації поліпропілену, мають високий ступінь нерегулярності форми та значно різняться за розмірами. Діаметр частинок коливається від декількох сотень нанометрів до кількох мікрометрів, що підтверджує широкий

розподіл розмірів і потенційний ризик для водних екосистем. Частинки РС гладкіші, округліші, іноді більш щільні та з менш вираженими тріщинами, що відповідає його високій твердості та аморфній структурі. Мікропластик з полікарбонату гладкіший, компактніший, із заокругленими краями. Поверхня фрагментів РС має менше слідів деформації та виглядає щільнішою порівняно з РР. Така морфологія узгоджується з аморфною структурою та вищою твердістю РС, що забезпечує кращу стійкість до подряпин і призводить до відшарування менших, більш однорідних фрагментів.

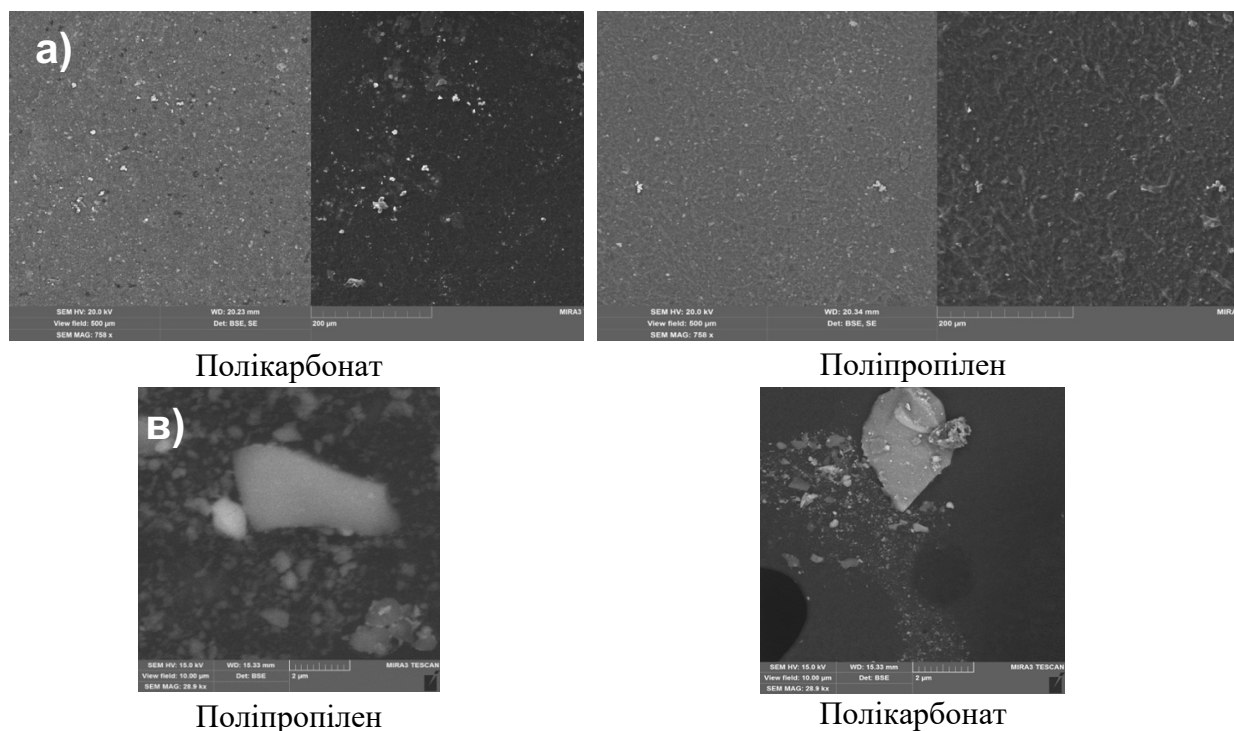


Рисунок 3.4 – SEM-аналіз частинок мікропластику, виявлених у випарованому до сухого залишку водному розчині, що залишився на дні ємності після інтенсивного очищення двох типів пляшок: *a–б* – 200 мкм, *в* – 2 мкм

Подальше збільшення дозволяє виявити випадкові нерівні краї, що формуються внаслідок локального крихкого руйнування матеріалу. Отримані дані узгоджуються з даними міжнародних досліджень, які свідчать, що механічне та хімічне навантаження на полімерні матеріали у водних середовищах призводить до формування частинок різної морфології та розмірів, зокрема сферичних, волокнистих і ламелярних структур. Така морфологічна різноматність може підвищувати їх потенційну екотоксичність [122–125].

Для встановлення розподілу розмірів мікро- та нанопластикових частинок у водному середовищі був використаний метод динамічного розсіювання світла (DLS). Аналіз розподілу частинок полімерів, отриманих із різних типів пластикових контейнерів із РР та РС показав помітну різницю у морфології та розмірах (рис. 3.5, 3.6). Було встановлено, що мікропластикові та нанопластикові частинки суттєво відрізняються за розмірами: мікропластик переважно знаходиться в мікрометровому діапазоні, тоді як нанопластикові частинки мають менші розміри. Така диференціація розмірів є важливою для оцінки гетерогенності пластику у зразку та для прогнозування його потенційного екологічного та біологічного впливу [120–137]. Для РР типовий розмір частинок коливається в межах 1–100 мкм, при цьому також спостерігаються частинки нанорозмірного діапазону (< 1 мкм). Розподіл розмірів є широким, що пояснюється низькою стійкістю РР до абразивного впливу (наприклад, під час очищення щіткою), що призводить до утворення одночасно великих мікрочастинок і дрібних фрагментів. Для РС морфологія частинок характеризується більш гладкою та округлою формою, а їх розмірний розподіл є відносно вузьким і переважно знаходиться в діапазоні 0,1–10 мкм. РС краще протистоїть фізичним ушкодженням, тому утворюється менше ламелярних і фрагментованих частинок. Таким чином, DLS-дослідження підтверджує, що матеріальні властивості полімерів визначають характер утворення мікро- та нанопластикових частинок у водному середовищі: РР деградує з утворенням великої кількості різнорозмірних частинок, тоді як полікарбонат формує більш однорідний, компактний мікропластик.

Значення індексу полідисперсності (PDI) становить 0,734, що свідчить про високу полідисперсність системи та широкий розподіл розмірів частинок. Загальноприйнято, що якщо $PDI < 0,1$, це вказує на вузький розподіл розмірів (моно-дисперсна система). У нашому випадку PDI перевищує 0,7, що означає одночасну присутність великих і дрібних частинок у розчині.

Аналіз об'ємного розподілу показує три основні піки: пік 1: 999,4 нм (20,4 % від об'єму) основний розмір частинок майже 1 $\mu\text{м}$. Пік 2: 108,0 нм (17,57 %) середні частинки, які ймовірно утворені меншими фрагментами матеріалу. Пік 3: 3,6 нм практично незначна фракція, що відповідає слідам дрібних частинок або домішок. Гідродинамічний діаметр Z-Average становить 1753 нм, що вказує на наявність великої середньої частинки та агрегатів у розчині. Для цього розподілу значення $\text{PDI} = 0,537$, що також свідчить про високу полідисперсність системи та широкий розподіл розмірів частинок (рис. 3.5, табл. 3.7).

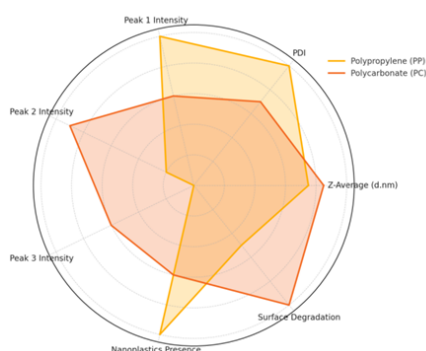
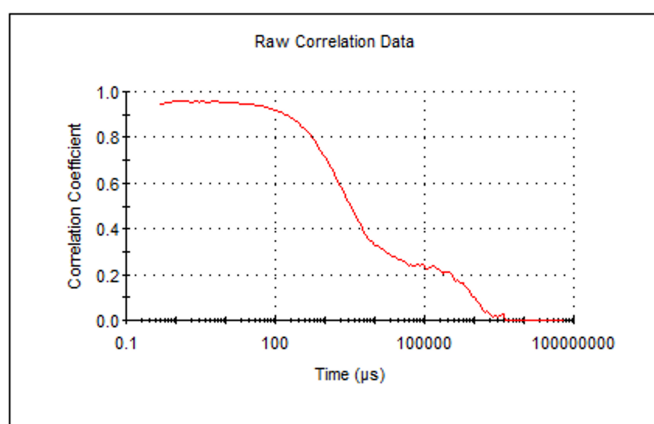
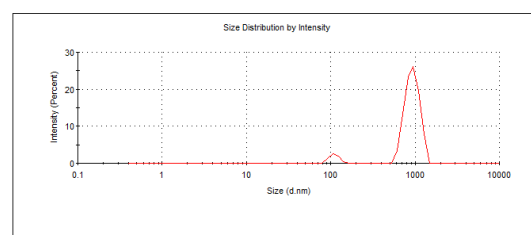


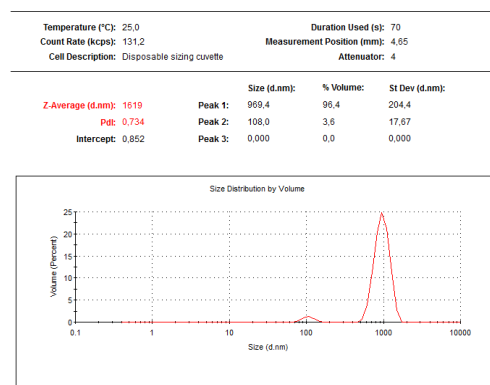
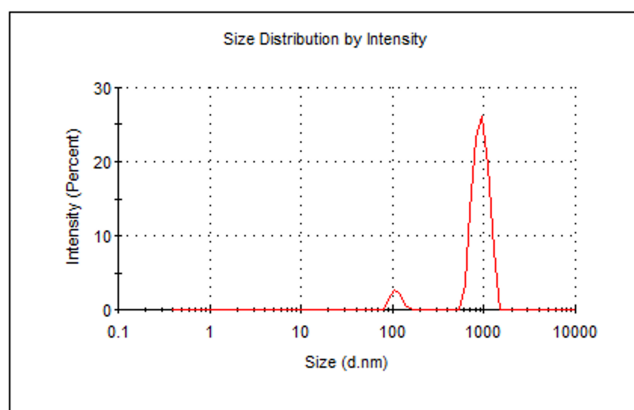
Рисунок 3.5 – Порівняння параметрів DLS (інтенсивність) для PP та PC пляшок. Z – середнє значення (середній гідродинамічний діаметр), PDI (полідисперсність), інтенсивність піків (піки 1–3), ймовірність нанопластиків, поверхнева деградація полімеру. Основна маса частинок зосереджена в діапазоні 1000–5000 нм, при цьому спостерігається виражений великий пік близько 3777 нм, що вказує на наявність агрегатів частинок. Додатково – пік 1: 391,8 нм (9,5 % об'єму) характерний для менших, можливо одиничних частинок, пік 2: 3777 нм (9,5 % об'єму) характерний для більших частинок або агрегатів.



Temperature (°C): 25.0	Duration Used (s): 70
Count Rate (kcps): 131.2	Measurement Position (mm): 4.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 4

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1619	Peak 1: 935.4	93.6	174.1
PDI: 0.734	Peak 2: 110.1	6.4	13.86
Intercept: 0.852	Peak 3: 0.000	0.0	0.000





Полікарбонат

Рисунок 3.6 – DLS-аналіз водного розчину, отриманий після механічного очищення пляшки з полікарбонату щіткою та подальшого зберігання води в ній протягом 300 годин

Таким чином, результати DLS-аналізу підтверджують широкий розподіл розмірів частинок у водному середовищі, з наявністю як дрібних наночастинок, так і більших агрегатів мікропластику. Це підкреслює гетерогенність мікропластикових систем та їх потенційний вплив на навколишнє середовище.

Таблиця 3.7

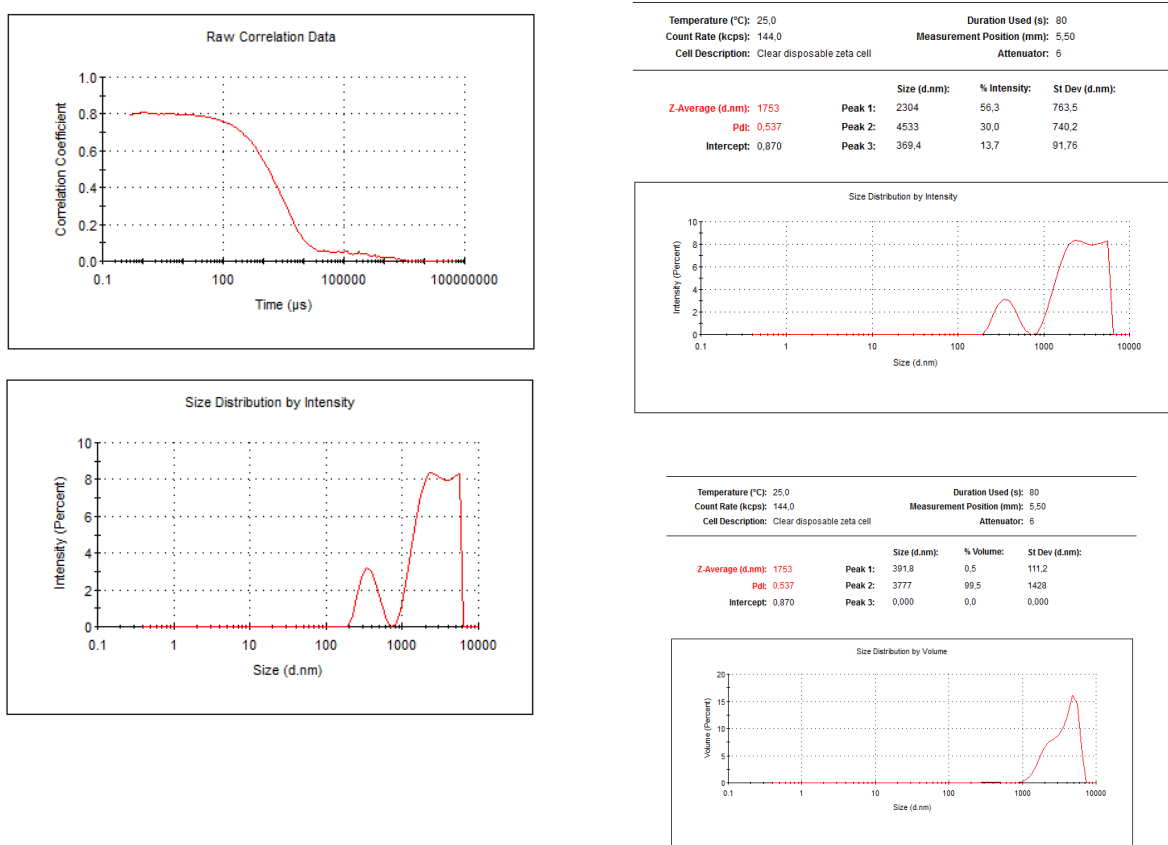
Порівняння результатів аналізу частинок нанопластиків, що виділяються/мігрують з РС та РР пляшок

Параметр	Зразок з РС	Зразок з РР
Z-Average (гідродинамічний діаметр, нм)	1619	1753
PDI (Індекс полідисперсності)	0,734	0,537
Розмір піку 1 (нм)	969,4	391,8
Об'єм піку 1, %	96,4	0,5
Стандартне відхилення піку 1 (нм)	204,4	111,2
Розмір піку 2 (нм)	108,0	3777
Об'єм піку 2, %	3,6	99,5
Стандартне відхилення піку 2 (нм)	17,67	1428

Аналіз нанопластикових частинок показав суттєві відмінності між поліпропіленом та полікарбонатом. Для полікарбонату основна маса частинок зосереджена в діапазоні близько 969 нм, що становить 96,4 % об'єму, при цьому дрібні частинки (~108 нм) складають лише 3,6 % об'єму. Це свідчить про більш однорідний розподіл розмірів і відносну стабільність матеріалу.

