

The investigations resulted in the compilation of: a series of provisional sanitary standards and regulations designed to restrict the noxious environmental factors, to improve designing and maintenance of certain plants (sleeper impregnation, electric traction substations, painting shops) and also included a number of suggestions on the improvement of industrial ventilation and heating.

The investigation of fatiguability among the leading occupational groups of workers at the r. r. transport permitted to: obtain a number of advantages with respect to supplementary paid leaves and pensions; to establish a standard continuous riding time for locomotive operators, running their trains at an elevated speed rate.

The emergence of approved sanitary standards for reduced noise level in the r. r. rolling stock were helpful in that they enabled the designers and plants to build locomotives with cabins sealed off from the sources of noise.

The paper is concluded by the list of the next problems that face the hygienic science at the r. r. transport.

ВОПРОСЫ ТОКСИКОЛОГИИ В ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Л. Данишевский, Н. М. Егоров (Ленинград)

Научно-исследовательский институт полимеризационных пластических масс

(Поступила в редакцию 9/VI 1961 г.)

Решения майского Пленума (1958) ЦК КПСС и XXI съезда партии определили генеральную линию развития химии синтетических материалов в СССР. Развитие химии высокополимерных соединений должно обеспечить нужды различных областей народного хозяйства в новых синтетических материалах, а также растущие потребности трудящихся в предметах широкого потребления.

Исходными сырьевыми ресурсами, обеспечивающими развитие химии высокомолекулярных соединений, являются продукты переработки природных газов и каменного угля, отходы нефтепереработки, а также вещества растительного происхождения.

Применяемые в синтезе высокомолекулярных соединений химические вещества могут быть отнесены к следующим группам: 1) основные исходные материалы — мономеры; 2) вещества, имеющие вспомогательное значение в процессе полимеризации (катализаторы, инициаторы и регуляторы полимеризации, эмульгаторы, растворители); 3) вещества, участвующие в формировании свойства полимерных материалов, — пластификаторы, стабилизаторы, порофоры, смазки, наполнители и красители.

Наиболее важным химическим сырьем для синтеза высокомолекулярных соединений являются этилен, пропилен, другие олефины и их производные фенолы, винилароматические соединения (стирол, винилтолуол, α -метилстирол и др.), галондсодержащие ненасыщенные соединения, альдегиды, двухатомные и многоатомные спирты, дикарбоновые кислоты сложные эфиры акриловой и метакриловой кислот, простые и сложные эфиры винилового спирта, эфиры аллилового спирта, нитрилы акриловой, фумаровой и малеиновой кислот, органические перекиси — окись этилена и окись пропилена, эпокси соединения, диизоцианаты и ряд других веществ. Перечисленные вещества используются главным образом как мономеры.

Еще более велик список химических продуктов, употребляемых в качестве вспомогательных веществ в процессе полимеризации или в формировании физических свойств полимерных композиций. В качестве

катализаторов широко используются различные металлы, инициаторы — перекиси, полимеризации — металлы, сотни различных классов.

Исходные продукты химически агрессивны. Покровы и слизистые оболочки, вызывая полнотрахеита до диффузных изменений в легких, повреждают органы; многие из них вызывают изменения в па

Токсичность некоторых олефинов (С. Л. Данишевский). Их собственной токсичности. Например, токсичность зависит от загрязнителя. С. Л. Данишевский, Фторированные олефины. Точки зрения их взаимодействия с кислородом, фосген, по-видимому, не имеют фтористого водорода. Предполагать, что токсичность проникнув в животную реакцию окисления.

При гигиенических исследованиях полимеров не мономера, но и побочных продуктов. Значительно больше

О токсичности полимеров. Положительные суждения полагают, что высокомолекулярные соединения токсичны, причем от температуры.

Вопрос о вредности приобретает значение для полимерных материалов, а также для производства обуви, предметов домашнего материала для пищи.

До недавнего времени главным образом за высокомолекулярными соединениями токсичности неблагоприятного влияния.

