



UNION CARBIDE CORPORATION
CHEMICALS AND PLASTICS

P. O. BOX 8004, SOUTH CHARLESTON, W. VA. 25303

SOUTH CHARLESTON PLANT

January 21, 1980

Mr. R. L. Hollingshead
Pitney, Hardin & Kipp, Esq.
163 Madison Avenue
Morristown, New Jersey 07960 (Maliko et al versus UCC)

Subject: Tribukh et al "Working Conditions and Measures for their
Improvement in Production and Use of Vinyl Chloride Plastics"
Gigiena i Sanit. (10) 38-44, 1949

Dear Bob:

The subject paper has been repeatedly cited as evidence of the early incidence of vinyl chloride and polyvinyl chloride toxicity. Other sources have stated that the author concluded that the toxic effects came from the plasticizers used. In an effort to clarify the discrepancy a copy of the original article in Russian was obtained and retranslated. The translation does not clearly attribute cause and effect to anything.

The authors' conclusions are as follows:

1. Organo chlorine compounds, hydrocarbons, hydrogen chloride and carbon monoxide are given off during the fabrication of PVC plastics.
2. These cause irritation of the mucous membrane in the upper respiratory tracts. Dusts and vinyl chloride resin vapors cause dryness and atrophy of the mucous membrane and cause chronic bronchitis over a long period of exposure.
3. Changes in worker upper respiratory tracts and hepatitis indicate the need for further health research.
4. Use of sovol (diphenyl chloride) as a plasticizer causes acne type skin injury to workers.
5. Protective clothing and showers should control the skin injury from sovol.
6. For cleaner work atmosphere the decomposition of PVC must be reduced and a rational ventilation system provided.

UCC
068727

The authors are aware that diphenyl chloride and chlorinated naphthalenes (sovol and golowax) attack the parenchymal organs (parenchymal refers to distinguishing cells of an organ-not too clear). Severe toxic effects are acute and sub-acute yellow atrophy of the liver. They make no connection between this knowledge and the worker hepatitis.

Other items of note are:

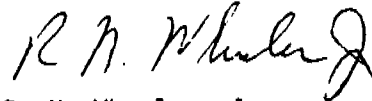
1. The specific process source of the PVC resin is not identified except that for shoe soles. Emulsion PVC is used for molding shoe soles. This type of PVC would be quite dusty and low in residual vinyl chloride monomer. Because of the widespread use of emulsion process PVC in Europe during this time it could be reasonably assumed that all the PVC used was made by this process.
2. The identification of potassium stearate as a stabilizer is in error. This is a soft soap probably used as a lubricant and non-stick agent. The stabilizer was probably some form of basic lead carbonate. No mention is made of pigments, fillers, etc. used which would contribute to dust and to toxic effects.
3. Neither diphenyl chloride (sovol) nor chlorinated naphthalenes golowax are good plasticizers for PVC. Dibutyl phthalate is the primary plasticizer. The other materials were probably added to the DBP to cheapen the cost or to get certain properties in the plastic.
4. The authors attribute the presence of organo chlorine compounds in the processing fumes to cleaved molecules of vinyl chloride (PVC-?) in different quantitative chain compound compositions. Boettner et al (Analysis of the Volatile Combustion Products of Vinyl Plastics) reports the major organic compounds given off during combustion pyrolysis of PVC are benzene and toluene with no condensible organo chlorine compounds.
5. Sampling and analytical techniques were not very sophisticated in 1949. Reactive gases such as hydrogen chloride and carbon monoxide could be accurately determined but the detection of hydrocarbon gases was based on the condensation of the material with ice or dry ice thus there could be no entrapment or measurement of very volatile hydrocarbons such as ethane, propane, butane or vinyl chloride. If organo chlorine compounds were truly collected and identified they must have resulted from the chlorine containing plasticizers in the plastic.

Mr. R. L. Hollingshead
Page 3
January 21, 1980

My own conclusion is that this study should not be related to any vinyl chloride or polyvinyl chloride health effects.

The translation was done by A. D. McCormick Company, P.O. Box 187, Dunbar, West Virginia 25064 not by Union Carbide Corporation.

Very truly yours,



R. N. Wheeler, Jr.

RNWJr:ke

cc: J. W. Whittlesey

WORKING CONDITIONS AND MEASURES FOR THEIR IMPROVEMENT IN
PRODUCTION AND USE OF VINYLCHLORIDE PLASTICS.

Tribukh, S.L., Tikhomirova, N. P., Levina, S. V., Kozlov, I. A.

Gigiena i Sanit. (10):38-44(1949)

The production of vinylchloride plastics and also the different goods, prepared from them gained in the last decade considerable importance. In the meanwhile from hygienical point of view, it was little studied.

The basic raw material for the preparation of vinylchloride plastics is vinylchloride resin, which is prepared from vinylchloride, a colorless gas, condenses at 12 - 14° in liquid with a specific weight of 0,86 - 0.90. Vinylchloride, on its turn, is prepared by the reaction of gaseous decomposition products of petroleum vapors (vinyl) and gaseous chlorine. Subsequently, the vinylchloride condenses by using dichloroethane and is subjected to polymerization in autoclaves. In this way, polyvinylchloride resin is the product of vinylchloride polymerization. Due to the resistance to alkali, diluted acids, ethers, benzine and lubricating oil, polyvinyl chloride resin is used for the preparation of acidresistant fillers, fabrics for overalls, substituents to hides, etc.

At the preparation of various goods, the polyvinylchloride resin is plasticized with complex ethers of phthalic acid (dibutylphthalate), phosphoric acid (tricresylphosphate), mixture of diphenylchloride (sovol), or chlorinated naphthalenes (golowax). The selection of the plasticizer depends on the assigned use of the plastic to be prepared.

According to the data of the literature, vinylchloride belongs to weak narcotics. Its narcotic concentrations for humans are within the limits of 75 to 250 mg/l. According to the data by Petropavlovskii (1942), volatile substances, liberated, when vinylchloride resin and plasticizers are heated to 130-165° cause in animals under the condition of one single inoculation, depending on the concentration, the following phenomena:

irritation of the ocular mucous membrane, respiratory disorders, damage of the central nervous system, breakdown in the coordination of movements, and death, after appearance of asphyxic convulsions.