Для РР спостерігається широкий розподіл розмірів частинок: менші частинки (~392 нм) складають лише 0,5 % об'єму, тоді як більші агрегати (~3777 нм) формують переважну більшість 99,5 % об'єму. Зменшене значення PDI для РР

у порівнянні з РС (0,537 проти 0,734) пояснюється наявністю великої кількості агломератів, що впливає на усереднений розмір. Таким чином, РС більш стійкий до механічного та хімічного впливу, утворюючи переважно однорідні наночастинки, тоді як РР піддається активнішій деградації, що призводить до утворення великих агрегатів мікропластику з широким розподілом розмірів. Це має важливе значення для оцінки екологічного впливу мікропластикових частинок у водних середовищах.



Поліпропілен

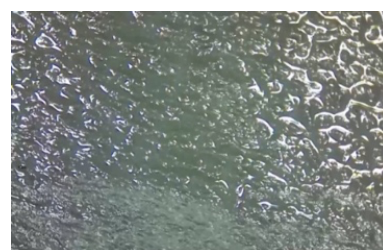
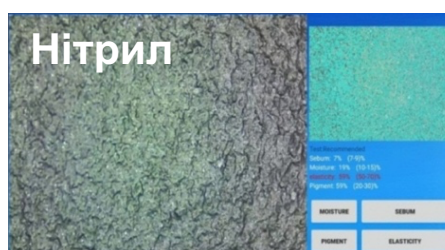
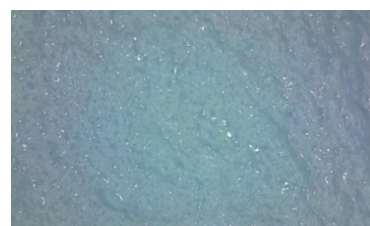
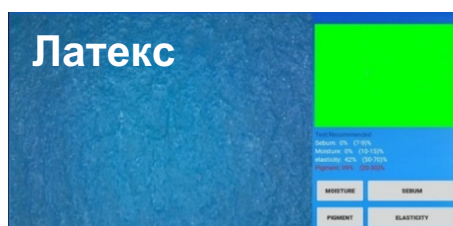
Рисунок 3.7 – DLS-аналіз водного розчину, отриманого після механічного очищення поліпропіленової (PP) пляшки щіткою та подальшого зберігання води в ній протягом 300 годин

3.3 Деградація одноразових полімерних рукавичок у рідинних середовищах

Для вивчення деградації одноразових полімерних рукавичок у рідинних середовищах було використано комплекс фізико-хімічних методів: сканувальна електронна мікроскопія (SEM), ІЧ-спектральний метод і метод динамічного розсіювання світла (DLS). SEM є першочерговим і необхідним

методом при дослідженні процесів деструкції полімерних виробів, зокрема одноразових рукавичок, що забезпечить можливість фіксувати початкові стадії деградації – появу мікротріщин, подряпин, ерозійних ділянок, локального набухання та відшаровування. На основі SEM-зображень можна ідентифікувати характер деградації – чи домінують процеси механічної ерозії, гідролітичного розтріскування, чи окиснювального руйнування полімерного ланцюга. Це дозволить зіставити візуальні зміни з фізико-хімічними механізмами деструкції. На рис. 3.8 представлено два типи зразків рукавичок під оптичним збільшенням для оцінки структури поверхні рукавичок до та після дослідження. Поверхня латексних рукавичок мала гладку та блискучу текстуру з незначними мікрозморшками, характерними для натурального каучуку. Нітрилові рукавички, навпаки, вирізняються більш шорсткою та текстурованою поверхнею з мікроребрами та неглибокими порами. Така різниця зумовлена особливостями технології виготовлення нітрилових матеріалів, спрямованої на покращення зчеплення. Дані SEM (рис. 3.12) підтверджують, що латексні рукавички до експозиції мали рівномірну структуру без тріщин і дефектів, тоді як у нітрилових спостерігалися незначні поверхневі нерівності, але без ознак деградації.

Вже після 10 діб дослідження, а саме процедури занурення в модельний водний розчин, на поверхні латексних рукавичок з'явилися мікротріщини, ознаки фізико-хімічного руйнування, вони втратили блиск.



a

б

Рисунок 3.8 – Латексні та нітрилові рукавички під оптичним збільшенням: *а* – до експозиції; *б* – після експозиції у модельному розчині через 30 днів

Після 30 діб експозиції зразки досліджували методом SEM (рис. 3.9). Встановлено формування більш глибоких лінійних тріщин і деформацій поверхні, що узгоджується з процесами розриву полімерних ланцюгів, набухання та окиснення [137–145]. Порівняльний аналіз показав, що нітрилові рукавички характеризуються вищою стійкістю до деградації. Вже після 10 діб їх поверхня ставала більш шорсткою та зернистою, тоді як після 30 діб спостерігалися локальне набухання та збільшення пор. Водночас загальна цілісність матеріалу залишалася вищою порівняно з латексними зразками. Натомість поверхня латексних рукавичок після 30 діб експозиції демонструє виражені чіткі лінійні тріщини та характерні візерунки деформації, що, ймовірно, пов'язані з впливом водно-кислотного середовища. Такі зміни свідчать про більш інтенсивне структурне руйнування та набухання. Зображення зразків нітрилових рукавичок до експозиції характеризуються відносно гладкою поверхнею з незначними нерівностями, типовими для даного типу матеріалу.

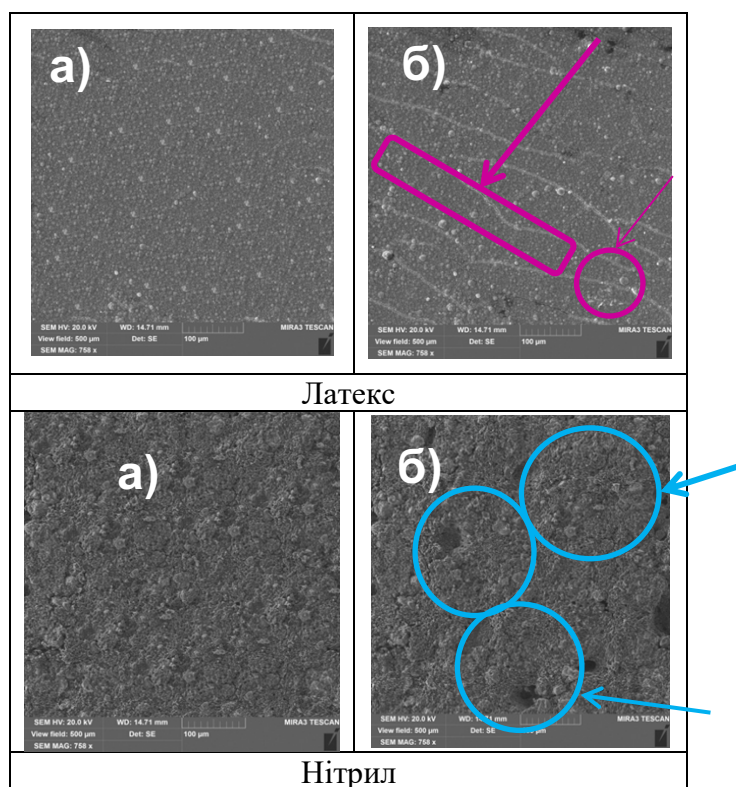


Рисунок 3.9 – SEM-зображення одноразових рукавичок: *а* – до експозиції, *б* – після експозиції у модельному розчині через 30 днів

Після занурення поверхня матеріалу стає значно шорсткішою та набуває вираженої зернистої структури. Нітрилові рукавички продемонстрували більшу стабільність порівняно з латексними рукавичками в модельних умовах, що зумовлено їх вищою стійкістю до хімічної деградації, що корелює з теоретичними прогнозами та даними наукових джерел [137–145]. Ця підвищена стійкість до деградації пояснюється міцною структурою нітрильного полімеру, який менш схильний до гідролізу та окиснення, і в результаті більш шкідливий для навколишнього середовища в довгостроковій перспективі. Натомість латексні рукавички, навпаки, характеризуються швидшою деградацією, що сприяє вивільненню мікрочастинок пластику та хімічних добавок у навколишнє середовище. Це може зумовлювати більш виражений негативний вплив у короткостроковій перспективі, водночас знижуючи ризик довготривалого накопичення відходів. Зазначені спостереження свідчать про процеси деградації або вилуговування внаслідок тривалого впливу водно-кислотного розчину.

На рис. 3.10 представлено ІЧ-спектри латексних і нітрилових рукавичок до та після експозиції у модельному розчині. Спектр до занурення характеризується типовими смугами поглинання для латексного полімеру. Широка смуга близько 3400 см^{-1} відповідає валентним коливанням О–Н, що вказує на наявність гідроксильних груп або залишкової вологи у матеріалі. Піки в діапазоні 2900 см^{-1} пов'язані з валентними коливаннями С–Н у складі алканових груп полімерного ланцюга (табл. 3.8–3.9, рис. 3.10). Пік близько 1700 см^{-1} відповідає коливанням С=О, що може бути пов'язано як із карбонільними групами, так і з присутністю добавок (пластифікаторів, стабілізаторів). Смуги в діапазоні $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ належать до коливань С=C в ароматичних або спряжених системах. Область «Відбитків» (нижче 1500 см^{-1}) відображає комплексні деформаційні коливання, характерні для індивідуальної структури латексного полімеру. Після 30 діб експозиції у водному розчині з оцтовою кислотою та NaCl відбулися суттєві зміни у спектрах. Інтенсивність смуг, що відповідають алканам та алкенам (~ 2900 та

$\sim 1600\text{ см}^{-1}$), зменшилась, що свідчить про процеси гідролізу та окиснення полімерного ланцюга. Пік $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) ослабився, що свідчить про вилугування пластифікаторів та інших добавок. Взаємодія з оцтовою кислотою призвела до утворення карбоксильних груп, що проявилось у вигляді нових смуг поглинання в діапазоні $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$) та $\sim 1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$). З'явилися додаткові смуги, які можуть бути інтерпретовані як сліди альдегідів і спиртів, що утворилися внаслідок розриву хімічних зв'язків. Суттєве збільшення інтенсивності та ширини смуги близько $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$) вказує на підвищення гідрофільності матеріалу, що узгоджується з хімічною модифікацією поверхні під дією кислотного середовища.

ІЧ-спектри досліджуваних нітрилових рукавичок відповідають структурі нітрилового каучуку (рис. 3.10). У діапазоні $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ спостерігається широка смуга поглинання, що, ймовірно, відповідає валентним коливанням $\text{O}-\text{H}$ (табл. 3.8). Це свідчить про наявність водневих зв'язків у матеріалі. Для зразка до експозиції у модельному середовищі ця смуга є ширшою, що вказує на більш інтенсивне утворення водневих зв'язків порівняно зі зразком після експозиції. У діапазоні $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ реєструються слабкі або незначні сигнали, що свідчить про мінімальний внесок валентних коливань аліфатичних груп $\text{C}-\text{H}$. Це узгоджується з хімічною структурою нітрилових рукавичок, які містять меншу кількість насичених вуглеводневих ланцюгів. У діапазоні $2250\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ спостерігається чіткий пік, що відповідає валентним коливанням нітрильних груп ($\text{C}\equiv\text{N}$). Це підтверджує наявність функціональної групи $-\text{C}\equiv\text{N}$, яка є ключовим структурним фрагментом нітрилового каучуку. Смуги в діапазоні $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням $\text{C}=\text{O}$, що, ймовірно, зумовлено наявністю карбонільних груп у складі хімічних добавок або зшиваючих агентів, які застосовуються під час виробництва нітрилових рукавичок. Для зразка після експозиції у водному розчині інтенсивність цієї смуги є вищою, що може свідчити про більшу концентрацію таких груп. Ймовірно, після

контакту з розчином відбувається часткове руйнування базового полімеру, що сприяє вивільненню або виявленню функціональних добавок у більшій кількості.