В течение «жизни» выделения и их реакция. По Шелтону (1958) реакция при переработке окислительная деструкция незаполимеризованных в процессе полимеризации высокомолекулярных пластификаторов, полимерных материалов, заподозренных в полимеризации полимер даже при

катализаторов широко используются щелочные и щелочноземельные металлы различные кислоты и основания, минеральные соли; в качестве инициаторов — различные перекисные соединения; регуляторов полимеризации — меркаптаны; пластификаторов и стабилизаторов — сотни различных веществ, относящихся к разным химическим классам.

Исходные продукта — мономеры, как правило, реактивны и биологически агрессивны. Они обладают способностью поражать кожные покровы и слизистые оболочки; некоторые из них являются аллергенами, вызывают полиморфные изменения в дыхательных путях (от трахеита до диффузного отека легких), оказывают влияние на кровотворные органы; многие мономеров могут быть причиной дистрофических изменений в паренхиматозных органах.

Токсичность некоторых мономеров, например фторированных олефинов (С. Л. Данишевский и М. М. Кочанов), определяется не только их собственной токсичностью, но и загрязняющими их примесями. Например, токсичность гексафторпропилена в очень большой степени зависит от загрязняющего его перфторизобутилена (В. Д. Бартенев, С. Л. Данишевский, М. М. Кочанов и И. Л. Крынская; Б. Д. Карпов). Фторированные олефины представляют также большой интерес и с точки зрения их возможных превращений; они активно вступают во взаимодействие с кислородом воздуха, причем образуется фтористый фосген, по-видимому, быстро подвергающийся гидролизу с образованием фтористого водорода. По аналогии с реакциями *in vitro* можно предположить, что таким же превращениям подвергнутся эти вещества, проникнув в животный организм, где доминирующей реакцией является реакция окисления.

При гигиенической оценке воздушной среды в производствах некоторых полимеров необходимо ориентироваться не только на токсичность мономера, но и побочных продуктов этих синтезов, обладающих иногда значительно большей ядовитостью, чем основное химическое сырье.

О токсичности высокополимерных соединений имеются противоположные суждения. Одни считают их материалами инертными, другие полагают, что высокомолекулярные соединения в той или иной степени токсичны, причем опасность для окружающих возрастает по мере повышения температуры, воздействующей на эти полимерные композиции.

Вопрос о вредности или безвредности высокополимерных соединений приобретает значение в связи с перспективой использования полимерных материалов в промышленности, в гражданском строительстве, а также для производства предметов широкого потребления — одежды, обуви, предметов домашнего обихода, игрушек, тары и упаковочного материала для пищевых продуктов и т. д.

До недавнего времени токсикологические исследования были посвящены главным образом химическому сырью, используемому для синтеза высокомолекулярных материалов и очень мало уделялось внимания изучению токсичности самих полимерных композиций и возможности неблагоприятного влияния их на животный организм.

В течение «жизни» полимерных материалов может иметь место выделение ими ряда составных элементов вследствие процессов старения. По Шелтону (Schelton), одним из наиболее важных факторов старения при переработке и использовании полимерных систем является окислительная деструкция. При этом полимер будут покидать не только незаполимеризовавшиеся мономеры, но и другие вещества, участвующие в процессе полимеризации или в формировании физических свойств высокомолекулярных композиций. Эти вспомогательные продукты — пластификаторы, стабилизаторы, катализаторы и др. — находятся в полимерных материалах не в химической, а в механической связи с запполимеризовавшимся мономером и могут отторгаться и покидать полимер даже при обычной температуре окружающего воздуха.

Согласно Штергеру (Stäger), «старение пластмасс охватывает все техноклиматические, механические, физические, химические и электрические влияния на процессы, которые в условиях производства и эксплуатации в своей совокупности, действуя с поверхности или изнутри, ведут к окончательному разрушению материала».

Борьба со старением полимерных материалов является не только проблемой технико-экономического характера, но и вопросом, имеющим гигиеническое значение. Задача заключается в том, чтобы ввести в полимерные композиции предупреждающие их старение эффективные стабилизаторы, представляющие собой практически нетоксичные продукты. Поэтому одной из задач токсикологических исследований в области химии высокомолекулярных соединений является изучение токсичности веществ, используемых для стабилизации полимерных композиций.