Sovol and golowax, introduced into vinylchloride plastics, as plasticizers, have general and local toxic effect. In their overall action on the organism, sovol and golowax are close to chlorinated fatty hydrocarbons. Basically they attack the parenchymal organs. Severe toxic effect takes place in form of acute, or subacute yellow atrophy of the liver. In the literature, cases with lethal outcome are described, caused by the toxic effect during the production with vinylchloride naphthalenes (golowax) and diphenyls (sovol). The local action of sovol and golowax causes acne-type skin eruptions and erythematous-vesicular dermatitis.

We studied the working conditions at the finishing of vinyl chloride plastics under factory conditions in a vinylchloride plastic plant, using vinylchloride plastics as substituent for hides and for insulation of electric wires.

Production of vinylchloride plastics:- In the vinylchloride plastics plant, the vinylchloride resin (a white powdery mass) is mixed with dibutylphthalate, or with sovol in mixing apparatus, at a temperature of 80-100°. Then, the compound is transferred onto rollers, the surface of which is heated to 130-160°V.

At the end of the rolling, the vinylchloride fabric is cut up in narrow tapes, which are further sorted and packaged in boxes.

During the hygienical inspection of the vinylchloride plastic plant, the air of the working place was examined on its sovol-, organochlorine compound-, and hydrochloric acid vapor content. The obtained results are plotted in Table 1.

Table 1:- Organochlorine compound, sovol and hydrogenchloride content in the air of vinylchloride plastic plant

Название отделения 1	Место взятия пробы 2	3 Концентрация в мг/л	
		хлорорганические соединения, в том числе совол 3а	хлористый водород 3б
Подготовительное 4	8 В шкафу для подогрева совола	0,005	15 Не обнаружен
	9 В середине помещения на уровне дыхания рабочего	0,003	" "
5 Смешения и вальцовки	10 У смесителя во время смешения компонентов	0,06-0,08	0,05
6 То же	11 У смесителя во время выгрузки композиции	0,01-0,08	15 Не обнаружен
" "	12 На рабочем месте вальцовщика	0,2-0,97	0,002
" "	13 У стола для остывающего пластика	0,27	15 Не обнаружен
7 Сверловочное	14 У рабочего места сверловщика	0,005	" "

1. Name of the department; 2. Place of the sample taking; 3. concentration in mg/l; 3a. organochlorine compounds, included sovol¹; 3b. hydrogen chloride; 4. preparation; 5. mixing and rolling; 6. the same; 7. drilling; 8. in the exhaust hood of the heated sovol; 9. in the middle of the chamber, at the respiration level of the workers; 10. at the mixer at the time when the components were mixed; 11. at the mixture, at the time when the components were discharged; 12. at the working place of rolling; 13. at the deck for the cooled plastic compound; 14. at the working place of the drill operator; 15. not detected;

In the air of the working places of the vinylchloride plastic plant, as one can see this from the data of Table 1, the concentration of organochlorine compounds fluctuated between 0,005 to 0,27 mg/l. In the preparation department sovol vapors formed at its heating, discharging and transportation. The concentrations of organochloride compounds, found in this place (0,005 mg/l) can be attributed, most likely, in great part to sovol.

¹ On account of the insufficiently developed method to determine separately organochlorine compounds, they were determined summarily.

At the mixers the organochlorine compounds were found in an amount from 0,01 to 0,08 mg/l, and in the working place of the rolling - from 0,2 to 0,97 mg/l.

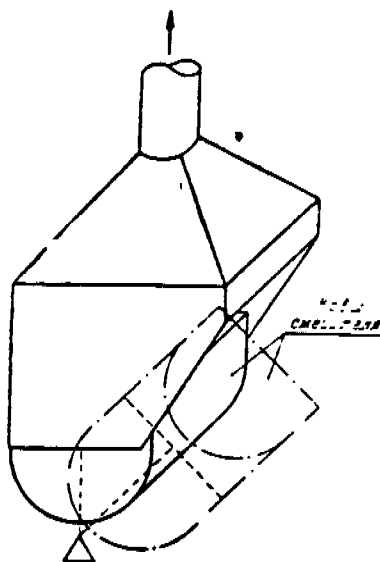
In the product sorting department the organichlorine compounds, usually, did not exceed 0,05 mg/l. We detected hydrogenchloride only in the different samples in amounts, not exceeding thousandth part of milligram.

In connection with the use of sovol, soiling the skin with ingredients, in the composition of which sovol was introduced causes serious danger. On the skin of the hands of the workers we found organochlorine compounds.

To fight the contamination of the air, the plant was mounted with influent and exhaust ventilation with automatic driving. The exhaust ventilation was constructed on the principle of local exhaust from the hoods, placed over the basic sources of gas evolution.

The efficiency of the ventilation, as this was demonstrated by the sanitary-technical inspection, was insufficient, on account of the fact, that the air-feed was carried out with a rate of only 7 - 8 m/sec on the level of the shoulders of the workers. The unpleasant sensation, caused by similar way of air feed, together with the infiltration and cooling of the compounds on the rollers forced the workers to overlay the damper of the sprinkling valves and already with this, the air current, escaping through the different leakages, decreased the work of the exhaust device, deviating the convective current, which got up from the rollers. Besides, the closing of the influx nozzle, disrupted the balance between the influx and the exhaust and attracted inorganized admission of contaminated air from the neighboring places.

A significant defect of the ventilation system was the insufficient efficiency of the low-capacity hoods, arranged over the decks for the ready products and over the mixers. Much more effective are, according to our project executed orifices over the mixers in form of tents with open front wall (see the figure). At a productivity of 1 000 m³/hour these orifices practically completely localized the separation of noxious gas.



Scheme of the tentlike openings of the mixer.

Use of vinylchloride plastics as substituent for hides:- In the production of vinylchloride footwear, the basic raw material is polyvinyl chloride resin, which is prepared by the polymerization of vinylchloride in a water-emulsion method. The temperature of the decomposition of this resin is 130 - 150°. As plasticizer here dibutylphthalate and as stabilizer potassium stearate is used.

The compound for the sole is prepared by mixing textile scraps, saturated with dibutylphthalate, and vinylchloride resin in the mixer. The obtained compound is piled on the heater to 170 - 200° and rubbed through, after this with Vaseline in the press mold. The, in this way filled press form is closed, it is maintained for a f w minutes, and then is placed for a short time under the hot press.