Смути в діапазоні $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ пов'язані з ароматичними коливаннями $\text{C}=\text{C}$ або деформаційними коливаннями груп $-\text{CH}_3$, які можуть походити від стабілізаторів або пластифікаторів. Нижче 1400 см^{-1} реєструються комплексні смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням $\text{C}-\text{H}$, коливанням $\text{C}-\text{O}$ та іншим модам, характерним для складу нітрилового каучуку. Для зразка 1 ці смуги є більш інтенсивними, що вказує на відмінності у складі рукавичок до та після експозиції у водному розчині з кислим рН. Таким чином, вихідний зразок демонструє більш виражене поглинання у ділянках, що відповідають водневим зв'язкам і «відбитковій області» спектра, що може свідчити про більший вміст функціональних добавок або залишкових технологічних агентів. Зразок після витримки в модельному середовищі характеризується сильнішими смугами в карбонільній області, що потенційно вказує на відмінності у складі добавок після експозиції у водному розчині. Отже, після тривалої експозиції у модельному розчині відмічено зменшення інтенсивності смуги $-\text{C}\equiv\text{N}$ ($2240\text{--}2260\text{ см}^{-1}$), що свідчить про гідроліз або деструкцію нітрільних груп. Зміни в області $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ вказують на інкорпорацію молекул води чи оцтової кислоти у полімерну матрицю. Нові піки або зсуви в області «відбитків пальців» підтверджують структурні зміни в матеріалі, які можуть бути пов'язані з утворенням нових функціональних груп і хімічними взаємодіями з кислотним середовищем.

Таблиця 3.8

Характеристики спектрів латексних рукавичок

Довжина хвилі (см^{-1})	Тип коливання	Група/характеристика
~ 3280	$\nu(\text{O}-\text{H})$	Гідроксильна група
~ 2960	$\nu(\text{C}-\text{H})$	Метильні/метиленові групи
$\sim 1660\text{--}1650$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Подвійні зв'язки в поліізопрені
$1450\text{--}1370$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	Характерні для CH_2 , CH_3
$\sim 840\text{--}760$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	Алкени (цис- або транс-конфігурація)

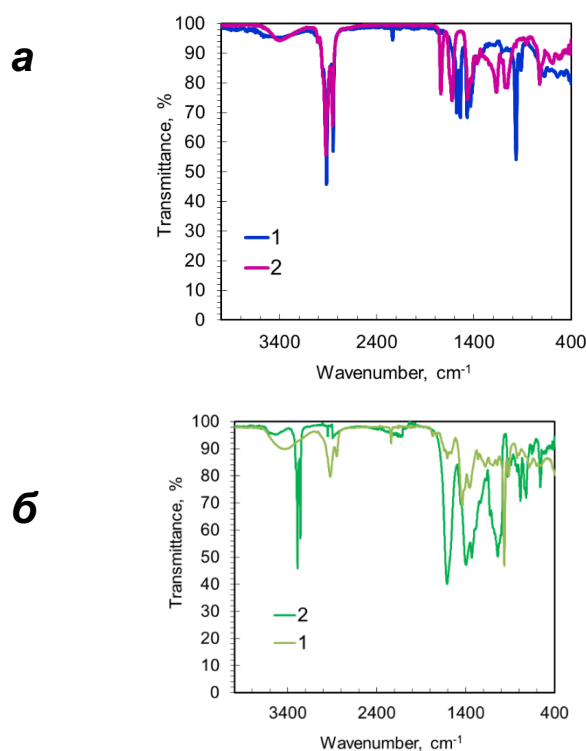


Рисунок 3.10 – ІЧ-спектри матеріалу з одноразових медичних рукавичок до (1) та після експозиції у модельному розчині через 30 днів (2): а – латекс; б – нітрил

Таблиця 3.9

Характеристики спектрів латексних рукавичок

Довжина хвилі (см ⁻¹)	Тип коливання	Група/характеристика
~3040–2850	$\nu(\text{C-H})$	Алкільні групи
~2230–2250	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	Нітрильна група
~1600–1640	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Фрагменти стиролу або бутадієну
~1450–1380	$\delta(\text{C-H})$	Алкільні групи
~700–900	$\delta(\text{C-H})$	Ароматичні кільця

Розподіл наночастинок пластику в об'ємі та за інтенсивністю, що вивільнялися у водне середовище після тривалої експозиції рукавичок, досліджували методом динамічного розсіювання світла (DLS) (рис. 3.11). На першому етапі аналіз виконували в режимі розподілу за інтенсивністю, що дало можливість ідентифікувати переважно великі частинки або їхні агломерати. Додатково використано режим розподілу за об'ємом, який

забезпечив більш репрезентативну оцінку внеску частинок різних розмірів у загальний склад дисперсної системи.

У розподілі за інтенсивністю для латексних зразків домінують великі частинки (~2627 нм), що є очікуваним результатом, оскільки об'єкти більшого розміру значно ефективніше розсіюють світло. Зафіксовано три основні піки, зокрема пік 1 ідентифікується при 2627 нм (57,7 % інтенсивності), відповідає великим частинкам з високою здатністю до розсіювання. Пік 2 – 487 нм (21,7 % інтенсивності), що свідчить про присутність частинок середнього розміру. Пік 3 ідентифікується при 4901 нм (21,3 % інтенсивності), характерний для наночастинок меншого діаметра. У розподілі за об'ємом виділено два основні піки: з частинками розміром 538,7 нм (1,2 % за об'ємом) – недомінуюча фракція найменших частинок, та фракція з частинками ≈ 3813 нм (98,8 % за об'ємом) – значна фракція більших агрегатів, що присутня у вигляді частинок більшого розміру. Таким чином, результати DLS свідчать, що переважний внесок у загальний об'єм складають наночастинки діаметром близько 538,7 нм, тоді як великі частинки мають менший об'ємний внесок, але істотно впливають на інтенсивнісний розподіл. Отримані результати узгоджуються з даними наукової літератури, що підтверджує такий факт, що при деструкції одноразових полімерних виробів у водному середовищі формується широкий спектр мікро- та наночастинок, які можуть становити екологічний ризик у зв'язку зі своєю стабільністю та біодоступністю. Для зразка з нітрилу в розподілі за інтенсивністю домінує одна фракція з розміром 3077 нм і становить майже 100 відсотків за об'ємом. При аналізі за об'ємом також наявна одна фракція з розміром 3734 нм.

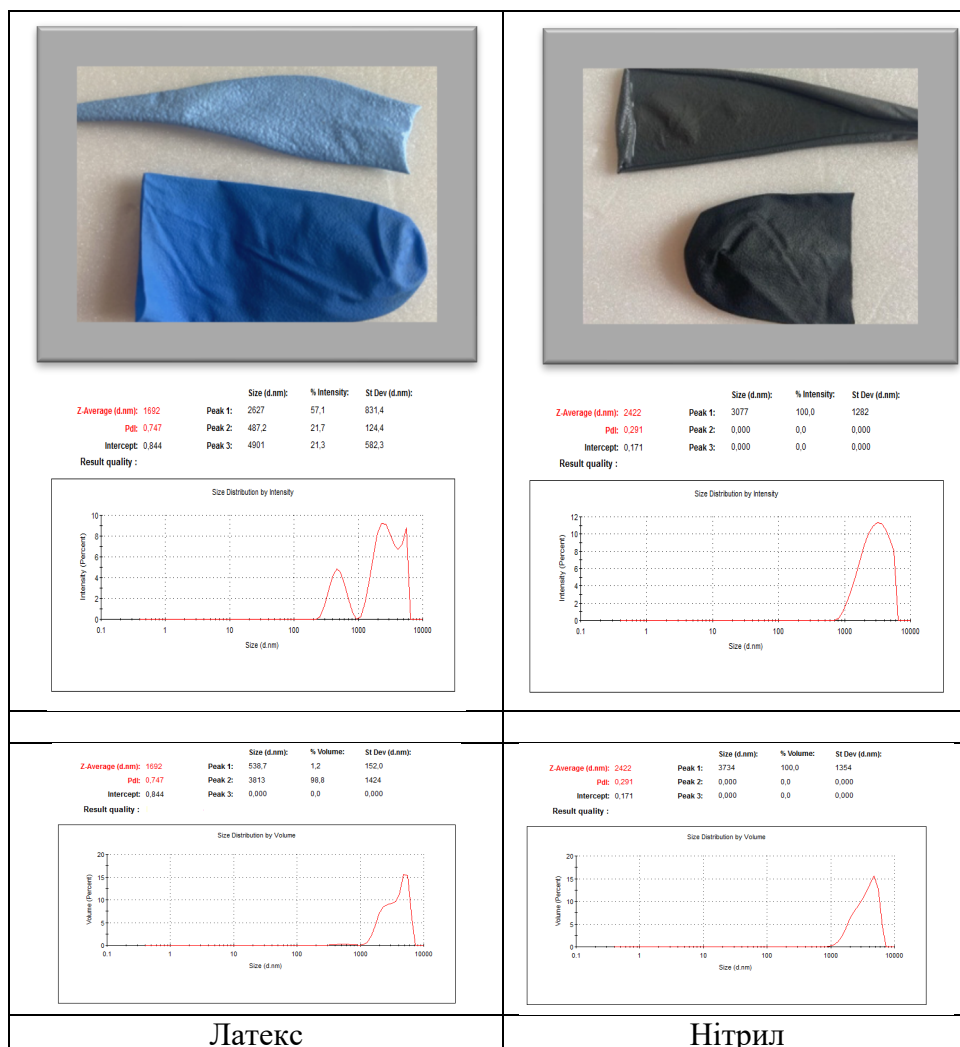


Рисунок 3.11 – Розподіл розмірів мікро- та наночастинок, що вивільняються з латексних і нітрилових рукавичок у модельне водне середовище, визначений методом динамічного розсіювання (DLS)

Висновки до Розділу 3

На основі комплексу теоретичних та експериментальних досліджень установлено наступне.

1. Проведена оцінка одноразових полімерних виробів за критеріями AGREEMIP продемонструвала суттєві відмінності в їхньому екологічному профілі залежно від хімічного складу, технології виробництва та кінцевої екологічної поведінки. Найнижчі оцінки «зеленості» отримали вироби, що поєднують високу хімічну стійкість з низькою здатністю до біодеградації та значним вмістом небезпечних добавок. Екологічний профіль одноразових полімерних виробів за критеріями AGREEMIP демонструє зростання рівня

«зеленості» в такому порядку: контейнери для їжі < одноразові пластикові ємності < склянки й тарілки < соломинки для напоїв та палички для перемішування < пластикові пакети. Ранжування серед одноразових медичних рукавичок за зростанням екологічної безпеки має такий вигляд: латекс < неопрен < вініл акрил/нітрил. Встановлено необхідність подальших досліджень процесів вивільнення мікро- та нанопластику з полімерних виробів, а також розроблення підходів до термохімічного перероблення полімерних відходів (зокрема піролізу та каталізного крекінгу), які можуть сприяти ефективному замиканню матеріального циклу та зменшенню екологічного навантаження.

2. Проведено оцінку процесу вивільнення мікро- та нанопластикових частинок з полімерних виробів на прикладі дитячої пляшечки з поліпропілену (PP). У результаті механічного впливу встановлено утворення ламелярних і фрагментованих частинок з вираженими дефектами поверхні, а саме тріщинами, порами та нерівностями. Це свідчить про недостатню механічну стійкість PP та його схильність до генерації великої кількості мікропластикових частинок різних розмірів за умов абразивного навантаження. Натомість PC формує частинки більш однорідної, округлої форми з гладкою поверхнею та меншою кількістю ламелярних фрагментів. Такі характеристики вказують на вищу механічну міцність PC та його стійкість до механічних пошкоджень, що обмежує фрагментацію та сприяє утворенню мікропластику з передбачуваними геометричними характеристиками.

3. Для PP спостерігається широкий розподіл розмірів частинок: дрібна фракція (~392 нм) становить ~0,5 % об'єму, тоді як великі агрегати (~3777 нм) домінують і становлять – 99,5 %. Гідродинамічний діаметр (Z-Average) становить 1753 нм, PDI = 0,537, що підтверджує наявність значної кількості агрегованих частинок і широку полідисперсність. Для PC домінуюча фракція частинок (~969 нм) складає 96,4 % об'єму, дрібні частинки (~108 нм) – 3,6 %. Z-Average = 1619 нм, PDI = 0,734. Розподіл розмірів більш вузький, що

свідчить про однорідність частинок і стійкість матеріалу до механічного руйнування. РР деградує інтенсивніше, утворюючи велику кількість різнорозмірних частинок та агломератів. РС формує більш компактний та однорідний мікропластик, з меншою кількістю фрагментованих частинок.

4. Одноразові латексні та нітрилові рукавички зазнають суттєвих морфологічних і фізико-хімічних змін при експонуванні у водному середовищі з кислим рН. Дослідження за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM) показали формування мікротріщин, ерозійних ділянок і шорсткування поверхні, що свідчить про деструктивні процеси полімерної матриці.

5. ІЧ-спектроскопія підтвердила зміну хімічного складу матеріалів. Для латексу спостерігалось зменшення інтенсивності піків, пов'язаних з аліфатичними С–Н та С=C-зв'язками (~ 2960 та 1650 см^{-1}), ослаблення карбонільних смуг ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) і посилення поглинання в області 3400 см^{-1} , що вказує на утворення нових функціональних груп (–ОН, –СООН) у результаті гідролізу та окиснення. Для нітрилових рукавичок виявлено зменшення інтенсивності характерного піку $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\sim 2230\text{ см}^{-1}$) після експозиції та посилення карбонільних смуг ($\sim 1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), що свідчить про деградацію нітрильного полімеру та виділення добавок.

6. Метод динамічного розсіювання світла довів факт вивільнення як мікро-, так і наночастинок у водне середовище після тривалої експозиції. Встановлено, що для латексу характерний багатопіковий розподіл за інтенсивністю з домінуванням частинок $\sim 2627\text{ нм}$ (57,1 %), а також наявністю фракцій $\sim 487\text{ нм}$ (21,7 %) та $\sim 4901\text{ нм}$ (21,3 %), при загальному Z-Average = 1692 нм і високому PDI 0,747, що вказує на значну полідисперсність і формування агломератів. За об'ємним розподілом для латексу переважають частинки розміром $\sim 3813\text{ нм}$ (98,8 %). Нітрилові рукавички демонструють простішу структуру розподілу: за інтенсивністю переважають частинки $\sim 3077\text{ нм}$ (100 %), без додаткових фракцій, а за об'ємом – $\sim 3734\text{ нм}$ (100 %), при значно нижчому PDI 0,291 та Z-Average = 2422 нм , що свідчить про вищу

однорідність частинок і кращу стабільність полімерної структури. Встановлено, що латекс деградує інтенсивніше, утворюючи більш різнорозмірні частинки, тоді як нітрил вивільняє пластик переважно у вигляді великих, більш стабільних частинок.