В формировании токсических свойств полимерных материалов большое значение имеют и пластификаторы. Взаимодействуя с полимерами, пластификаторы также не вступают с ними в химическую реакцию, а лишь проникают между звеньями макромолекул полимера. Пластификаторы, как и стабилизаторы, мигрируют из высокополимеров и в случае их токсичности могут оказать неблагоприятное влияние на людей, пользующихся пластифицированными полимерными изделиями.

Гигиеническое значение пластификаторов определяется также и тем, что их содержание в композициях достигает 40—60% и что они выделяются из полимерных материалов как при синтезе этих высокополимерных соединений, так и при их применении. В качестве пластификаторов используется много различных соединений, однако особенно ядовитыми являются хлорированные нафталины, дифенилы и триорткрезилфосфат.

Кожное, а также сенсibilизирующее действие некоторых конденсационных смол в настоящее время уже не вызывает сомнения. Постоянный контакт с фенолформальдегидными, мочевино-формальдегидными, эпоксидными смолами, а также с аминопластами часто является причиной различных дерматозов. Согласно Лефо (Zéfaux), эти дерматозы возникают вследствие высокой щелочности смол.

Не индифферентны для кожных покровов и полимеризационные смолы. Эрвье и Тессье (Hervieux, Tessier) при обследовании 145 человек, имевших контакт с поливиниловыми пластмассами, у 17 выявили экзематозные дерматиты и раздражение слизистой оболочки носа.

За последнее время появились исследования, посвященные изучению токсичности самих полимеров. Китихей, Миясаки (Ketichey, Mejasaky) и соавторы изучали влияние на кровь кроликов (при внутривенном введении) поливинилацетата, поливинилового спирта, полистирола, метакрилата и сополимера хлористого винила и хлористого винилидена.

Введение производилось ежедневно в течение 2 недель, при этом наблюдалось некоторое отставание в весе, а также небольшие изменения со стороны красной и белой крови.

Г. В. Ломонова показала, что полимер акрилонитрила (полинак) кумулируется в организме, вызывая изменения в печени, почках и щитовидной железе.

Бернт (Bernt) после 16-месячного скармливания масляных взвесей измельченного поливинилхлорида, содержащего в качестве стабилизатора соединения свинца или цинка, обнаружил в мозгу и костях подопытных животных свинец и цинк, а в печени и почках — только цинк; им же была доказана растворимость поливинилхлорида в кишечном и желудочном соке.

Куоз (Quoos) полагает, что полимерные материалы неактивны, так как не подвергаются воздействию ферментов организма, вместе с тем он приводит результаты опытов Машмана (Muschman), согласно кото-

рым прием внутрь поли и гипертрофии почечной

Серьезное внимание материалами ряда соединений в условиях термического распада, входящих в состав полимеризации, проду, стабилизаторов, п, тов, принимавших участие свойств данного в ции полимеров.

Согласно Уол (V), содержат примерно 4 образцов димеров, три Клини (Achhammer, T), структуры базируется загрязнений, хотя „ст, ние на количественную активации». Авторы например поли-α-мет, туре 200—250°, то он, номером. Другие же, ном ряд продуктов р, углерода. Полиизобу, более крупные проду, тов распада и их исп, от химического строе

Известно, что при фенол и формальде, М. М. Кочанов при фтористого и хлорист, распаде фторопласта при нагреве стабили, жил среди продуктов альдегиды (в том чис, В продуктах распада Е. Н. Комарова вы, стирол, дибутилфтал

Говоря о продук, лов, мы сталкиваем, ность вопросом, о т, зовых смесей непост

При механическ, образование аэрозо, внимания. До сих п, ных материалов в э, ности их разорбтивн, ным образом гигиен

Аэрозолям выс, соответствующее ви, труднорастворимые (при заглатывании) чего их растворим, повышаются.