The composition for the upper footwear is obtained by mixing a determined amount of polyvinylchloride resin and dibutylphthalate in the mixer. The mass is kept there for aging 12 hours at a temperature of 70°. After the aging the compound is rolled at a temperature of 120-140° with the addition of potassium stearate. The vinyl chloride plastic compound, obtained after the rolling is rapped in textile and pressed at a temperature of 160°.

The analysis of the air for noxious gas and vapor content in the plant of vinylchloride footwear production is plotted in Table 2.

Table 2:- Concentration of gases and vapors in the air of working places in vinylchloride footwear manufacturing plants in mg/l

Место взятия проб /.	1. Хлорорганические соединения					2. HCl			7. C (суммарно)				CO		
	6. концентрация в мг/л														
	3 мин. маленькая	4 макс. маленькая	5 средняя	3 мин. маленькая	4 макс. маленькая	5 средняя	3 мин. маленькая	4 макс. маленькая	5 средняя	3 мин. маленькая	4 макс. маленькая	5 средняя			
1а У вальцов . .	0.14	0.48	0.35	0.028	0.036	0.032	0.07	0.35	0.2	—	—	0.022			
1б У прессов . .	0.26	1.13	0.65	0.008	0.036	0.055	0.21	2.61	1.23	—	—	0.019			
1с В помещении сварочной	0.53	1.2	0.92	0.03	0.17	0.23	0.10	0.68	0.23	—	—	0.01			

1. place of the sample taking; 1a. at the rollers; 1b. at the press; 1c. at the welding place; 2. organochlorine content; 3. minimum; 4. maximum; 5. average; 6. concentration in mg/l; 7. total.

The organochlorine compounds, which evolve at the thermal finishing of vinylchloride resins, represent cleaved molecules of vinylchloride in different quantitative chain compound compositions. In the air of the working places at the manufacturing of vinylchloride footwear, we found these compounds in an amount from 0.14 to 1.2 mg/l. Here we found also vapors of hydrochloric acid in concentrations from 0.008 to 0.17 mg/l, hydrocarbon vapors (determined summarily) from 0.21 to 2.61 mg/l and carbon monoxide vapors within the limits of 0.01 to 0.022 mg/l.

The contamination of the atmosphere by organochlorine compounds and vapors of hydrochloric acid increases in proportion with the temperature increase at the heating during the different manufacturing operations.

The ventilation of the working place was carried out by means of a few exhaust devices, originally destined for local exhaustion. In spite of the comparatively high frequency of air exchange (10 - 20), the efficiency of the ventilation was insufficient. Its basic imperfection was the lack of local removal of the gas, evolved during the work at the pressing rolling and welding of the footwear.

The hood over the welding working benches, usually used in this kind of production, was not efficient and could not be considered as a local exhaust device, because at the welding of the vinylchloride footwear, the gases evolved on the level of the knee of the seated welder, in the immediate closeness to his face. A more radical device in the given case is a vertical exhaust channel against each working place. The removal of the air can be carried out through orifices in the platform of the working bench the upper part of which, thus, should be used as planar exhaust channel.

Satisfactory effect can be observed also in case of exhaust through a horizontal box, arranged on the surface of the working bench. The rate of suction through the exhaust orifices should not be less than 6 m/sec.

Use of vinylchloride plastics for the insulation of electric wires:-

In the factory, where vinylchloride plastics are used as insulating material for electric wires, the covering of the wires with vinylchloride envelope, is carried out on extruders.

During the time, when the vinylchloride plastic compound is dried in the drying chambers, and also at its fusion and at the discharge of the wires from the hot envelope from the head of the extruder, in the air of the working space we found the following volatile substances (Table 3).

Table 3

Место взятия проб 1.	Хлороорга- нические соединения 2		HCl		C (суммарно) 4		CO	
	3 концентрация в мг/л							
	минимал- ная 9	максимал- ная 10	минимал- ная 9	максимал- ная 10	минимал- ная 9	максимал- ная 10	минимал- ная 9	максимал- ная 10
У шприцмашины в зоне 5 дыхания рабочего . . .	0,003	0,1	0,001	0,06	0,3	0,6	—	—
Над проводом, покрытым 6 горячей пластмассой . .	0,14	0,65	Не обнару- жена	—	—	—	0,017	0,03
В середине помещения //	0,004	0,088	То же	—	—	0,11	—	0,02
Над сушильным шкафом 7	0,0	0,14	—	0,016	0,08	0,24	—	—

1. Place of the sample taking; 2. organochlorine compounds; 3. concentra-
tion in mg/l; 4. summarily; 5. at the extruder in the zone of the workers
respiration; 6. over the wire, coated with hot plastics; 7. over the
drying chest. 8. was not detected; 9. minimum; 10. maximum 11. in the
center of the place.

In the composition of the volatile substances, evolved at the heating
of the vinylchloride plastics, up to 120 - 140°, there is an organochlo-
rine content of 0,003 to 0,6 mg/l, vapors of free hydrochloric acid from
0,001 to 0,06 mg/l, hydrocarbon vapors from 0,08 to 0,6 mg/l, and carbon
monoxide vapors from 0,01 to 0,05 mg/l.

The ventilation of the plant was accomplished by means of exhaust
hoods, arranged on the telescopic downstroke over each extruder head. The
gases, evolving at the drying of the plastic compound in the drying chest
and at the cooling of the vinylchloride wire after discharging from the
extruder head, arrived in the atmosphere of the working places, maintaining
in them a considerable concentration of toxic substances.

Results of the medical examination of the workers:- A randomly selected group of workers in the inspected plant was subjected to medical examination. In the vinylchloride plant 48 men were examined, mainly roller workers. At the rhino-larynx examination, in a great number of th workers, in the upper respiratory tracts (in the nose, larynx, and thrachea) white films of dust were observed, which were formed as a result of the mixture of dust with the mucus. These films were compact at the touch and could be removed from the surface of the mucous membrane only with difficulty. In 17 men hyperemia of the mucous membrane of the upper respiratory tract was found. Chronic bronchitis was detected in 13 men. As to the change in blood circulating organs, one must mention vascular hypotonia (90 - 100/45 - 50) in 13 men, moderate hypertonia in one, arterio-cardio-sclerosis - in 5. The condition of the gastro-intestinal tract was characterized in 10 examined workers by chronic gastritis and in 2 by chronic colitis. In 15 workers there were alterations in the liver in form of more or less pronounced hepatitis, accompanied in 2 examined workers by cholecystitis.