7. Латексні рукавички продемонстрували швидшу деструкцію з формуванням більшої кількості мікротріщин і вивільненням дрібних частинок у короткостроковій перспективі. Нітрилові рукавички характеризуються більшою хімічною стійкістю, що уповільнює процес їх руйнування, проте зумовлює потенційно більшу довготривалу екологічну небезпеку через накопичення у середовищі.

Публікації за Розділом 3

1. Pavlovskiy, D., Vorobyova, V. A Comprehensive Overview of Chemical Additives in Single-Use Polymeric Products: Functionality, Environmental Impact and the Analytical Greenness Assessment. *Water Air Soil Pollut* 236, 186 (2025). <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07826-1>. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2025). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
2. D. Pavlovskiy, V. Vorobyova. Degradation behavior and microplastic release from disposable gloves in a model environmental system. *Euro-Mediterranean, Journal for Environmental Integration*. 11(2). DOI: 10.1007/s41207-025-01061-0. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2025). *Особистий внесок – проведення експериментальних і теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
4. Pavlovskiy, D., Vorobyova, V. Assessing the environmental impact of disposable polymer gloves: AGREEMIP criteria evaluations. *Clean Techn*

Environ Policy 28, 80 (2026). <https://doi.org/10.1007/s10098-026-03415-w>
Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2079-6412). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q1 (2026). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*

Статті в наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. D. O. Pavlovskyi, I. O. Shkilniuk, V. I. Vorobyova. Comparative assessment of micro- and nanoplastic release from polypropylene and polycarbonate bottles under simulated use conditions. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2025, 33(4), 1079-1091. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i4.336936>. *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*
2. Павловський Д. О., Левандовський І. А. Оцінка структурної стабільності виробів з поліпропілену і полікарбонату під дією водного середовища. *Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2025. Т. 36 (75), № 4. С. 227–232. DOI: <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/29>. *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*

РОЗДІЛ 4

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Фізико-хімічний аналіз каталізаторів на основі алюмосилікатів: структура, кристалічність та адсорбційні властивості

Характеристика каталізатора. Рентгенівські дифрактограми каталізаторів NiHY, CoHY та NiCoHY, представлені на рис. 4.1, вказують на слабкий ступінь кристалічності, що підтверджує наявність аморфної фази у всіх зразках. Усі дифрактограми подібні одна до одної, що вказує на

відсутність впливу модифікатора на їхні структурні характеристики та підкреслює визначальну роль синтетичного алюмосилікату у формуванні структурно-фазової морфології зразків на основі CaY. Рентгенівські дифрактограми Zeo-0 (природний цеоліт) і Zeo-1 (активованій кислотою цеоліт) вказують на чітко визначену кристалічну структуру цеоліту та, при порівнянні, показують незначні відмінності в інтенсивності піків, що свідчить про мінімальні структурно-композиційні зміни внаслідок активації кислотою (рис. 4.1, табл. 4.1).

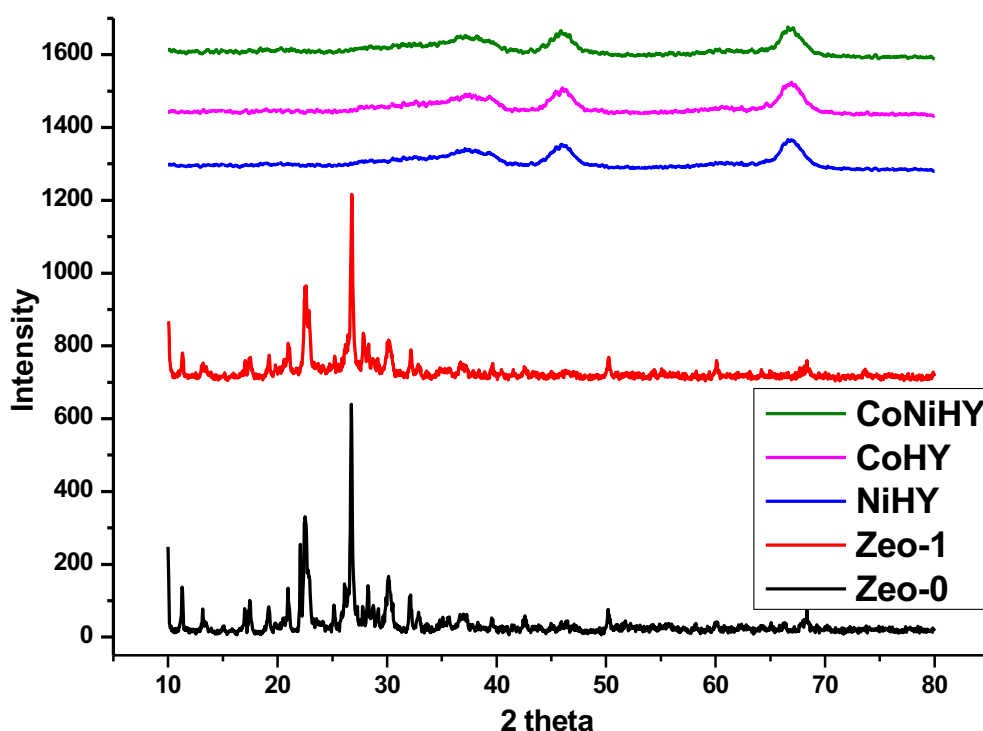


Рисунок 4.1 – Рентгенівські дифрактограми зразків CoNY, NiCoNY та NiNY, а також зразків Zeo-0 та Zeo-1

Оцінка структурно-адсорбційних властивостей зразків каталізаторів методом BET (табл. 4.1) вказує на зменшення питомої площі поверхні кобальт-нікелевого каталізатора на основі алюмосилікату типу CaY, зокрема CoNiHY ($213,5 \text{ м}^2/\text{г}$), порівняно з каталізаторами NiHY та CoHY ($366,8 \text{ м}^2/\text{г}$ та $340,7 \text{ м}^2/\text{г}$ відповідно), що потребує подальшого дослідження.

Структурно-адсорбційні властивості зразків каталізаторів

Назва каталізатора	Діаметр пор, нм	Об'єм пор, см³/г	Питома площа поверхні, м²/г
NiHY	2,2	0,1	366,8
CoHY	2,3	0,1	340,7
CoNiHY	2,2	0,05	213,5
Zeo-0	3,1	0,004	12,1
Zeo-1	2,3	0,02	38,9

Питома площа поверхні природного цеоліту Zeo-0 є відносно низькою та становить 12,1 м²/г, але після кислотної активації азотною кислотою питома площа поверхні збільшилася більш ніж утричі, а об'єм пор – у п'ять разів. Водночас кислотна активація природного цеоліту та модифікація алюмосилікату NaY суттєво не вплинули на діаметр пор отриманих зразків.

4.2 Оцінка ефективності нових каталізаторів для низькотемпературної деполімеризації полімерних матеріалів

Результати аналізу продуктів, отриманих у результаті каталітичного розкладу полістиролу за зниженого тиску, представлені в таблиці 4.2. Варто зазначити, що в цьому дослідженні цільовими продуктами каталітичного розкладу полістиролу були стирол, α -метилстирол та етилбензол. Тому аналіз даних, представлених у таблицях 4.3 та 4.4, був проведений з урахуванням цих міркувань. З даних, представлених у таблиці 4.2, видно, що використання каталізатора NiHY призводить до отримання цільових продуктів, таких як стирол та етилбензол, із загальним відсотком 52,05 % у продуктах реакції.

**Результати продуктів, отримані в результаті каталітичного розкладу
полістиролу за зниженого тиску**

Назва каталізатора	T _{max} , °C	Вихід рідкої фракції, %	Продукти реакції	
			Назва продукту	Вихід, %
NiHY	178	55,08	стирол	46,9
			етилбензол	5,15
			1,3-дифенілбут-2-ен	5,92
			2,4,6-трифенілгекс-1-ен	11,12
			інші	30,88
CoHY	160	45,26	стирол	29,6
			1,3-дифенілпропан	13,79
			α-метилстирол	8,14
			інші	48,49
CoNiHY	200	52,2	стирол	51,9
			1,3-дифенілпропан	5,32
			α-метилстирол	14,37
			інші	6,00
Zeo-0	182	61,38	стирол	22,37
			1,3-дифеніл-бут-2-ен	38,0
			2,4,6-трифеніл-гекс-1-ен	4,87
			α-метилстирол	15,59
			інші	5,67
Zeo-1	175	52,33	стирол	35,87
			1,3-дифеніл-бут-2-ен	39,6
			2,4,6-трифеніл-гекс-1-ен	2,94
			α-метилстирол	9,19
			інші	32,45
				15,82

Використання кобальтвмісних каталізаторів, зокрема CoHY та CoNiHY, дозволяє отримувати цільові продукти, такі як стирол та метилстирол, що можна пояснити наявністю кобальту в цих каталізаторах. Загальний відсоток цільових продуктів становить 37,74 % та 57,9 % для каталізаторів CoHY та CoNiHY відповідно. Отже, можна зробити висновок, що присутність кобальту

призводить до утворення цінного продукту α -метилстиролу, тоді як нікель сприяє збільшенню виходу цільових продуктів. Виходячи з отриманих даних, можна припустити, що, змінюючи вміст нікелю та кобальту в каталізаторі та умови каталітичного розкладу полістиролу, можна контролювати вихід цінних продуктів, зокрема α -метилстиролу, який є прекурсором для виробництва кумолу. Цікавими виявилися результати каталітичної деградації полістиролу з використанням каталізаторів на основі природного цеоліту українського походження та його активованої форми (Zeo-0 та Zeo-1 відповідно). Використання природного цеоліту Zeo-0 призвело до найвищого виходу рідкої фракції серед досліджуваних каталізаторів, а саме 61,38 %, що підтверджує здатність природних цеолітів створювати умови для розриву зв'язків C-C [175]. Крім того, цей каталізатор майже такий же ефективний, як і зразок CoNiHY, з точки зору виходу α -метилстиролу. Простий і недорогий етап кислотної активації природного цеоліту (Zeo-1) дозволив отримати найвищий вихід α -метилстиролу, а саме 32,45 %. Загальний відсоток цільових продуктів для цього каталізатора також був найвищим – 72,05 %. Крім того, масова частка ароматичних димерів, тримерів та неідентифікованих органічних продуктів зменшилася в присутності Zeo-1, що свідчить про зсув селективності в бік цільових продуктів. Аналіз виходу рідкої фази, який є цінним у цьому процесі, показує подібні рівні в усіх випадках, коливаючись від 45,26 % до 61,38 %.

Результати продуктів, отриманих в результаті каталітичного розкладу полістиролу в атмосфері водню (суміш H_2 з N_2 1:1).

Результати продуктів, отриманих в результаті каталітичного розкладу PS в атмосфері водню (суміш H_2 - N_2 1:1), наведено в таблиці 4.3. З представлених даних можна спостерігати, що в продуктах розкладу в атмосфері водню, у присутності каталізаторів CoHY, CoNiHY та Zeo-1, етилбензол з'являється разом зі стиरोлом та α -метилстиролом. Навпаки, стириол та α -метилстирол присутні в продуктах, коли використовуються NiHY та Zeo-0. Слід зазначити, що вихід стиролу не зменшується, а навпаки,

збільшується для всіх каталізаторів, окрім NiHY та CoNiHY, що може свідчити про механізм розриву зв'язків C-C у кислотних центрах і потребує подальшого дослідження. Водночас вихід цінних продуктів у водневій атмосфері значно зростає, коливаючись від 47,51 % до 78,1 %, що пов'язано з потенціалом для процесів гідрування.

Таблиця 4.3

Результати продуктів, отриманих в результаті каталітичного розкладу полістиролу в атмосфері водню (суміш H₂ та N₂ 1:1)

Назва каталізатора	T _{max} , °C	Вихід рідкої фракції, %	Продукти реакції	
			Назва продукту	Вихід, %
NiHY	180	56,5	стирол	41,14
			1,3-дифенілпропан	10,89
			димер стиrolу	7,57
			тример стиrolу	12,71
			α-метилстирол	7,32
			інше	20,37
CoHY	173	44,46	стирол	52,8
			димер стиrolу	3,23
			тример стиrolу	2,28
			α-метилстирол	10,1
			етилбензол	12,12
			інше	19,47
CoNiHY	169	52,2	стирол	44,97
			димер стиrolу	3,28
			тример стиrolу	0,98
			α-метилстирол	11,02
			етилбензол	22,11
			інше	17,64
Zeo-0	176	45,34	1,3-дифенілпропан	39,95
			димер стиrolу	11,88
			тример стиrolу	4,49
			α-метилстирол	4,38
			інше	7,56
				31,74
Zeo-1	175	37,11	стирол	49,16
			димер стиrolу	9,36
			тример стиrolу	9,2
			α-метилстирол	6,65
			етилбензол	5,15
			інше	20,48

Аналіз виходу рідкої фази у водневій атмосфері показує, що він коливається від 37,11 % до 56,5 %, що нижче, ніж у режимі зниженого тиску. Однак якість цінних продуктів у рідкій фазі вища з точки зору вмісту цільового продукту. Ці спостереження вказують на позитивний вплив як водневої атмосфери, так і режиму зниженого тиску на каталітичну деградацію полістиролу, що свідчить про те, що поєднання цих двох факторів може підвищити її ефективність. Отже, можна зробити висновок, що у водневій атмосфері вихід цінних компонентів зростає, тоді як вихід рідкої фази зменшується, причому кобальт проявляє більшу каталітичну здатність до гідрування подвійного зв'язку $C=C$, що узгоджується з науковими даними. Слід зазначити, що температура каталітичної деградації полістиролу у присутності досліджуваних каталізаторів стабільно знаходиться в діапазоні від 169 °C до 200 °C. Це підтверджує життєздатність низькотемпературної каталітичного перероблення полістиролу з використанням цих каталізаторів.