Большое значе, высокополимерных, мерных композиций

рым прием внутрь полистирола приводил к отставанию веса животных и гипертрофии почечной паренхимы.

Серьезное внимание должно быть уделено выделению полимерными материалами ряда составных элементов. При нагреве высокополимерных соединений в условиях переработки или потребления наблюдается термический распад, имеет место активное выделение мономеров, входящих в состав полимера, но не успевших прореагировать при процессе полимеризации, продуктов деполимеризации до мономера включительно, стабилизаторов, пластификаторов, катализаторов и других продуктов, принимавших участие в процессе полимеризации или в формировании свойств данного высокополимера и продуктов термической деструкции полимеров.

Согласно Уол (Vall), летучие продукты при пиролизе полистирола содержат примерно 40% мономера и 60% других осколков, главным образом димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров. Ахгаммер, Трион, Клин (Achhammer, Tryon, Kline) считают, что «большинство явлений деструкции базируется на основной структуре полимера, а не на следах загрязнений, хотя „структуры следов“ и загрязнения оказывают влияние на количественную характеристику скоростей разложения и энергии активации». Авторы установили, что «если некоторые полимеры, например поли- α -метилстирол, подвергнуть разложению при температуре 200—250°, то они распадаются с образованием исключительно мономеров. Другие же полимеры, например полиметилен, дают в основном ряд продуктов разложения, содержащих от 2 до 5 и более атомов углерода. Полиизобутилен распадается частью на мономер, частью на более крупные продукты распада. Скорость образования этих продуктов распада и их испарение зависят от химической структуры, а также от химического строения (вытянутого или разветвленного) полимера».

Известно, что при нагреве фенолформальдегидных смол выделяется фенол и формальдегид, полиуретановых смол — синильная кислота. М. М. Кочанов при деструкции фторопласта-3 наблюдал выделение фтористого и хлористого водорода, а А. И. Жемердей при термическом распаде фторопласта-4-фосгена и фтористого водорода. Б. Ю. Калинин при нагреве стабилизированного полиэтилена низкого давления обнаружил среди продуктов термической деструкции, кроме окиси углерода, альдегиды (в том числе формальдегид) и хлорорганические соединения. В продуктах распада стирольно-нитрильного прочного пластика (СНП) Е. Н. Комарова выявила окись углерода, нитрил-акриловую кислоту, стирол, дибутилфталат и синильную кислоту.

Говоря о продуктах термической деструкции полимерных материалов, мы сталкиваемся с нерешенным, имеющим исключительную важность вопросом, о токсиколого-гигиенической оценке сложных парогазовых смесей непостоянного состава.

При механической обработке высокополимерных соединений имеет образование аэрозолей, которым до недавнего времени не уделялось внимания. До сих пор нет данных о роли аэрозолей высокомолекулярных материалов в этиологии пылевых заболеваний легких и о возможности их разорбтивного действия. Имеющиеся работы посвящены главным образом гигиенической оценке пыли фено-и аминопластов.

Аэрозолям высокополимерных соединений должно быть уделено соответствующее внимание, ибо часто практически нерастворимые или труднорастворимые соединения в легких (при вдыхании) и в кишечнике (при заглатывании) подвергаются глубоким изменениям, в результате чего их растворимость, а следовательно, и всасываемость сильно повышаются.

Большое значение для оздоровления условий труда при синтезе высокополимерных соединений, а также для успешного внедрения полимерных композиций в быт имеет гигиеническая стандартизация. Гиги-

ническая стандартизация этих соединений должна ограничить содержание в них неположительно полимеризовавшихся мономеров, а также вспомогательных веществ, используемых в процессе полимеризации и в формировании свойств полимерных материалов и находящихся лишь в механической связи с остальными элементами высокополимеров. Гигиеническая стандартизация должна предусмотреть возможность выщелачивания компонентов полимерных материалов в условиях контакта с агрессивными для них средами, а также возможность распада их при термическом воздействии.