Regarding the blood, 29 examined workers had low hemoglobin count; on - 46%, 22 50-55%, and 6 56-60%. The blood picture and the ROE were without peculiarities.

One must pay attention to the skin diseases (acne, bleakheads), especially on the face, the neck and the chest, found in the examined group. The skin injuries were found not only on the face of those who were in contact with sovol, but also on those, who were not in direct contact with it, but were working in the same place. Evidently, the skin disease was caused by the action of sovol, when its vapor was sorbed.

In the chemical plant 25 female workers were examined, mainly those, working at the presses and welding with a long working record of 3 - 6 years in the said professions. In some of them, examined for ear - larynx different degree of hyperemia of the mucous membrane of the upper respiratory tract was observed, on its whole extent, or only on the organic parts. Chronic bronchitis was found in 5, mildly expressed emphysema of the lungs in 3 and remaining signs of pleurisy in 2.

As to the cardio-vascular system in 14 men vascular hypotonia (R/R 90 - 110/55-65) and in 4 mildly expressed hypertonia (R/R 140 - 165/80-85) was detected. Thudding sound of the heart, its enlargement and the data of the ECG: Low T-wave of heart, not less than by 2 basic abduction and the roundness of the S - T interval, gave foundation, in some cases, to diagnose dystrophy of the myocardium.

In the examined group, in 6 workers hepatitis was diagnosed. At the same time, in some persons, simultaneously liver and stomach disease was detected. Not in one of the liver disease cases could we find in the anamnesis, or at the examination, signs of jaundice. Neither did we detect any bile pigment in the urine. In a considerable number of the examined workers small swelling of the liver, without characteristic pain and sensitivity at palpation was observed.

Analyzing the results of the medical examination, one must remark, that in a known part of the workers, changes in the upper and deeper respiratory tracts were detected. These findings are confirmed also by the data of the literature.

One must pay attention to the high percentage of skin injuries, which is, no doubt connected ethiologically to the action of sovol.

The presence of hepatitis in some workers, in contact with vinylchloride resin and vinylchloride plasticizers deserves serious consideration. Therefore further dynamic observations on the state of the health of the workers, who are in contact with vinylchloride resin and its plasticizers, are necessary, to prevent the development of severe liver damage. .

R e s u l t s .

1. - Into the composition of volatile substances, which form at the thermal finishing of vinylchloride resins and plasticizers, during the manufacturing organo-chlorine compounds, hydrocarbons, vapors of free hydrochloric acid and of carbon monoxide enter.

2. The action of these volatile substances are manifested in the irritation of the mucous membrane, mainly of the upper respiratory tracts; lengthy influence of finely dispersed dusts and vinylchloride resin vapors cause, besides, dryness and atrophy of the mucous membrane of the upper respiratory tracts, and is also responsible for the development of chronic bronchitis.

3. A considerable number of hepatitis among the examined workers, and also the change in the upper respiratory tracts, raise the question of the necessity for further dynamic research on the state of the health of the workers and to take a series of therapeutic-prophylactic measures, in particular by organizing heat and moisture*) inhalation of drugs for the workers.

4. At the use of vinylchloride sovol, as plasticizer, on most workers acne type skin injuries, with preferable location on the face and neck, were observed.

5. For the prophylaxis of skin diseases at the work with sovol, the following complex sanitary measures have to be taken: 1) securing for the workers work underwear and outfit; 2) construction of sanitary showers

*) (alkaline)

with separate undressing for home and work cloths. At the sanitary passage, there must be a vapor chamber for the low temperature steaming of underwear and work outfit, at a temperature of 110-120°, for one hour. The plant should be equipped with wash basins with hot and cold running water.

6. For the sanitation of the atmosphere, it is necessary to decrease, as much as possible, the degree of vinylchloride resin decomposition at its thermal finishing. This must be attained by standardizing its heat resistance, and also by controlling the temperature when the rollers, the presses and other equipment are heated, not to exceed 120-130°.

Of extremely great importance is the rationally equipped ventilation system, calculated on maximum screening-off the source of gas-, vapor- and dust separation.

In connection with the fact, that in some factories the inflammation of the condensate was observed, which occurred in the exhaust ventilation tubes in contact with open flame, the exhaust apparatus must be projected by observing the conditions, adopted by the construction legislation for construction, designated for the mixing of inflammable gaseous mixtures.

Таблица 9. Данные размера пылинок при различных способах бурения в процентах

Производственный процесс	Размер пылинок	
	до 2 μ	от 2 до 5 μ
Бурение глубоких скважин	98,5	1,5
Перфораторное бурение по груде с промывкой	98,4	1,6

бокими скважинами есть все предпосылки для резкого снижения пылеобразования вследствие лучшего контакта буровой пыли с водой, что обуславливается длиной бурки, большой подачей воды без воздуха.

Несмотря на то что нами были приняты меры для изоляции блока, в котором велись наблюдения, от остальных выработок с целью исключения влияния общего запыления воздуха подземных выработок, все же нельзя быть уверенным в том, что общая запыленность выработок не повлияла на наши исследования. Необходимо повторить наблюдения при более тщательной изоляции от остальных выработок или при условии применения других мероприятий, исключающих влияние общей запыленности воздуха выработок на пылеобразование при бурении глубокими скважинами. Это тем более необходимо в связи с тем, что бурение глубокими скважинами является прогрессивным методом как в экономическом, так и в гигиеническом отношении (устранение вибрации, шума, статического компонента в работе, сокращение буровых работ).

Выводы

1. На основании проведенных исследований нужно сделать вывод о том, что ни один из методов, применяемых для борьбы с пылью при бурении, не дает еще вполне положительного гигиенического эффекта.

2. Необходимо продолжить работу по изысканию новых смачивателей или пенообразующих веществ для целей более эффективной борьбы с пылью при бурении.