Аналіз ефективності модифікованих алюмосилікатних каталізаторів у процесі утилізації полістиролу (ZSM-5, USY, NiHY)

Було проаналізовано каталітичний крекінг PS у присутності каталізаторів на основі цеолітів ZSM-5 та USY, а також каталізаторів, модифікованих нікелем ZSM-5 та HY. Результати каталітичного крекінгу наведено в таблиці 4.4. Продукти крекінгу були проаналізовані за допомогою ІЧ-спектроскопії (рис. 4.2, 4.3) та ГХ-МС. З таблиці 4.4 видно, що використання каталізатора ZSM-5 у каталітичному крекінгу призводить до утворення наступних продуктів у рідкій фазі: стирол, етилбензол та метилстирол. Модифікація каталізатора нікелем зменшує вихід стиролу, де, окрім стиролу, утворюються димери та тримери. Аналогічний результат було отримано при використанні каталізатора USY, але зі значно меншим виходом рідкої фази і, відповідно, стиролу та його димерів і тримерів. Використання нікель-активованого та нікель-модифікованого каталізатора CaY дозволяє отримати максимальний вихід стиролу, але з наявністю інших побічних

продуктів (етилбензол, метилстирол, кумол). Аналіз отриманих рідкофазних компонентів демонструє наступне. Стирол, що утворюється в процесі каталітичного крекінгу, є перспективною вторинною сировиною для виробництва полістиролу. Метилстирол, що утворюється разом зі стиолом, не потребує його відділення, оскільки використовується у виробництві полістиролу для підвищення його термостійкості. Етилбензол є важливим інтермедіатом у нафтохімічному синтезі, міститься в нафті, а також може бути ключовим продуктом каталітичного крекінгу полістиролу, для виробництва якого необхідно розробити селективні та ефективні каталізатори. Аналогічно, кумол є сировиною для виробництва ацетону та фенолу, а також добавкою для підвищення октанового числа бензину. Тому ми також можемо розглянути його виробництво з полістиролу, для чого необхідно отримати селективні каталізатори. Димери та тримери стирулу не мають практичного застосування та є небажаними продуктами.

Таблиця 4.4

Умови та результати каталітичного крекінгу полістиролу

Каталізатор	T, °C	ПС/кат	Вихід рідкої фракції, т, г	Вихід рідкої фракції, %	Вихід стирулу, %	Інші продукти реакції, продукт	%
ZSM-5	165	5	16,8	67,2	42	етилбензол метилстирол інші	11,3 21,89 24,81
USY	205	5	7,5	15	1,26	димер стирулу тример стирулу інші	10,43 5,92 82,39
NiHY	175	5	35,15	70,3	47,37	етилбензол метилстирол кумол інші	17,54 25,37 6,84 2,88
Ni-ZSM-5	165	5	19,25	38,5	5,97	димер стирулу тример стирулу інші	32,57 37,28 24,18

Примітка: ПС/кат – відношення маси полістиролу до маси каталізатора.

Результати ІЧ-спектрального аналізу дозволили ідентифікувати хімічний склад продуктів крекінгу та дослідити поверхню використаних каталізаторів. Аналіз рідкої фракції продуктів крекінгу свідчить про наявність ароматичних сполук і вінілових груп. У спектрах рідких продуктів (зокрема для Ni-ZSM-5 та NiHY) спостерігається інтенсивна смуга поглинання в інтервалі $1700\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, що відповідає вініловій групі та ароматичним вуглеводням. Наявність монозаміщеного бензолу підтверджується коливаннями в діапазоні $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$. На ІЧ-спектроскопії наявні аліфатичні групи. Зокрема, виявлено інтенсивні смуги поглинання метильних та етильних груп у спектральній області $990\text{--}540\text{ см}^{-1}$.

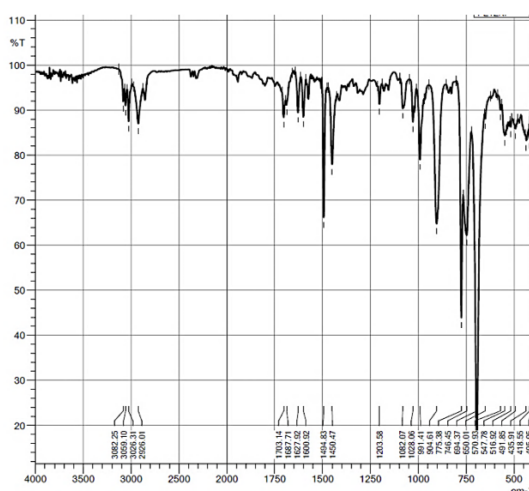


Рисунок 4.2 – ІЧ-спектри рідкої фракції крекінгу з каталізатором Ni-ZSM-5, отриманої за температури $165\text{ }^{\circ}\text{C}$

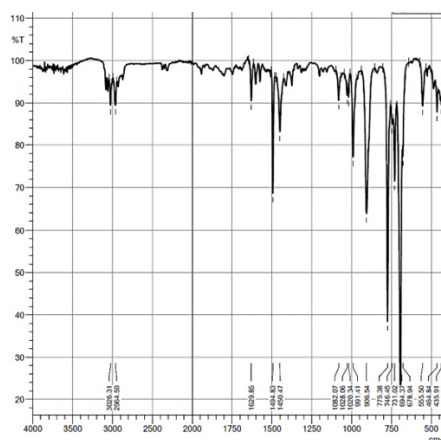


Рисунок 4.3 – ІЧ-спектри рідкої фракції крекінгу з NiHY каталізатором, отримані за температури $175\text{ }^{\circ}\text{C}$

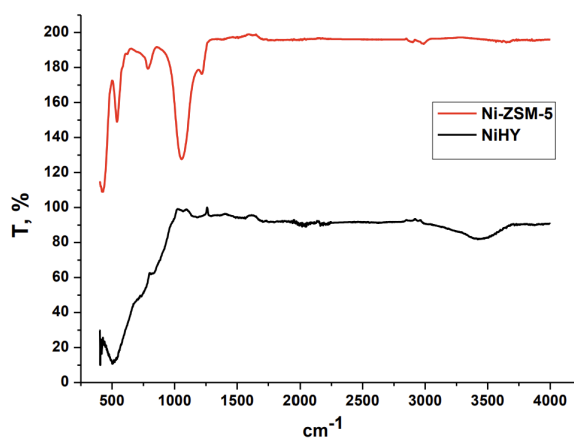


Рисунок 4.4 – ІЧ-спектри зразків каталізаторів NiHY та Ni-ZSM-5

Наявність цих сполук у зразках підтверджується коливаннями в діапазоні $3080\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$ та наявністю олефінів і алканів. Встановлено, що ІЧ-спектри рідких фракцій, отриманих з використанням каталізаторів Ni-ZSM-5 (при $165\text{ }^{\circ}\text{C}$) та NiHY (при $175\text{ }^{\circ}\text{C}$), майже повністю збігаються за своїми основними характеристиками (рис. 4.4). Так, для каталізатору Ni-ZSM-5 його спектральні характеристики майже ідентичні показникам модельного зразка (природного кремнезему), з найбільш інтенсивними вібраціями в області $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. Каталізатор NiHY відрізняється наявністю інтенсивних смуг поглинання в діапазонах $900\text{--}500$ та $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Загалом, дані ІЧ-спектроскопії у поєднанні з хромато-мас-спектрометрією підтвердили утворення широкого спектра вуглеводнів, включаючи стирол, етилбензол, метилстирол і кумол.

На основі експериментальних даних, отриманих при вивченні каталітичної деградації полістиролу за різних умов і під впливом різних каталізаторів, було запропоновано кілька схем утворення основних продуктів.

Як відомо, вивчення механізмів термічної та каталітичної деградації полістиролу вже давно є предметом активних досліджень [173]. Останнім часом найчастіше використовуються квантово-хімічні методи, які дозволяють детальніше вивчити послідовність деградації вуглецевого ланцюга полістиролу, структуру та стабільність проміжних продуктів, а також пояснити умови утворення конкретних продуктів реакції [174]. Однак якість

цих досліджень може відрізнятися, і до деяких із цих висновків слід ставитися з великою обережністю.

Оцінюючи конкретний механізм руйнування, необхідно враховувати стереорегулярну структуру обраного полімеру, умови руйнування, насамперед температуру, та природу каталізатора [175].

Тип стереорегулярної структури полістиролу (ізотактична, синдіотактична та атактична) суттєво впливає на значення енергії зв'язку C-C у молекулі полістиролу [176]. Оскільки тип структури полістиролу не визначено, можна припустити, що він має найбільш неупорядковану, саме атактичну будову.

Другим важливим фактором, який визначає вибір механізму, є температура реакції та/або наявність каталізатора. За високотемпературних умов процесу (температури вище 350–400 °C) можна припустити гомолітичні процеси розриву зв'язків C-C та C-H, що призводять до утворення вільних радикалів. Тоді природними є утворення вільних радикалів, їх β -розрив, перенесення водню, диспропорціонування та процеси вільнорадикального приєднання [177]. За м'якших умов, у присутності гетерогенних кислотних каталізаторів, можна припустити механізм гетеролітичного розриву зв'язків C-H та C-C, який супроводжується утворенням карбонієвих, а потім карбенієвих іонів з подальшими процесами ізомеризації та перегрупування [175].

Враховуючи наші умови реакції каталітичної деградації полістиролу, логічно припустити, що процес протікає гетеролітичним шляхом. Як відомо, процеси каталітичних перетворень вуглеводнів на поверхні кислотних каталізаторів починаються з розщеплення найбільш доступних зв'язків C-H. Це призводить до утворення спочатку іонів карбонію, а потім іонів карбенію (рис. 45).

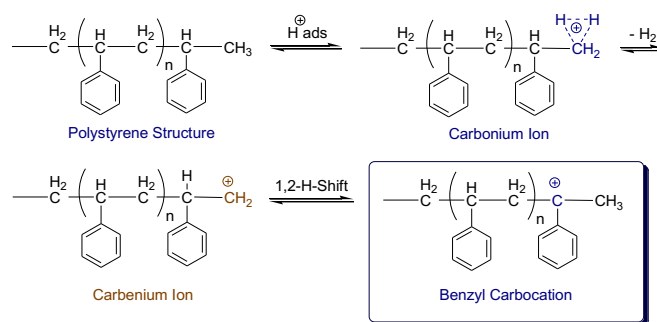


Рисунок 4.5 – Механізм утворення катіонів карбонію, карбенію та бензилу

Подальша поведінка цих іонів визначається будовою вуглецевого скелета, а також наявністю замісників, здатних стабілізувати катіон. Наявність ароматичних кілець ефективно стабілізує бензильні карбокатиони, які можуть легко утворюватися в результаті 1,2-гідридного зсуву (рис. 4.6). Це свідчить про те, що цей шлях може бути найкращим на першій стадії реакції.

Отримані бензильні карбокатиони потім здатні до розщеплення, стабілізуючись за β -розщепленням з утворенням нових карбокатионів з меншою молекулярною масою (рис. 4.6). Один з цих шляхів дозволяє отримати β -метилстирол.

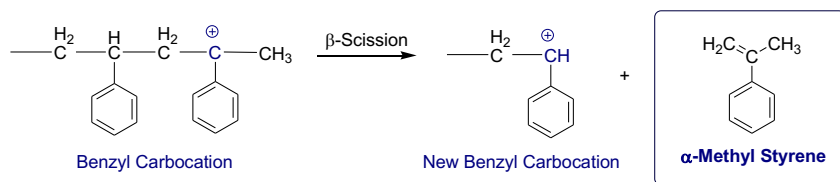


Рисунок 4.6 – Механізм утворення α -метилстиролу

Утворення стирулу можливе навіть на першому етапі формування первинного карбенію-іона. У цьому випадку замість очікуваного 1,2-гідридного зсуву спостерігається β -розрив первинного карбокатиона (рис. 4.7).

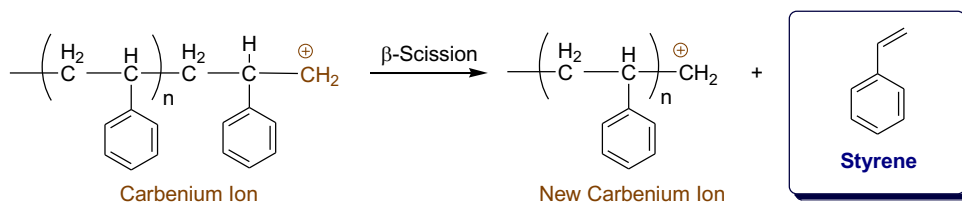


Рисунок 4.7 – Механізм утворення стирулу

Утворення, наприклад, 1,3-дифеніл-бут-2-ену та 2,4,6-трифеніл-гекс-1-ену є результатом подібних процесів β -розриву та послідовності 1,2-гідридних зсувів, що відбуваються з продуктами глибшої деполімеризації полістиролу. Крім того, утворення 1,3-дифеніл-бут-2-ену вказує на те, що початкова структура полістиролу є атактичною. Наявність насичених продуктів у реакційних сумішах вказує на перебіг реакції гідрування по подвійних зв'язках $C=C$, які виникають внаслідок процесів стабілізації карбокатионів. В експериментах, проведених в атмосфері водню, таких продуктів помітно більше. Цікавою особливістю є перебіг реакції гідрування під час каталітичного розкладу полістиролу за зниженого тиску в присутності каталізатора NiH_2 . У цьому випадку кількість етилбензолу може сягати 5 %. Це може бути непрямым підтвердженням механізму, що включає утворення іонів карбонію, а також каталітичної активності NiH_2 в реакціях гідрування. У всіх інших випадках утворення насичених продуктів каталітичного розкладу полістиролу не спостерігається.

Висновки до Розділу 4

1. Досліджено низькотемпературну деградацію полістиролу з використанням каталізаторів на основі синтетичних алюмосилікатів типу NaY (NiH_2 , CoH_2 , $CoNiH_2$) та природного цеоліту із Сокирницького родовища (Україна) з активацією кислотою та без неї (Zeo-0, Zeo-1) за двох умов: зниженого тиску та водневої атмосфери. Каталізатори були охарактеризовані за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу та методів низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, а продукти каталітичної деградації були ідентифіковані за допомогою спектроскопії ЯМР 1H та методів газової хроматографії/мас-спектрометрії (ГХ/МС).