Гигиеническая стандартизация должна охватить и мономеры, содержащие примеси, присущие сырью, из которого данное вещество синтезировано. Эти примеси обычно составляют ничтожный удельный вес и, как правило, мешают нормальному процессу полимеризации. Между тем эти примеси могут усиливать токсические свойства основного вещества или придавать ему новый характер токсического действия.

Установление степени токсичности и характера действия вновь вводимых в народное хозяйство и быт химического сырья и синтезируемых из него высокополимерных соединений позволит своевременно: 1) наметить гигиенические требования к устройству и содержанию промышленных предприятий, где осуществляется синтез высокомолекулярных соединений и их переработка; 2) предложить ориентировочные предельно допустимые концентрации изучаемых веществ для воздуха производственных помещений и воздушного бассейна санитарных зон; 3) дать материал для гигиенической стандартизации высокомолекулярных соединений, а также химического сырья, используемого для их синтеза; 4) дать гигиеническую оценку высокополимерам с точки зрения возможности использования их в промышленности и в коммунальном строительстве, а также для производства предметов широкого потребления; 5) рекомендовать принципы оказания первой помощи и патогенетической терапии при отравлении этими веществами.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартонов В. Д., Данишевский С. Л., Кочанов М. М. и др. В кн.: Материалы научной сессии по токсикологии высокополимерных соединений. М.—Л., 1961, стр. 21. — Данишевский С. Л., Кочанов М. М. Гиг. труда и проф. заболевания, 1961, № 3, стр. 3. — Жемердей А. И. Труды юбилейной научной сессии Ленинградск. санитарно-гигиенического мед. ин-та, 1958, т. 44, стр. 164. — Калинин Б. Ю. В кн.: Материалы научной сессии по токсикологии высокомолекулярных соединений. М.—Л., 1961, стр. 40. — Карпов Б. Д. Тезисы докл. отчетной годичной научной конференции Ленинградск. санитарно-гигиенического мед. ин-та, посвящ. XXII съезду КПСС, 1961, стр. 62. — Комарова Е. Н. В кн.: Материалы научной сессии по токсикологии высокомолекулярных соединений. М.—Л., 1961, стр. 37. — Кочанов М. М. Труды Ленинградск. санитарно-гигиенического мед. ин-та, 1960, т. 62, стр. 39. — Крылова М. И. Тезисы докл. итоговой научной конференции Московск. научно-исслед. ин-та гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана. М., 1961, стр. 66. — Ломоносова Г. В. В кн.: Материалы научной сессии по токсикологии высокомолекулярных соединений. М.—Л., 1961, стр. 45. — Орлов Н. И. Гиг. и сан., 1945, № 4—5, стр. 17. — Русин Н. М. Там же, 1959, № 7, стр. 42. — Черкинский С. Н., Акулов К. И., Рублева М. Н. Там же, стр. 69; там же, 1961, № 1, стр. 95. — Bernt O., Plaste u. Kautschuk, 1959, Bd. 6, S. 347. — Hervieux M. M., Tessier, Arch. Mal. prof., 1959, v. 20, p. 61. — Ingle G. W., SPE J., 1960, v. 16, p. 203. — McCollister D. D., Sauber W. J., Kunststoffe, 1958, Bd. 48, S. 350. — Schultz K. H., Hermann W. P., Lit. M. L. Truffert, Arch. Mal. prof., 1959, v. 20, p. 43. — Quooss H., Gesundheitsgefahren in der Kunststoffindustrie. Leipzig, 1959 — Wall L. A., SPE J., 1960, v. 16, p. 810.

PROBLEMS OF TOXICOLOGY IN THE CHEMISTRY OF HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS

S. L. Danishevsky, N. M. Egorov

Summary

In the synthesis of high-molecular compounds use is made of monomers, catalysts, initiators and regulators of polymerization, emulsifying agents, solvents, plastizing

agents, stabilizers, porophores belong to different chemical as a rule, are reactive and in instance of fluorated olefines the admixtures contaminating oxygen. In so far as the toxic that this increases with the time of polymeric stuffs, become. Prevention of polymers but also a hygienic one. A substances which may be use polymers subjected to heating of monomers and of other st and formation of the proper mechanical processing of high in the etiology of dust-induc hygienically work conditions successful utilization in the nation tization is of particular import

ОСНОВНЫЕ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ

В.