3. Однако до изыскания новых средств борьбы с пылью следует широко применять воду, поскольку она дает значительное снижение запыленности воздуха, особенно с добавлением мылонафта в количестве 0,2%.

С. Л. Трибух, Н. П. Тихомирова, С. В. Левина и Л. А. Козлов

Условия труда и мероприятия по их оздоровлению при производстве и использовании хлорвиниловых пластических масс

Из лаборатории производственных исследований Института гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР

Производство хлорвиниловых пластических масс, а также и различных изделий из них в течение последнего десятилетия получило значительное развитие. Между тем в гигиеническом отношении это производство мало изучено.

Основным сырьем при изготовлении хлорвиниловых пластических масс является хлорвиниловая смола, которая получается из винилхлорида — бесцветного газа, конденсирующегося при 12—14° в жидкость с удельным весом 0,86—0,90. Винилхлорид в свою очередь получается при взаимодействии газообразных продуктов разложения паров нефти (винила) и газообразного хлора. В дальнейшем винилхлорид конденсируется с применением дихлорэтана и подвергается полимеризации в автоклавах. Таким образом, полихлорвиниловая смола является продуктом полимеризации винилхлорида. Благодаря стойкости к действию щелочей, разбавленных кислот, стирга, бензина и смазочного масла полихлорвиниловая смола применяется для производства кислотоупорных прокладок, тканей для спецодежды, заменителей кожи и др.

При изготовлении различных изделий полихлорвиниловая смола пластифицируется сложными эфирами фталевой кислоты (дибутилфталат), фосфорной кислоты (трикрезилфосфат), смесью хлордифенилов (совол) или хлорированных нафталинов (головакс). Выбор пластификатора зависит от назначения изготавливаемой пластической массы.

Винилхлорид, согласно литературным данным, относится к слабым наркотикам. Наркотические концентрации его для человека находятся в пределах от 75 до 250 мг/л. Согласно данным Петропавловского (1942), летучие вещества, выделяющиеся при нагреве хлорвиниловой смолы и пластиков до 135—165°, вызывают у животных в условиях однократной задержки в зависимости от концентрации следующие явления: раздражение слизистых оболочек, нарушение дыхания, поражения центральной нервной системы, расстройство координации движений и гибель при явлениях асфитических судорог.

Совол и головакс, входящие в хлорвиниловые пластики в качестве пластификаторов, обладают общим и местным токсическим действием. По общему воздействию на организм совол и головакс близки к хлорзамещенным углеводородам жирного ряда. В основном они оказывают действие на паренхиматозные органы. Тяжелое отравление протекает по типу острой или подострой желтой атрофии печени. В литературе описаны случаи смертельного исхода при отравлениях на производстве хлорированными нафталинами (головаксом) и дифенилами (соволом). Местное действие совола и головакса выражается в поражениях кожи типа акнеформных и эритематозно-везикулярных дерматитов.

Условия труда при работе с хлорвиниловыми пластическими массами изучались нами в заводских условиях в цехе хлорвиниловых пластиков при применении хлорвинилового пластика в качестве заменителя кожи и при применении его для изоляции электропроводов.

Производство хлорированных пластиков. В цехе хлорированных пластиков хлорвиниловая смола (белая порошкообразная масса) смешивалась с дибутилфталатом или с соволем в счислительных аппаратах при температуре 80—100°. Затем композицию передавали на вальцы, поверхность которых нагревалась до 130—160°.

В конце вальцевания хлорвиниловое полотно на вальцах разрезалось на узкие ленты, которые в дальнейшем сортировали и упаковывали в ящики.

При гигиеническом обследовании цеха хлорвиниловых пластиков производились исследования воздуха рабочих помещений на содержание в нем паров совола, хлорорганических соединений и паров соляной кислоты. Полученные при этом результаты приведены в табл. 1.

В воздухе рабочих помещений цеха хлорвиниловых пластиков, как это видно из данных, приведенных в табл. 1, концентрация хлорорганических соединений колебалась от 0,005 до 0,27 мг/л. В подготовительном отделении имело место выделение паров совола при нагреве, сливе и транспортировке его. Концентрации хлорорганических соединений, найденные в этом помещении (0,005 мг/л), с большой вероятностью могут быть отнесены главным образом за счет совола. У смесителей хлорорганические соединения были найдены в количестве от 0,01 до 0,08 мг/л, а у рабочего места вальцовщика — от 0,2 до 0,97 мг/л.

Таблица 1. Содержание хлорорганических соединений, совола и хлористого водорода в воздухе цеха хлорвиниловых пластикатов

Название отделения	Место взятия пробы	Концентрация в мг/л	
		хлорорганические соединения, в том числе совол ¹	хлористый водород
Подготовительное	В шкафу для подогрева совола	0,003	Не обнаруже
"	В середине помещения на уровне дыхания рабочего	0,003	" "
Смешения и вальцовки	У смесителя во время смешения компонентов . .	0,06—0,08	0,025
То же	У смесителя во время выгрузки композиций . .	0,01—0,08	Не обнаружен
" "	На рабочем месте вальцовщика	0,2—0,97	0,002
" "	У стола для остывающего пластика	0,27	Не обнаружен
Сверловочное	У рабочего места сверловщика	0,005	" "

В сортировочном отделении концентрации хлорорганических соединений обычно не превышали 0,05 мг/л. Хлористый водород мы находили лишь в отдельных пробах в количествах, не превышающих тысячных долей миллиграмма.

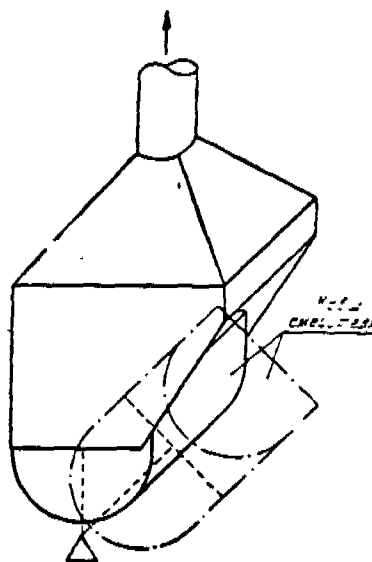


Схема шатрового укрытия смесителя

на вальцах, вынуждали рабочих перекрывать шиберы дулирующих патрубков и даже при этом струи воздуха, вырывающиеся через различные неплотности, сбивали работу вытяжных устройств, отклоняя конвекционные потоки, поднимающиеся от вальцов. Вместе с тем за-

В связи с применением совола серьезную опасность представляет наличие условий для загрязнения кожи ингредиентов, входящими в состав композиции. На коже рук рабочих в конце рабочего дня мы находили хлорорганические соединения.