2. Встановлено, що основними продуктами каталітичної деградації є стирол, етилбензол, α -метилстирол, 1,3-дифенілбут-2-ен, 1,3-дифенілпропан та 2,4,6-трифенілгекс-1-ен, причому цільовими продуктами були перші три сполуки з переліку. Температура каталітичного розкладу коливалася від

169 °C для CoNiHY в атмосфері водню до 200 °C для CoNiHY за зниженого тиску. Аналіз рідкофазних складів показав, що природні цеоліти майже такі ж ефективні, як і синтетичні цеоліти: найвищий вихід α -метилстиролу, а саме 32,45 %, за зниженого тиску спостерігався для активованого кислотою природного цеоліту (Zeo-1), з найвищим загальним відсотком цільових продуктів 72,05 %. Аналіз рідкофазного виходу для Zeo-1 в атмосфері водню також вказав на високу каталітичну активність, поступаючись за ефективністю лише каталізатору CoHY.

3. Зафіксовано позитивний вплив як водню, так і режиму зниженого тиску на каталітичний розклад полістиролу, що свідчить про те, що поєднання цих двох факторів може підвищити ефективність каталітичного перетворення полістиролу.

4. Визначено кількісний та якісний склад продуктів розкладу, де при використанні каталізатора NiHY досягнуто максимального виходу рідкої фракції (70,3 %) та стирулу (47,37 %). Отримані рідкі продукти, що, крім стирулу, містять етилбензол, метилстирол і кумол, є цінною вторинною сировиною для хімічної промисловості, що підтверджує перспективність даного методу для реалізації принципів циркулярної економіки та екологічно безпечної утилізації пластикових відходів.

5. Було запропоновано механізм утворення цінних компонентів у каталітичному крекінгу полістиролу, що вказує на високу каталітичну активність перехідних металів (Co, Ni) як агентів гідрування та потенціал природних цеолітів. Це може бути предметом подальших досліджень, спрямованих на розроблення ефективних та економічно вигідних каталізаторів для деградації полістиролу та, можливо, інших видів пластмас.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в наступних публікаціях:

1. Павловський Д. О., Сакара М. В., Іваненко В. А., Янушевська О. І., Куриленко В. С., Левандовський І. А., Гайдай О. В., Кушко А. О., Донцова Т. А. Дослідження ефективності низькотемпературного

каталітичного розкладу полістиролу з використанням каталізаторів на основі алюмосилікатів. *Наука та інновації*. 2026. Т. 22, № 1. С. 83–93. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine22.01.083>. Журнал цитується в наукометричній базі Scopus. (ISSN 1815-2066 (print), ISSN 2413-497X (online)). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля **Q3** (2026). *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*

Статті в наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. **Pavlovskyi, D.O.**, Krymets, H.V., Yanushevskaya, O.I., Levandovskyi, I.A., Dontsova, T.A. Perspectives of low-temperature atmospheric pressure catalytic decomposition of polystyrene. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(2), P. 276–283. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.286999>. *Особистий внесок – проведення теоретичних досліджень, написання статті, редагування статті.*

ВИСНОВКИ

1. Проведено оцінку одноразових полімерних виробів за критеріями AGREEMIP, що дозволило кількісно визначити їх екологічний профіль з урахуванням хімічного складу, технології виробництва, термостійкості, біодеградаційних властивостей та наявності потенційно небезпечних добавок. Результати демонструють суттєві відмінності між полімерними виробами: матеріали з високою хімічною стійкістю та низькою здатністю до біодеградації характеризуються найнижчими показниками «зеленості». Ранжування виробів показало зростання екологічної безпеки в наступному порядку: контейнери для їжі < одноразові пластикові ємності < склянки й тарілки < соломинки для напоїв та палички для перемішування < пластикові пакети. Для медичних рукавичок встановлено зростання екологічної безпеки в порядку: латекс < неопрен < вініл/акрил/нітрил.

2. Дослідження процесів механічного руйнування багаторазових виробів з полімерів продемонструвало, що вироби з поліпропілену (PP) утворюють широкий спектр частинок різних розмірів із численними агломератами, що підтверджує його низьку механічну стійкість і схильність до вивільнення мікропластику. Натомість внаслідок деструкції полікарбонату (PC) утворюються частинки більш однорідної та округлої форми з гладкою поверхнею; це свідчить про високу механічну міцність і стабільність структури, що обмежує його фрагментацію та забезпечує утворення мікропластику з передбачуваними геометричними характеристиками. Розподіл частинок за розміром підтверджує ці висновки: для PP інтенсивно-зважене середнє гідродинамічне значення (Z-Average) = 1753 нм, індекс полідисперсності (PDI) = 0,537, тоді як для ПК інтенсивно-зважене середнє гідродинамічне значення (Z-Average) = 1619 нм, індекс полідисперсності (PDI) = 0,734, що відображає широку полідисперсність PP і більш вузький розподіл PC.

3. Оцінено деградацію одноразових полімерних виробів – рукавичок. Експозиція одноразових латексних і нітрилових рукавичок у водних

середовищах із кислим рН спричинила суттєві морфологічні та фізико-хімічні зміни полімерної матриці. SEM-аналіз виявив утворення мікротріщин та ерозійних ділянок на поверхні. ІЧ-спектроскопія підтвердила хімічну зміну: для латексу спостерігалось зменшення інтенсивності піків аліфатичних C–H та C=C-зв'язків (~ 2960 і 1650 см^{-1}), ослаблення карбонільних смуг ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) і посилення поглинання в області 3400 см^{-1} , що вказує на утворення гідроксильних і карбоксильних груп. Для нітрилових рукавичок виявлено зменшення характерного піку $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\sim 2230\text{ см}^{-1}$) і посилення карбонільних смуг ($\sim 1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), що свідчить про деградацію полімеру та вивільнення стабілізаторів. Динамічне розсіювання світла підтвердило утворення мікро- та наночастинок із різною полідисперсністю: латекс демонструє багатопіковий розподіл з домінуванням частинок $\sim 2627\text{ нм}$, тоді як нітрил формує більш однорідні частинки ($\sim 3077\text{--}3734\text{ нм}$) з нижчим PDI.

4. Експериментально підтверджено можливість проведення каталітичної деструкції полістиролу за аномально низьких температур ($165\text{--}205\text{ }^{\circ}\text{C}$) порівняно з традиційним термічним крекінгом ($500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$), що дозволяє значно знизити енергоємність технології утилізації. Доведено, що кислотно-активованій природний цеоліт України (Сокирницьке родовище) забезпечує сумарний вихід цільових продуктів до $72,05\%$, що робить його дешевою та ефективною альтернативою дефіцитним синтетичним каталізаторам.

5. Селективність модифікованих систем. Установлено, що використання нікелю як модифікатора (NiHY) дозволяє досягти максимального виходу стирулу ($47,37\%$), тоді як введення кобальту (CoHY) посилює процеси гідрування, сприяючи отриманню етилбензолу та метилстиролу. Виявлено, що проведення реакції в атмосфері водню або під зниженим тиском підвищує частку цінних мономерів у рідкій фазі до 78% , створюючи наукове підґрунтя для отримання високоякісної вторинної сировини в межах циркулярної економіки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Державна служба статистики України. Статистичні дані щодо виробництва продукції переробної промисловості за видами економічної діяльності (КВЕД-2010: 22.21, 22.22, 22.23, 22.29) за 2021–2022 рр. Київ : Держстат України, 2023. Електронний ресурс. URL: <https://www.ukrstat.gov.ua/>
- [2] Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment (Single-Use Plastics Directive). *Official Journal of the European Union*, L 155, 12.06.2019, p. 1–19. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>
- [3] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Waste Framework Directive). *Official Journal of the European Union*, L 312, 22.11.2008, p. 3–30. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>
- [4] ДСТУ ISO/TS 22002-4:2019. Програми-передумови безпечності харчових продуктів. Частина 4. Виробництво пакування для харчових продуктів (ISO/TS 22002-4:2013, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=86037
- [5] Перелік регламентних технічних умов і будівельних норм, відповідність вимогам яких свідчить про відповідність вимогам Технічного регламенту будівельних виробів, будівель та споруд. Міністерство розвитку громад та територій України. URL: <https://www.minregion.gov.ua/>
- [6] ДСТУ EN 13432:2015. Пакування. Вимоги до пакування, придатного для відновлення шляхом компостування та біодеградації. Схема випробувань і критерії оцінювання для прийнятності пакування. Чинний від 01.07.2016. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2016. URL: <https://online.budstandart.com/>
- [7] Наказ від 28.12.2022 № 285 «Про пакетне прийняття європейських нормативних документів CEN/CENELEC. ДСТУ 4260:2003 Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги. Зміна № 1». ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>

- [8] ДСТУ EN 15343:2015. Пластмаси. Перероблення пластмасових відходів. Простежуваність та оцінювання відповідності перероблених пластмас та вмісту переробленої сировини. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [10] LITOLAN. Про нас. URL: <https://litolan.ua/ua/o-nas/>
- [11] Spetztekhnosnastka Ltd. Official company website. URL: <https://d-sto.com/>
- [12] PRO-Consulting. Паспорт ринку полімерів України. 2018 рік. Київ : Pro-Consulting, 2018. URL: <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/pasport-rynka-polimerov-ukrainy-2018-god>
- [13] Evolution of drinking straws and their environmental, economic and societal implications / P. Roy et al. Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 316. P. 128234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128234>
- [14] Multidimensional evaluation for environment impacts of plastic straws and alternatives based on life cycle assessment / X. Guo et al. Journal of Cleaner Production. 2023. P. 136716. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136716>
- [15] OECD. Global plastic waste set to almost triple by 2060. 03.06.2022. URL: <https://www.oecd.org/environment/global-plastic-waste-set-to-almost-triple-by-2060.htm>
- [16] ДСТУ 7576:2014. Полівінілхлорид суспензійний. Технічні умови. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [17] ДСТУ 4260:2003. Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2004. URL: <https://online.budstandart.com/>
- [18] ДСТУ EN 1186-3:2022. Матеріали та вироби, що контактують із харчовими продуктами. Пластмаси. Частина 3. Методи випробування загальної міграції у водні імітатори харчових продуктів повним зануренням (EN 1186-3). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [19] ДСТУ 7275:2012 «Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови» URL: <https://online.budstandart.com/>

- [20] ДСТУ ISO 1628-1:2006. Пластмаси. Визначення в'язкості розчинів полімерів. Частина 1. Загальні вимоги. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [21] ДСТУ ISO 22000:2019. Системи управління безпечністю харчових продуктів. Вимоги до будь-якої організації в харчовому ланцюзі (ISO 22000:2018, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [22] Assessment of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in commercially available drinking straws using targeted and suspect screening approaches / P. Boisacq et al. Food Additives & Contaminants: Part A. 2023. P. 1–12. URL: <https://doi.org/10.1080/19440049.2023.2240908>
- [23] ДСТУ EN 1900:2013. Матеріали і вироби, що контактують із харчовими продуктами. Неметалевий столовий посуд. Словник термінів (EN 1900:1998, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [24] ДСТУ EN 1186-1:2022. Матеріали та вироби, що контактують із продуктами харчування. Пластмаси. Частина 1. Посібник щодо вибору умов та методів випробувань для загальної міграції (EN 1186-1:2002, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [25] ДСТУ ISO 4589-2:2005. Пластмаси. Визначення поведінки при горінні за допомогою кисневого індексу. Частина 2. Лабораторний метод. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [26] ДСТУ 7275:2012. Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [27] ДСТУ EN 13130 (різні частини). Матеріали та вироби, що контактують із харчовими продуктами. Полімери. Методи випробувань міграції певних компонентів. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [28] ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПАКУВАННЯ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ. Обласна санітарно-епідеміологічна служба Черкаської області. URL:

http://www.oblises.ck.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=2750:p-olimerni-materialiv-dlia-pakuvannia-produktiv-kharchuvannia

[29] An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling / J. N. Hahladakis et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344. P. 179–199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>

[30] Additives of plastics: Entry into the environment and potential risks to human and ecological health / N. R. Maddela et al. *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 348. P. 119364. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119364>

[31] Strategies to Reduce the Environmental Lifetimes of Drinking Straws in the Coastal Ocean / B. D. James et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07391>

[32] Characterization, Hazard Identification, and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-based Food Contact Articles / H. Li et al. *Food and Chemical Toxicology*. 2024. P. 114808. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2024.114808>

[33] Ecotoxicity assessment of additives in commercial biodegradable plastic products: Implications for sustainability and environmental risk / M. Jang et al. *Science of The Total Environment*. 2024. P. 172903. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172903>

[34] The last straw: Characterization of per- and polyfluoroalkyl substances in commercially-available plant-based drinking straws / A. Timshina et al. *Chemosphere*. 2021. Vol. 277. P. 130238. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130238>

[35] ТОВ «Андрекс». Офіційний сайт підприємства (сертифікація та продукція). URL: <https://andrex.sumy.ua/>

[36] ERGOPACK (Sarantis Group). Official website. URL: <https://ergopack.sarantisgroup.com/>

[37] ТОВ «Система Оптимум». Офіційний сайт компанії. Київ, Україна. URL: <https://www.systopt.com.ua/article-pro-nas>

- [38] Statista. Distribution of Plastics Converter Demand in the European Union (EU-28) from 2016 to 2019, by Polymer Type. Available online: <https://www.statista.com/statistics/869574/polymer-plastics-converter-demand-european-union/> (accessed on 4 April 2021).
- [39] Statista. Production Volume of Polypropylene Resin Worldwide in 2018 and 2026. Available online: www.statista.com/statistics/1103529/global-polypropylene-production/ (accessed on 14 March 2021)
- [40] UHPLC-high-resolution mass spectrometry determination of bisphenol A and plastic additives released by polycarbonate tableware: influence of ageing and surface damage / C. Bignardi et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2015. Vol. 407, no. 26. P. 7917–7924. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8958-x>
- [41] Савчук О. О. Проблеми використання та утилізації пластикових відходів в Україні / О. О. Савчук, О. О. Бойко. *Право та інновації*. 2019. № 1 (25). С. 71–76.
- [42] Akoueson F., Paul-Pont I., Tallec K., Huvet A., DoyEN P., Dehaut A., Duflos G. Additives in polypropylene and polylactic acid food packaging: Chemical analysis and bioassays provide complementary tools for risk assessment // *Science of the Total Environment*. 2023. Vol. 857, Part 2. P. 159318. ISSN 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159318>
- [43] Miyazaki Y, Yamamoto A. A Study of Chemical Substances Migrated from Plastic Tableware to Evaluate the Food Safety for Pets. *Mass Spectrom (Tokyo)*. 2023;12(1):A0119. doi: 10.5702/massspectrometry.A0119. Epub 2023 Apr 6. PMID: 37250591; PMCID: PMC10209654.
- [44] Role of plastics additives for food packaging / P. Singh et al. *Pigment & Resin Technology*. 2012. Vol. 41, no. 6. P. 368–379. URL: <https://doi.org/10.1108/03699421211274306>
- [45] Manoli, E., Voutsas, D. Food Containers and Packaging Materials as Possible Sources of Chemical Contaminants in Food // *Food Packaging and Shelf Life*. 2016. Vol. 9. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.fpsl.2016.04.001.