Харьковский

(П)

Центральной задачей является раскрытие ча решается в двух аспекта действия пыли и биохимической соединительной ткани. В научно-исследовательской работе по силикозу разработать Все проведенные до нас кварцевая пыль является ния, но ни одно из них не коллагена.

Исходя из того фак активным продуктивных рытие патогенеза пневм биосинтеза коллагена п мического исследования вильность такого п Л. И. Слуцкого (Кривований). Он установил, «растворимых коллагено происходит в ранние с ральный растворимый к введения пыли. В этот п предшественников ами

Одновременно происхо: жуточного вещества сое плываются также некот Подтверждением а являются исследования о силикозе (М. П. Окун

agents, stabilizers, porophores, lubricators, fillers and colouring agents. These substances belong to different chemical groups and possess varying degrees of toxicity. Monomers, as a rule, are reactive and biologically aggressive. The toxicity of some monomers (for instance of fluorated olefines is not only determined by their own toxicity, but also by the admixtures contaminating them, and by their ability to react with the atmospheric oxygen. In so far as the toxicity of high-polymers is concerned, many are of the opinion that this increases with the rising temperature of the surrounding air. During the "life-time" of polymeric stuffs, because of the ageing, they may give out a series of their components. Prevention of polymer ageing is not just a technical and economical problem, but also a hygienic one. A task of major importance is the inquiry into the toxicity of substances which may be used for the stabilization of polymeric compositions. With the polymers subjected to heating there occurs a thermal decomposition with the separation of monomers and of other stuffs having participated in the process of polymerization and formation of the properties specific to polymer products. In the wake of the mechanical processing of high-polymers comes the formation of aerosols, whose significance in the etiology of dust-induced affections demands as yet further studies. To improve hygienically work conditions during synthesis of high-polymers and to promote their successful utilization in the national economy and for domestic purposes their proper standardization is of particular importance.

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ БОРЬБЫ С СИЛИКОЗОМ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА УКРАИНЕ

В. К. Навроцкий (Харьков)

Харьковский институт усовершенствования врачей

(Поступила в редакцию 14/VI 1961 г.)

Центральной задачей медицинской науки в проблеме пневмокониозов является раскрытие патогенеза пылевого фиброза легких. Эта задача решается в двух аспектах: в аспекте физико-химического механизма действия пыли и биохимического механизма образования патологической соединительной ткани под влиянием действия пыли.

В научно-исследовательских институтах Украины вопросы патогенеза силикоза разрабатываются в основном в биологическом аспекте. Все проведенные до настоящего времени исследования утверждают, что кварцевая пыль является причиной патологического коллагенообразования, но ни одно из них не вскрывает механизма усиленного образования коллагена.

Исходя из того факта, что усиление коллагенообразования является активным продуктивным процессом, сделано предположение, что раскрытие патогенеза пневмокониозов заключается в выяснении механизма биосинтеза коллагена под влиянием различных видов пыли путем динамического исследования аминокислотного состава легочной ткани. Правильность такого предположения подтверждена исследованиями Л. И. Слуцкого (Криворожский институт гигиены труда и профзаболеваний). Он установил, что под влиянием кварцевой пыли нарастание «растворимых коллагенов» (биологические предшественники коллагена) происходит в ранние сроки развития фиброза. Так называемый нейтральный растворимый коллаген повышается уже в первые недели после введения пыли. В этот период происходит накопление пролина и лизина, предшественников аминокислот-коллагена оксипролина и оксилизина. Одновременно происходит накопление мукопротеидов — основного межтканевого вещества соединительной ткани. Наряду с коллагеном накапливаются также неколлагеновые белки, богатые тиразином.

Подтверждением активности процесса биосинтеза коллагена являются исследования окислительных процессов в легочной ткани при силикозе (М. И. Окунь) и установление роста накопления в легких