Для борьбы с загрязнением воздуха цех оборудован приточной и вытяжной вентиляцией с механическим побуждением. Вытяжная вентиляция устроена по принципу местной вытяжки от зонтов, установленных над основными источниками выделения газа.

Эффективность вентиляции, как показали санитарно-техническое обследование, была недостаточной вследствие того, что подача воздуха производилась со скоростью только 7—8 м/сек на уровне плеч рабочего. Неприятные ощущения, вызываемые подобным способом подачи воздуха, наряду с раздуванием и охлаждением композиции

¹ В связи с недостаточной разработанностью метода раздельного определения хлорорганических соединений производилось их суммарное определение.

крытие приточных патрубков нарушало баланс между притоком и вытяжкой и влекло за собой неорганизованное поступление загрязненного воздуха из соседних помещений.]

Существенным дефектом вентиляционной системы являлась недостаточная эффективность малоемких зонтов, установленных над столами для готовой продукции и над смесителями. Значительно более эффективными оказались осуществленные по нашему проекту укрытия над смесителями в виде шатров с открытой передней стенкой (см. рисунок). При производительности в 1000 м³/час эти укрытия практически полностью локализовали выделения вредностей.

Применение хлорвиниловых пластикатов в качестве заменителей кожи. В производстве хлорвиниловой обуви основным сырьем является полихлорвиниловая смола, которая получается при полимеризации хлорвинила водноэмульсионным способом. Температура разложения этой смолы 130—150°. В качестве пластификатора здесь применяется дибутилфталат, а стабилизатором служит стеарат кальция.

Композиция для заготовки готовится путем смешения текстильного лоскута, пропитанного дибутилфталатом, и хлорвиниловой смолы в смесителе. Полученную композицию укладывают на нагретую до 170—200° и протертую после этого вазелином прессформу. Заполненную таким образом прессформу закрывают, выдерживают несколько минут, а затем ставят на непродолжительное время под горячий пресс.]

Композиция для верха обуви получается при смешении определенных количества полихлорвиниловой смолы и дибутилфталата в мешателе. Массу оставляют здесь для созревания на 12 часов при температуре 70°. После созревания композицию вальцуют при температуре 120—140° с добавлением стеарата кальция. Полученный после вальцевания хлорвиниловый пластикат перекалывают текстилем и прессуют при температуре 160°.

Анализы воздуха на содержание в нем вредных газов и паров в цехе хлорвиниловой обуви сведены нами в табл. 2.

Таблица 2. Концентрация газов и паров в воздухе рабочих помещений производства хлорвиниловой обуви в мг/л

Место взятия проб	Хлорорганические соединения				HCl			C (суммарно)			CO		
	концентрация в мг/л												
	минимальная	максимальная	средняя	минимальная	максимальная	средняя	минимальная	максимальная	средняя	минимальная	максимальная	средняя	
У вальцов . .	0,14	0,48	0,35	0,028	0,036	0,032	0,07	0,35	0,2	—	—	0,022	
У прессов . .	0,25	1,13	0,65	0,008	0,036	0,055	0,21	2,61	1,23	—	—	0,019	
В помещении сварочной	0,53	1,2	0,92	0,03	0,17	0,23	0,10	0,68	0,23	—	—	0,01	

Хлорорганические соединения, которые выделяются при термической обработке хлорвиниловой смолы, представляют собой отщепившиеся молекулы хлорвинила в различных количественных сочетаниях их цепных соединений. В воздухе рабочих помещений на производстве хлорвиниловой обуви эти соединения были найдены нами в количестве от 0,14 до 1,2 мг/л. Здесь были обнаружены также пары соляной кислоты в концентрациях от 0,008 до 0,17 мг/л, углеводороды (в суммарном их определении) от 0,21 до 2,61 мг/л и окись углерода в пределах от 0,01 до 0,022 мг/л.

Загрязнение воздушной среды хлорорганическими соединениями и парами соляной кислоты возрастало по мере повышения температуры нагрева при различных производственных операциях.

Вентиляция рабочих помещений осуществлялась с помощью нескольких вытяжных установок, первоначально предназначенных для местной вытяжки. Несмотря на сравнительно высокую кратность воздухообмена (10—20), эффективность вентиляции оказалась недостаточной. Основным дефектом ее было отсутствие местного удаления выделений, образующихся при обработке композиции на прессах, вальцах и при сварке обуви.

Установка зонтов над сварочными верстаками, обычно применяющихся в этом производстве, не эффективна и не может рассматриваться как местное вытяжное устройство, так как при сварке хлорвинилового обуви газы выделяются на уровне колен сидящего сварщика в непосредственной близости от его лица. Наиболее радикальным устройством в данном случае является вертикальный вытяжной канал против каждого из рабочих мест. Удаление воздуха может производиться через отверстие в столе верстака, верхняя часть которого при этом должна быть использована как плоский вытяжной канал.

Удовлетворительный эффект наблюдался и в случае вытяжки через горизонтальные короба, располагаемые на поверхности верстака. Скорость отсоса через вытяжные отверстия должна быть не менее 6 м/сек.

Применение хлорвиниловых пластикатов для изоляции электропроводов. На заводе, где хлорвиниловый пластикат используется в качестве изоляционного материала для электропроводов, покрытие провода хлорвиниловой оболочкой производится на шприцмашинах.

Во время сушки хлорвинилового пластиката в сушильных шкафах, а также при плавке его и при выходе провода в горячей оболочке из головки шприцмашины в воздух рабочего помещения выделяются следующие летучие вещества (табл. 3).