- [46] Source of Hazardous Chemicals to Food // The Handbook of Environmental Chemistry. 2016. DOI: 10.1007/698_2016_121. URL: https://doi.org/10.1007/698_2016_121
- [47] ТУ У 25.2-30992944-05:2006. Листи полімерні. Технічні умови (зі змінами № 1–3). ТОВ «Альфа-Синтез». URL: <https://alfasintez.com.ua/upload/iblock/7e2/7e21b545a51829f0c010f221d5a98c10.pdf>
- [48] ТОВ «Виробнича фірма “Полімер”». ТЕКОРОЛ харчова ПВХ плівка. URL: <https://tekorol.com.ua/uk/i/tekorol.html>
- [49] Cinar A. C. A review of 10×10 and 20×20 grid-type wind turbine placement problems solving by metaheuristics. Environmental Science and Pollution Research. 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24738-3>
- [50] Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, Montuori P, Lacorte S (2012) Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. Food Control 27(1):132–138.
- [51] ТУ У 30633387.001-2001. Плівки пакувальні. Технічні умови : ТОВ «Ленбуд». URL: <https://www.lenbud.com.ua/produkcziya/pakuvaln%D1%96-pl%D1%96vki.html>
- [52] ДСТУ ISO 780-2001. Пакування. Графічне маркування щодо поводження з товарами (ISO 780:1997, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [53] ДСТУ 7275:2012. Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [54] ДСТУ EN 13592:2008. Мішки пластикові для збирання побутових відходів. Типи, вимоги та методи випробування. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [55] Alam O., Billah M., Yajie D. Characteristics of plastic bags and their potential environmental hazards. Resources, Conservation and Recycling. 2018. Vol. 132. P. 121–129. URL: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.037>

- [56] Hazardous chemical additives within marine plastic debris and fishing gear: Occurrence and implications / M. Jang et al. *Journal of Cleaner Production*. 2024. P. 141115. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141115>
- [57] Impact of plastic bags usage in food commodities: an irreversible loss to environment / R. Suleman et al. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21091-3>
- [58] European Union, Directive 2007/47/EC of The European Parliament and of the Council of 5 September 2007 Amending Council Directive 90/385/EEC on the Approximation of the Laws of the Member States Relating to Active Implantable Medical Devices, Council Directive 93/42/EEC Concerning Medical Devices and Directive 98/8/EC Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market.
- [59] ДСТУ 4971:2008. Ящики полімерні багатооборотні для овочів і фруктів. Технічні умови. Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [60] Наказ від 28.12.2022 № 285 «Про пакетне прийняття європейських нормативних документів CEN/CENELEC». Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://uas.org.ua/>
- [61] Цар Пласт. Сертифікати. URL: <https://nikaplast.com.ua/ua/certificates/0-osnovnij-rozdil>
- [62] Migration of Plasticizers from Polyethylene Terephthalate and Low-Density Polyethylene Casing into Bottled Water: A Case Study From India / M. Mukhopadhyay et al. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/s00128-022-03474-x>
- [63] Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties / D. Salazar-Beltrán et al. *Polymer Testing*. 2018. Vol. 68. P. 87–94. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.002>
- [64] Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar / F. Al-Otoum et al. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. Vol. 189, no. 12. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6342-3>

- [65] Paulo Henrique Massaharu Kiyataka, Luís Marangoni Júnior, Aline Cristina Albino Brito, Juliana Azevedo Lima Pallone, Migration of antimony from polyethylene terephthalate bottles to mineral water: Comparison between test conditions proposed by Brazil and the European Union, Journal of Food Composition and Analysis, Volume 126, 2024, 105859, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105859>
- [66] Тарасюк , Г. М., Чагайда , А. О., Прилипко, О. І. (2024). Дослідження міграції синтетичних речовин із пакувальних матеріалів у харчові продукти і воду: соціальний та управлінський аспекти. *Економіка, управління та адміністрування*. № 2 (108), 57–64. [https://doi.org/10.26642/ema-2024-2\(108\)-57-64](https://doi.org/10.26642/ema-2024-2(108)-57-64)
- [67] ДСТУ ISO 16422:2013. Труби та з'єднання з орієнтованого непластифікованого полівінілхлориду (PVC-O) для водопостачання під тиском. Технічні умови (ISO 16422:2006, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [68] ДСТУ ISO 8772:2013. Системи пластмасових трубопроводів для підземних безнапірних дренажних і каналізаційних мереж. Трубопроводи з поліетилену (ISO 8772:2006, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [69] ДСТУ Б В.2.7-295:2011. Матеріали та вироби будівельні полімерні оздоблювальні на основі полівінілхлориду. Метод санітарно-хімічної оцінки (ГОСТ 26150-84, MOD). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [70] ДСТУ ГОСТ ИСО 161-1:2005 Труби із термопластів для транспортування рідинних та газоподібних середовищ. Номінальні зовнішні діаметри та номінальні тиски. Метрична серія (ГОСТ ИСО 161-1-2004, IDT)
- [71] ДСТУ ISO 3126:2015. Трубопроводи з пластмаси. Пластмасові елементи трубопроводу (ISO 3126:2005, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>

- [72] ДСТУ EN ISO 6259-3:2019. Труби з термопластів. Визначення властивостей під час розтягування. Частина 3. Поліолефінові труби (EN ISO 6259-3:2015, IDT; ISO 6259-3:2015, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [73] ДСТУ Б EN 1555-1:2012. Системи пластмасових трубопроводів для подачі газоподібного палива. Поліетилен (PE). Частина 1. Загальні вимоги (EN 1555-1:2010, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [74] ДСТУ EN 934-5:2019. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Частина 5. Добавки для торкрет-бетону. Визначення, вимоги, відповідність, маркування та етикетування (EN 934-5:2007, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [75] Використання пластику соціально-екологічна проблема з медичними наслідками / Буковинський державний медичний університет. URL: <https://www.bsmu.edu.ua/blog/vikoristannya-plastiku-sotsialno-ekologichna-problema-z-medichnimi-naslidkami>
- [76] Мікропластик проник у людські серця / Nauka.ua. URL: <https://nauka.ua/news/mikroplastik-pronik-u-lyudski-sercya>
- [77] Поводження з медико-фармацевтичними відходами та шляхи їх утилізації / Вінницький національний аграрний університет. URL: <https://socrates.vsau.org/b04213/html/cards/getfile.php/14228.pdf>
- [78] ДСТУ EN 868-5:2018. Пакування для термічно стерилізованих медичних виробів. Частина 5. Конструкція герметичних пакетів та рулонів з пористих матеріалів та полімерної плівки. Вимоги та методи випробування (EN 868-5:2009, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [79] ДСТУ EN 455-4:2014. Рукавички медичні одноразового використання. Частина 4. Вимоги та методи випробування для визначення строку придатності (EN 455-4:2009, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>

- [80] ДСТУ EN 14820:2014. Контейнери одноразового використання для відбирання зразків венозної крові людини (EN 14820:2004, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [81] ДСТУ EN 455-2:2015. Медичні рукавички для одноразового застосування. Частина 2. Вимоги та випробування фізичних властивостей (EN 455-2:2015, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com>
- [82] ДСТУ EN 455-4:2014. Рукавички медичні одноразового використання. Частина 4. Вимоги та методи випробування для визначення строку придатності (EN 455-4:2009, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [83] ДСТУ EN ISO 21171:2014. Рукавички медичні. Методи визначання поверхневої пудри, яку видаляють (EN ISO 21171:2006, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ». URL: <https://online.budstandart.com/>
- [84] Засоби індивідуального захисту. Рекомендації Європейського Союзу. Брюссель : Європейська Комісія. URL: <https://ec.europa.eu/>
- [85] Pro-Consulting. Аналіз ринку медичних і спеціалізованих рукавичок в Україні (2024 рік). URL: <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/analiz-rynka-medicinskih-i-specializirovannyh-perchatok-v-ukraine-2024-god-1>
- [86] Полімери медичного призначення. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. URL: <https://iht.knu.ua/wp-content/uploads/2023/06/Полімери-медичного-призначення.pdf>
- [87] Використання полімерних матеріалів у фармацевтичній промисловості. Київський національний університет технологій та дизайну. URL: https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/5615/1/20170322_Ternova_P369-374.pdf
- [88] Біомедичні матеріали. Сумський державний університет. URL: <https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/88347/3/Berladir.pdf>
- [89] Полімери в біомедичній інженерії: матеріали для виробництва. Національний університет «Львівська політехніка». URL:

<https://science.lpnu.ua/sites/default/files/journalpaper/2024/jun/35030/240517verstkakornovel50830.pdf>

[90] Сумісність біодеградабельних композиційних матеріалів на основі поліетилену / Національний авіаційний університет. URL: [https://er.nau.edu.ua/bitstream/NAU/51835/1/Сумісність %20біодеградабельних %20композиційних %20матеріалів %20на %20основі %20поліетилену.pdf](https://er.nau.edu.ua/bitstream/NAU/51835/1/Сумісність%20біодеградабельних%20композиційних%20матеріалів%20на%20основі%20поліетилену.pdf)

[91] Systematic Assessment of Mechanisms, Developments, Innovative Solutions, and Future Perspectives of Microplastics and Ecotoxicity A Review / S. Manikandan et al. Advanced Sustainable Systems. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/adsu.202400294>

[92] Occurrence and characterization of microplastics in bottled drinking water / P. J. Sarlin et al. Discover Environment. 2024. Vol. 2, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1007/s44274-024-00129-y>

[93] Touzard J.-M. Frédéric Goulet, Dominique Vinck (eds) (2023), Doing Without, Doing With Less: New Horizons for Innovation Studies , Cheltenham, UK, Edward Elgar Publishing, 332 p. Journal of Innovation Economics & Management. 2024. 44, no. 2. P. 239–243. URL: <https://doi.org/10.3917/jie.044.0239>

[94] Seewoo, B. J., et al. (2024). Impacts associated with the plastic polymers polycarbonate, polystyrene, polyvinyl chloride, and polybutadiene across their life cycle: A review. Heliyon, 10(12), e32912.

[95] Suspected sources of microplastics and nanoplastics: Contamination from experimental reagents and solvents / Y. Liu et al. Water Research. 2024. Vol. 249. P. 120925. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120925>

[96] Hee Y. Y., Weston K., Suratman S. The effect of storage conditions and washing on microplastic release from food and drink containers. Food Packaging and Shelf Life. 2022. Vol. 32. P. 100826. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100826>

[97] Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal / S. S. Ali et al.

- Science of The Total Environment. 2021. Vol. 771. P. 144719. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144719>
- [98] Süß M., Fischer J. Microplastic occurrence during the pre-treatment of polypropylene in a simulated washing process for mechanical recycling. Monatshefte für Chemie Chemical Monthly. 2023. URL: <https://doi.org/10.1007/s00706-023-03135-7>
- [99] Generation of microplastic particles during degradation of polycarbonate films in various aqueous media and their characterization / J. Qin et al. Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 415. P. 125640. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125640>
- [100] EVALUATION OF MICROPLASTICS RELEASE FROM SOLAR WATER DISINFECTION POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLYPROPYLENE CONTAINERS / C. Álvarez-Fernández et al. Journal of Hazardous Materials. 2023. P. 133179. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133179>
- [101] Yang, L., Guo, L., Zhu, J., Wang, Y., Lu, Y. (2021). Surface degradation and microplastic generation of polypropylene in simulated oral environments. Science of The Total Environment, 783, 147070. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147070>
- [102] Zheng Y., Yanful E. K., Bassi A. S. A Review of Plastic Waste Biodegradation. Critical Reviews in Biotechnology. 2005. Vol. 25, no. 4. P. 243–250. URL: <https://doi.org/10.1080/07388550500346359>
- [103] Estimating divergent forest carbon stocks and sinks via a knife set approach / S. Wang et al. Journal of Environmental Management. 2023. Vol. 330. P. 117114. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117114> (date of access: 15.04.2026).
- [104] Jamison Hart M. N., Lenhart J. J. What's in your water? A comparative analysis of micro- and nanoplastics in treated drinking water and bottled water. Science of The Total Environment. 2026. Vol. 1011. P. 181148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.181148>

- [105]. Enantioselective Epoxypyrrolidines via a Tandem Cycloaddition/Autoxidation in Air and Mechanistic Studies / K. Luo et al. *Organic Letters*. 2018. Vol. 21, no. 2. P. 423–427. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03605>
- [106] Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport / O. S. Alimi et al. *Environmental Science & Technology*. 2018. Vol. 52, no. 4. P. 1704–1724. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>
- [107]. (Nano)plastics in the environment Sources, fates and effects / J. P. da Costa et al. *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 566–567. P. 15–26. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.041>
- [108]. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects / J. C. Prata et al. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 702. P. 134455. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>
- [109] Sharma S., Chatterjee S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. Vol. 24, no. 27. P. 21530–21547. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>
- [110] WHO. (2019). Microplastics in drinking-water. World Health Organization. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241516198>
- [111] Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality / A. A. Koelmans et al. *Water Research*. 2019. Vol. 155. P. 410–422. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- [112] LI W. C., TSE H. F., FOK L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 566–567. P. 333–349. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>
- [113] Banerjee A., Shelper W. L. Micro- and nanoplastic induced cellular toxicity in mammals: A review. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 755. P. 142518. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142518>