Таблица 3

Место взятия проб	Хлорорганические соединения		HCl		C (суммарно)		CO	
	концентрация в мг/л							
	минимальная	максимальная	минимальная	максимальная	минимальная	максимальная	минимальная	максимальная
У шприцмашины в зоне дыхания рабочего . . .	0,003	0,1	0,001	0,06	0,3	0,6	—	—
Над проводом, покрытым горячей пластмассой . .	0,14	0,65	Не обнаружена	—	—	—	0,017	0,05
В середине помещения	0,004	0,088	То же	—	—	0,11	—	0,02
Над сушильным шкафом	0,10	0,14	—	0,016	0,08	0,24	—	—

В составе летучих веществ, выделяющихся при нагреве хлорвинилового пластиката до 120—140°, содержатся хлорорганические соединения в количестве от 0,003 до 0,5 мг/л, пары свободной соляной кислоты 0

0,001 до 0,06 мг/л, углеводороды от 0,08 до 0,6 мг/л и окись углерода от 0,01 до 0,05 мг/л.

Вентиляция цеха осуществлялась с помощью вытяжных зонтов, установленных на телескопическом опуске над каждой головкой шприцмашины. Газы, выделявшиеся при сушке пластика в сушильных шкафах и при остывании хлорвинилового провода после выхода из головки шприцмашины, поступали в воздух рабочего помещения, поддерживая в нем значительные концентрации токсических веществ.

Результаты медицинского обследования рабочих. Медицинскому освидетельствованию были подвергнуты выборочные группы рабочих обследованных предприятий. В цехе хлорвиниловых пластикатов было осмотрено 48 человек, преимущественно вальцовщики. При рино-ларингологическом исследовании у значительной части рабочих в верхних дыхательных путях (в носу, гортани и трахее) были обнаружены белого цвета пленки, образовавшиеся в результате смещения пыли со слизистой. Эти пленки были плотны наощупь, и их трудно было удалить с поверхности слизистой оболочки. У 17 человек была установлена гиперемия слизистой оболочки верхних дыхательных путей. Явления хронического бронхита были найдены у 13 человек. Из изменений со стороны органов кровообращения должна быть отмечена сосудистая гипотония (90—100/45—50) у 13 человек, умеренная гипертония у одного, артерио-кардиосклероз — у 5 человек. Состояние желудочно-кишечного тракта характеризовалось у 10 обследованных явлениями хронического гастрита и у 2 — хронического колита. У 15 человек имелись изменения со стороны печени в форме более или менее выраженных гепатитов, сочетавшихся у 2 обследованных с явлениями холецистита.

Со стороны крови у 29 обследованных имели место низкие цифры гемоглобина: у одного — 46% а. у 22—50—55%, у 6—56—60%. Формула крови и РОЭ без особенностей.

Обращает на себя внимание, что у обследованной группы отмечались заболевания кожи (акне, комедоны), в особенности на лице, шее, груди. Поражения кожи наблюдались не только у лиц, соприкасавшихся с соволом, но и у тех, кто прямого контакта с ним не имел, но работал в том же помещении. Видимо, заболевания кожи вызывались воздействием совола при сорбции его паров.

На химическом заводе было обследовано 25 женщин-работниц, преимущественно прессовщицы и сварщицы, с преобладающим стажем работы в данной профессии от 3 до 6 лет. У некоторых из них, осмотренных ото-ларингологом, оказалась различной степени гиперемия слизистых оболочек верхних дыхательных путей на всем их протяжении или только на ограниченных участках. Хронические бронхиты были выявлены у 5 человек, умеренно выраженная эмфизема легких у 3, остаточные явления плеврита у 2 человек.

Со стороны сердечно-сосудистой системы у 14 человек установлена сосудистая гипотония (R/R 90—110/55—65) и у 4 человек умеренно выраженная гипертония (R/R 140—165/80—85). Глухие тоны сердца, расширение его границ и данные электрокардиограммы: низкий зубец T не менее чем в 2 основных отведениях и закругленность интервала S—T, дали основание в нескольких случаях диагностировать миокардиодистрофию.

В обследованной группе у 6 человек был диагностирован гепатит. При этом у некоторых лиц отмечено одновременно заболевание печени и желудка. Ни в одном из случаев заболевания печени мы не могли констатировать в анамнезе или при осмотре признаков желтухи. В моче желчных пигментов также не было. У значительного числа осмотренных обнаружено небольшое увеличение печени без характерных жалоб и чувствительности при пальпации.

Анализируя результаты медицинского обследования, необходимо отметить, что у известной части рабочих были обнаружены изменения со стороны верхних и более глубоких дыхательных путей. Эти наблюдения подтверждаются и литературными данными.

Обращает на себя внимание высокий процент кожных поражений, что этиологически, несомненно, связано с воздействием совола.

Серьезного внимания заслуживает наличие гепатитов у некоторых рабочих, соприкасающихся с хлорвиниловой смолой и хлорвиниловыми пластикатами. Необходимы поэтому дальнейшие динамические наблюдения за состоянием здоровья рабочих, соприкасающихся с хлорвиниловой смолой и ее пластикатами, чтобы предупредить развитие серьезных поражений печени.

Выводы

1. В составе летучих веществ, образующихся при термической обработке хлорвиниловой смолы и пластикатов на производстве, входят хлорорганические соединения, углеводороды, пары свободной соляной кислоты и окись углерода.

2. Воздействие этих летучих веществ проявляется в раздражении слизистой оболочки преимущественно верхних дыхательных путей; длительное влияние высокодисперсной пыли и паров хлорвиниловой смолы вызывает, кроме того, сухость и атрофию слизистой оболочки верхних дыхательных путей, а также способствует развитию хронических бронхитов.

3. Значительное число гепатитов среди обследованных рабочих, а также изменения в верхних дыхательных путях ставят вопрос о необходимости дальнейших динамических наблюдений за состоянием здоровья рабочих и проведения ряда лечебно-профилактических мероприятий, в частности, организацию для рабочих тепловлажной (щелочной) ингаляции лекарственных веществ.

4. При применении в качестве пластификатора хлорвинилов совола у большинства рабочих наблюдались кожные поражения типа акне с преимущественной локализацией на лице и шее.

5. В целях профилактики кожных заболеваний при работе с соволом необходим следующий комплекс оздоровительных мероприятий: 1) обеспечение рабочих бельем и спецодеждой; 2) устройство душевой типа санитарного пропускника с отдельными раздевальными для домашней и рабочей одежды. При санитарном пропускнике должна быть оборудована паровая камера для пропарки белья и спецодежды при температуре 110—120° в течение часа. В цехе должны быть оборудованы умывальники с подведенной горячей и холодной водой.

6. Для оздоровления воздушной среды необходимо по возможности уменьшить степень разложения хлорвиниловой смолы при термической ее обработке. Этого можно достигнуть путем стандартизации ее термостойкости, а также путем регулирования температуры нагрева вальцов, прессов и другого оборудования, не допуская превышения ее сверх 120—130°.

Чрезвычайно важное значение имеет рационально оборудованная система вентиляции, рассчитанная на максимальное укрытие источников выделения газов, паров и пыли.

В связи с тем, что на некоторых производствах наблюдались случаи воспламенения конденсата, образующегося в вытяжных вентиляционных трубах при соприкосновении с открытым пламенем, вытяжные устройства должны проектироваться с соблюдением условий, принятых строительным законодательством для устройств, предназначенных к перемещению огнеопасных газовых смесей.

О способе определения степени «ржавости» соленой рыбы

Из кафедры общей гигиены Киргизского государственного
медицинского института

Как известно, соленая рыба способна подвергаться особому изменению, получившему в обиходном названии «ржавление». Это проявляется в видимом пожелтении поверхности рыбы, которое сопровождается развитием специфического запаха. В резких степенях этот процесс распространяется вглубь мускулатуры, вызывая в ней аналогичные изменения.

Многие авторы справедливо склонны связывать процесс «ржавления» рыбы с процессом распада жира и последующим превращением свободных непредельных жирных кислот в предельные кислоты и оксикислоты. Однако изменения, происходящие в соленой рыбе при ее «ржавлении», мы не можем отождествлять с изменениями в чистых жирах. Можно допустить, что в соленой рыбе находят отражение явления сложных расщепительно-окислительных процессов жиров, но в условиях белковой среды, содержащей к тому же много и иных веществ органического и неорганического характера.

Обычно степень ржавления соленой рыбы отмечается на основании органолептического ее исследования. Нам представлялось целесообразным дополнить такое впечатление объективными показателями. То, что нами предлагается ниже, позволяет вполне определенно уловить разные стадии ржавления рыбы.

Первое, что пришлось изучить, — это способ экстракции желтого вещества «ржавчины» каким-либо растворителем. Из нескольких испытанных растворителей (эфир, спирт, ацетон, вода) наиболее подходящим оказался спирт, который достаточно хорошо извлекает жирные кислоты и в то же время почти не извлекает нейтральные жиры. Спирт обладает и тем достоинством, что как вещество, смешивающееся с водой, не требует какой-либо особенной предварительной обработки объекта.

Второй пробой, примененной нами для изучения степени ржавления рыбы, была проба на альдегиды в спиртовом экстракте из соленой рыбы. Альдегиды являются одним из продуктов, получающихся при прогоркании жиров. Естественно было ожидать, что и в процессах ржавления этот продукт можно будет уловить.

Методика постановки опытов сводилась к следующему. Рыба осматривалась, и производилась оценка степени ржавления на основании органолептического исследования (нержавая, с поверхностной ржавчиной, с диффузной ржавчиной); после этого рыба очищалась от наружных покровов (чешуи, кожи), от внутренностей и по возможности от костей.

От каждой рыбы для получения средней пробы брали куски мяса из разных мест и пропускали через мясорубку для получения фарша или резали ножом на мелкие кусочки.

Мелкую рыбу после удаления кожи, внутренностей и костей пропускали целиком через мясорубку. Для получения пробы только ржавой части вырезали наиболее пораженные участки мяса в разных местах, а для получения менее ржавой части из этой же рыбы — мало ржавые участки мяса, преимущественно глубокие слои.

Для экстрагирования бралась навеска рыбы в 20 г. Навески помещали в колбы или небольшие склянки и пипеткой вводили 100 мл 96° этилового спирта. Сосуды плотно закрывали каучуковой или корковой пробкой. Рыбный фарш настаивался на спирте 2 часа при повторном встряхивании. Полученную жидкость фильтровали через бумажный складчатый фильтр в чистую посуду, которую затем плотно закрывали каучуковой или корковой пробкой.

A.D. McCormick Co.
P.O. Box 187
208 12th Street
Dunbar, W. Va 25064

NOTICE

WARNING CONCERNING COPYRIGHT RESTRICTIONS

The copyright law of the United States (Title 17, United States Code) governs the making of photocopies or other reproductions of copyrighted materials.

Under certain conditions specified in the law, libraries and archives are authorized to furnish a photocopy or other reproduction. One of these specified conditions is that the photocopy or reproduction is not to be "used for any purpose other than private study, scholarship, or research." If a user makes a request for, or later uses, a photocopy or reproduction for purposes in excess of "fair use," that user may be liable for copyright infringement.

This institution reserves the right to refuse to accept a copying order if, in its judgment, fulfillment of the order would involve violation of copyright law.

*Translation,
please.
MR Huffman
1-4-80*

UCC REC'D

DEC 25 1979 JAN 15 1980

M. R. Huffman LIBRARY-770

RECEIVED

JAN 15 1980

M. R. Huffman

for RNV

TO: Library 740-3
Library 770-4

LITERATURE REQUEST

If this is a request for a journal and is not available in the Technical Center, do you wish us to obtain it outside? YES ☐ NO ☐

NAME MR Huffman

BLDG./ROOM 3005-223

DATE 10-16-79

RUSH REQUESTS - Please give date when needed and provide source of reference.

PLEASE NOTE CHARGE NUMBER BELOW IF REQUEST FOR A LONG TERM LOAN OR A TRANSLATION.

50141-4074

AUTHOR(s) TRIBUKH, ET AL

TITLE WORKING CONDITIONS AND MEASURES FOR THEIR SANITATION IN THE PRODUCTION AND UTILIZATION OF VINYL CHLORIDE PLASTICS

PUBLISHER AND DATE GIGIENA SANIT 10:38, 1949

UCC REC'D

DEC 21 1979

JOURNAL TITLE Gigiena i Sanitarii (Moscow, U.S.S.R.)

LIBRARY-770

Volume No.:

Issue#:

Pages:

Year:

If Photocopy requested is not attached, see other side of this form for report.

*1933 - DOP
1943 - 150 commercially available*

UCC
068750