- [114] Greenmetric (AGREeprep Tool). GreEN Assessment of Plastic Materials. 2023. URL: <https://agree.greenmetric.org/> [115]. Microplastic pollution in commercial salt for human consumption: A review / D. Peixoto et al. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2019. Vol. 219. P. 161–168. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.02.018>
- [116] Structure, morphology and modelling studies of polyvinylalcohol nanocomposites reinforced with nickel oxide nanoparticles and graphene quantum dots / Y. R. Kumar et al. *Environmental Research*. 2022. Vol. 203. P. 111842. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111842>
- [117] A Review of Microplastics in Table Salt, Drinking Water, and Air: Direct Human Exposure / Q. Zhang et al. *Environmental Science & Technology*. 2020. Vol. 54, no. 7. P. 3740–3751. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04535>
- [118] The presence of microplastics in commercial salts from different countries / A. Karami et al. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep46173>
- [119] Release characteristics and mechanisms of sediment phosphorus in contaminated and uncontaminated rivers: A case study in South China / R. Li et al. *Environmental Pollution*. 2021. Vol. 268. P. 115749. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115749>
- [120] Disinfection by-product formation potential of algogenic organic matter from *Microcystis aeruginosa*: Effects of growth phases and powdered activated carbon adsorption / K.-Y. Park et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 408. P. 124864. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124864>
- [121] Zimmermann, L., Dierkes, G., Ternes, T. A., Völker, C., Wagner, M. (2019). Benchmarking the in vitro toxicity and chemical composition of plastic consumer products. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11467–11477. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02293>
- [122] Mason, S. A., Welch, V., Neratko, J. (2018). Synthetic polymer contamination in bottled water. *Frontiers in Chemistry*, 6, 407. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>

- [123] Smith, M., Love, D. C., Rochman, C. M., Neff, R. A. (2018). Microplastics in seafood and the implications for human health. *Current Environmental Health Reports*, 5, 375–386. URL: <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>
- [124] Pavlovskiy, D., Vorobyova, V. A. Comprehensive Overview of Chemical Additives in Single-Use Polymeric Products: Functionality, Environmental Impact and the Analytical Greenness Assessment. *Water Air Soil Pollut* 236, 186 (2025). URL: <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07826-1>
- [125] Natalia P. Ivleva. Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives *Chemical Reviews* 2021 121 (19), 11886-11936. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00178
- [126] Zheng Wang, Chunjiang An, Kenneth Lee, Xiujuan Chen, Baiyu Zhang, Jianan Yin, Qi Feng, Physicochemical change and microparticle release from disposable gloves in the aqueous environment impacted by accelerated weathering, *Science of The Total Environment*, Volume 832, 2022, 154986, URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154986>
- [127] Disposable face masks release micro particles to the aqueous environment after simulating sunlight aging: Microplastics or non-microplastics? / M. Ma et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. P. 130146. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130146>
- [128] Accelerating degradation of natural rubber latex gloves by a consortium of microorganisms in an agricultural soil sample / M. Karimi-Avargani et al. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-024-06005-9>
- [129] The fragmentation of nano- and microplastic particles from thermoplastics accelerated by simulated-sunlight-mediated photooxidation / Y. K. Song et al. *Environmental Pollution*. 2022. P. 119847. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119847>.
- [130] Microplastic fragmentation into nanoplastics by water shear forces during wastewater treatment: Mechanical insights and theoretical analysis / S. Monira et al.

- Environmental Pollution. 2025. Vol. 364. P. 125310. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125310>
- [131] Huang Z., Wang H. Study on the impact of photoaging on the generation of very small microplastics (MPs) and nanoplastics (NPs) and the wettability of plastic surface. Environmental Science and Pollution Research. 2023. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29012-8>
- [132] Suspected sources of microplastics and nanoplastics: Contamination from experimental reagents and solvents / Y. Liu et al. Water Research. 2024. Vol. 249. P. 120925. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120925>
- [133] He Y. Y., Weston K., Suratman S. The effect of storage conditions and washing on microplastic release from food and drink containers. Food Packaging and Shelf Life. 2022. Vol. 32 (100826). P. 1–9. DOI: 10.1016/j.fpsl.2022.100826
- [134] Süß M., Fischer J. Microplastic occurrence during the pre-treatment of polypropylene in a simulated washing process for mechanical recycling. Monatshefte für Chemie Chemical Monthly. 2023. URL: <https://doi.org/10.1007/s00706-023-03135-7>
- [135] He H., Liu K., Guo Z., Li F., Liao Z., Yang X., REN X., Huang H., Huang B., Pan X. Photoaging mechanisms of microplastics mediated by dissolved organic matter in an iron-rich aquatic environment. Science of The Total Environment. 2023. Vol. 860 (160488). P. 1–11.
- [136] Mariusz Marć Wojciech Wojnowski Francisco Pena-Pereira Marek Tobiszewski Antonio Martín-Esteban AGREEMIP: The Analytical Greenness Assessment Tool for Molecularly Imprinted Polymers Synthesis ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 33, 12516–12524.
- [137] «Nitrile Medical Gloves Market Size, Share, Competitive Landscape and Trend Analysis Report, by Form, by Application, by End User: Global Report Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2023–2033». <https://www.alliedmarketresearch.com/nitrile-medical-gloves-market>

- [137] Hashim, F. (2013). Early internationalisation of emerging MNEs: case of Top Glove Malaysia. *J. for Global Business Advancement*, 6 (2), 120. DOI: 10.1504/jgba.2013.053560
- [139] Masaaki Nakamura, Hiroshi Oshima, Yoshiya Hashimoto, Monomer permeability of disposable dental gloves, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Volume 90, Issue 1, 2003, P. 81–85. URL: [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(03\)00178-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(03)00178-1)
- [149] Personal Protective Gloves (Gloves for Medical Professionals and Others) / V. K. Chauhan et al. *SDGs and Textiles*. Singapore, 2024. P. 145–154. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-97-6496-9_9
- [141] Shenoy S. R., Wagdarikar M. J., Desai N. D. Polymers in medical devices and pharmaceutical packaging. *Polymers for Pharmaceutical and Biomedical Applications*. 2024. P. 333–382. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-95496-9.00009-0>
- [142] Physicochemical change and microparticle release from disposable gloves in the aqueous environment impacted by accelerated weathering / Z. Wang et al. *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 832. P. 154986. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154986>
- [143] Phalen R. N., Le T., Wong W. K. Changes in Chemical Permeation of Disposable Latex, Nitrile, and Vinyl Gloves Exposed to Simulated Movement. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2014. Vol. 11, no. 11. P. 716–721. URL: <https://doi.org/10.1080/15459624.2014.908259>
- [144] Gee W. J. Disposable gloves: An innate source of transferable chemical residues. *Forensic Science International*. 2023. Vol. 353. P. 111874. URL: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2023.111874>
- [145] Phalen R. N., Dubrovskiy A. V., Brown B. C., Gvetadze A. R., Bustillos M., Ogbonmwan J. (2020). Chemical permeation of similar disposable nitrile gloves exposed to volatile organic compounds with different polarities Part 2. Predictive polymer properties. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 17(4), 172–180. URL: <https://doi.org/10.1080/15459624.2020.1721511>

- [146] Jędruchniewicz K., Ok Y. S., Oleszczuk P. COVID-19 discarded disposable gloves as a source and a vector of pollutants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 417. P. 125938. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125938>
- [147] Sean Banaee, Airek Mathews, and Shane Que Hee Disposable Nitrile Glove Resistance to Limonene: Dextrous Robot Hand Versus ASTM F739 Comparison *ACS Chemical Health & Safety*. 2024. 31 (3), 253–258. DOI: 10.1021/acs.chas.3c00117
- [148] European Union Number (EN) International Organization of Standards (ISO) Protective clothing protection against chemicals determination of resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases on permeation. European Union-International Organization of Standards; 2016.
- [149] Evaluation of phenylurea-based antimicrobial agent in natural rubber latex dipped film as an application for medical gloves / M. Y. Norhanifah et al. *Journal of Rubber Research*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1007/s42464-024-00261-7>
- [150] Herkins A., Cornish K. Medical glove durability during exposure to different solvent agents: an ex-vivo experimental study. *Patient Safety in Surgery*. 2024. Vol. 18, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1186/s13037-024-00400-4>
- [151] Development of low dermatitis potential NBR gloves by accelerator-free crosslinking using polycarbodiimide compounds / T. Ogawa et al. *Materials Today Communications*. 2024. P. 108324. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108324>
- [152] Xu W., Que Hee S. S. Influence of collection solvent on permeation of di-n-octyl disulfide through nitrile glove material. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 151, no. 2-3. P. 692–698. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.050>
- [153] Cosmetic gloves from natural rubber latex for upper limb prostheses: Preparation and physicochemical, mechanical and biological characterization / D. Restelatto et al. *Biomedical Engineering Advances*. 2024. Vol. 7. P. 100126. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bea.2024.100126>

- [154] Stability of nitrile and vinyl latex gloves under repeated disinfection cycles / E. Esmizadeh et al. *Materials Today Sustainability*. 2021. P. 100067. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100067>
- [155] Emerging crosslinking techniques for glove manufacturers with improved nitrile glove properties and reduced allergic risks / G. Y. Yew et al. *Materials Today Communications*. 2019. Vol. 19. P. 39–50. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm>
- [156] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. VULCANIZATION OF RUBBER COMPOUNDS WITH PEROXIDE CURING SYSTEMS. *Rubber Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 90, no. 1. P. 60–88. URL: <https://doi.org/10.5254/rct.16.83758>
- [157] Influence of crosslinker and water on mechanical properties of carboxylated nitrile butadiene rubber (XNBR) / D. D. Fleischmann et al. *Polymer Testing*. 2018. Vol. 66. P. 24–31. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.001>
- [158] Latex Allergy [Accessed 30 September 2018], [online] ACAAI Public Website. Available at: (2018) <https://acaai.org/allergies/types/skin-allergies/latex-allergy>
- [159] Efficacy of novel antimicrobial gloves impregnated with antiseptic dyes in preventing the adherence of multidrug-resistant nosocomial pathogens / R. A. Reitzel et al. *American Journal of Infection Control*. 2009. Vol. 37, no. 4. P. 294–300. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2008.07.003>
- [160] Alleged Allergenicity of Latex Gloves. *The Annals of Occupational Hygiene*. 2006. URL: <https://doi.org/10.1093/annhyg/mel061>
- [161] Environmental impacts of examination gloves made of natural rubber and nitrile rubber, identified by life-cycle assessment / S. Patrawoot et al. *SPE Polymers*. 2021. URL: <https://doi.org/10.1002/pls2.10036>
- [162] Unlocking the Secret of Bio-additive Components in Rubber Compounding in Processing Quality Nitrile Glove / G. Y. Yew et al. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2020. Vol. 191, no. 1. P. 1–28. URL: <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03207-7>

- [163] Retraction of ‘A study of a B2C supporting interface design system for the elderly. *Human Factors and Ergonomics in Manufacturing & Service Industries*, 22, 528-540. doi: 10.1002/hfm.20297’. *Human Factors and Ergonomics in Manufacturing & Service Industries*. 2016. Vol. 26, no. 2. P. 288. URL: <https://doi.org/10.1002/hfm.20654>
- [164] Evaluating the Protective Effectiveness of Rubber Glove Materials Against Organic Solvents Upon Repeated Exposure and Decontamination / L.-W. Liu et al. *Safety and Health at Work*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2024.03.004>
- [165] Nitrile glove composition and performance–Substandard properties and inaccurate packaging information / A. Herkins et al. *PLOS ONE*. 2024. Vol. 19, no. 10. P. e0312891. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0312891>
- [166] COMPARISON OF A NOVEL GLOVE CONNECTOR TO CHEMICAL TAPE AS A SEALING DEVICE BETWEEN GLOVES AND PROTECTION SUITS / R. Claus et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2024. P. 135186. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135186>
- [167] Potential for Glove Risk Amplification via Direct Physical, Chemical, and Microbiological Contamination / B. S. Michaels et al. *Journal of Food Protection*. 2024. P. 100283. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfp.2024.100283>
- [168] Effect of Surface Treatment on the Performance of Polyester Composite Filled with Waste Glove Rubber Crumbs / M. Nuzaimah et al. *Waste and Biomass Valorization*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01008-2>
- [169] Freitas Campos R. H. *Psychological Knowledge and Practices in Brazilian Colonial Culture* Marina Massimi Series: Latin American Voices. Springer Nature, 2021. 238 pp. \$119.99 (cloth). ISBN 978-3-030-60644-2; 978-3-030-60647-3 (paper); 978-3-030-60645-9 (eBook). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-60645-9>. *Journal of the History of the Behavioral Sciences*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1002/jhbs.22196>
- [170] Antimicrobial Allergy From Polyvinyl Chloride Gloves / K. Aalto-Korte et al. *Archives of Dermatology*. 2006. Vol. 142, no. 10. URL: <https://doi.org/10.1001/archderm.142.10.1326>

- [171] Physical and chemical degradation of littered personal protective equipment (PPE) under simulated environmental conditions / G. E. De-la-Torre et al. *Marine Pollution Bulletin*. 2022. Vol. 178. P. 113587. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113587>
- [172] Strategies for the quantification and characterization of nanoplastics in AOPs research / C. di Luca et al. *Chemical Engineering Journal*. 2024. P. 152490. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152490>
- [173] Catalytic decomposition of polystyrene. The role of acid and basic active centers / M. Marczewski et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. Vol. 129. P. 236–246. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.027>
- [174] Density functional theory study on the catalytic degradation mechanism of polystyrene / J. Huang et al. *AIP Advances*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 085004. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0013211>
- [175] Jenny G. V. Supplementary data as part of the article «Unraveling Transfer Hydrogenation Mechanisms by Ammonia Borane to Alkenes Over Self-Healing Copper Nanoparticles: the Complementary Role of N-H Bond, Surface, and Solvent» (DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02556>). *ACS Catal*. 2023. URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8417632>
- [176] Studies on pyrolysis mechanisms of syndiotactic polystyrene using DFT method / J. Huang et al. *Chemical Physics Letters*. 2020. Vol. 747. P. 137334. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137334> (date of access: 06.04.2026)