

Alcuni aspetti della tossicologia dell materie plastiche

R. Forquet

Di pari passo ai sorprendenti sviluppi, particolarmente di questi ultimi anni, nella produzione ed impiego delle materie plastiche, i problemi relativi alla tossicologia hanno presentato un crescente interesse, sia in relazione alle norme igieniche da adottare nella fabbricazione di tali prodotti, che in relazione alla tossicità degli svariati manufatti che con le materie plastiche si possono fabbricare.

L'autore si propone di illustrare brevemente alcuni degli aspetti fondamentali di tali problemi.

Premesse

La crescente varietà di materie plastiche, prodotte in questi ultimi anni, è dovuta principalmente alla possibilità, realizzata dalla chimica organica moderna, di sintetizzare i prodotti chimici base per la loro fabbricazione.

Ciò ha permesso una enorme diffusione di tali prodotti, in quanto ha reso anche possibile la fabbricazione, a prezzi sufficientemente convenienti, delle materie prime fondamentali.

La maggior parte delle materie plastiche è chimicamente inerte, quindi i manufatti con esse fabbricati si possono considerare tali e perciò non dannosi alla salute. Qualche volta però possono crearsi condizioni particolari durante la lavorazione (eccessiva degradazione termica con liberazione di monomero, stabilizzanti impiegati etc.), per cui quanto detto in precedenza non risulta valido.

In aggiunta alle materie plastiche vere e proprie, vi sono spesso altri prodotti chimici come attivatori, catalizzatori, stabilizzanti, pigmenti, etc., a causa dei quali può risultare compromessa l'inertia chimica del manufatto finale.

In molti casi ciò non presenta alcun interesse in quanto la tossicità che ne può derivare è talmente esigua da non pregiudicare la realizzazione; in altri casi invece, specialmente quando le materie plastiche vengono in contatto con la pelle o i cibi, anche la minima tossicità va presa in seria considerazione. Fondamentale soprattutto è considerare l'impiego al quale la materia plastica viene destinata e quindi scegliere il tipo e gli ingredienti ausiliari più adatti.

Le materie plastiche in generale

I polimeri sintetici si possono suddividere in due categorie fondamentali:

- a) — polimeri di condensazione
- b) — polimeri di addizione

Com'è noto, la macromolecola dei primi si forma per unione di due molecole di monomero con eliminazione di acqua od altri composti chimici, mentre per i secondi l'unione avviene per rottura di doppi legami.

Una ulteriore suddivisione è possibile in polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti a seconda che il polimero venga rammollito od indurito dal riscaldamento.

Polimeri di condensazione

I principali polimeri di condensazione sono quelli che risultano dall'unione di più molecole di fenolo, cresolo, urea o melammina con più molecole di formaldeide.

Nella fabbricazione e nell'uso di queste resine, in talune circostanze, può liberarsi formaldeide, in quantità dipendente da fattori diversi, tra cui principalmente il rapporto dei diversi ingredienti, il grado di polimerizzazione, l'uso di particolari additivi.

I vapori che si liberano durante la fabbricazione o la lavorazione delle resine a base di formaldeide sono generalmente trascurabili per cui non si verificano quasi mai veri e propri fenomeni di intossicazione. Abituamente basse concentrazioni nell'aria possono produrre leggere irritazioni e lacrimazioni, ma tali sintomi scompaiono quasi sempre in breve tempo ed il soggetto si adatta ai vapori.

La respirazione di vapori ad alta concentrazione può produrre edemi polmonari ed emorragie, ma tanto è reso impossibile dalla incapacità dell'individuo a trattenersi, anche per breve tempo, in ambienti di formaldeide ad alta concentrazione.

Alcuni casi di intossicazione acuta si sono talvolta verificati, ma rientrano più nella caratteristica dell'infortunio che di una vera malattia professionale.

Oltre alle resine per la categoria del più importante gruppo. Nylon è il nome generico a base di poliammide moplastiche prodotte con acidi bibasici di elevato, costituenti che si possono di articoli in nylon così ad esempio: tessiture, ingranaggi. Un tipo di nylon (e plico), che è poi quasi stato impiegato per centi risultati.

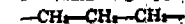
Tale Nylon è stato drenaggio interni; al to una diminuzione microrganismi pato. Le poliammide possono essere prodotte come prodotti la salute, e ne è un to dal nylon partigliamenti, anche in. Alcuni tipi di nylon ti chimici ausiliari la tossicità vanno a prietà di questi ult

Polimeri di addizione

I polimeri di addizione però in comune l'unione delle molecole a doppio legame, cipali:

Polietilene

Uno dei più importanti gruppi è il polietilene, che è un polimero a 1 centinaia di gruppi.



Allo stato puro, è inerte e non è stato impiegato in applicazioni mediche o con i tessuti umani. È stato impiegato, in campo ortopedico in occasioni eccezionali.

Polimetilmetacrilato. Il polimetilmetacrilato è la polimerizzazione del metacrilato.

generale

sono suddividere in due

zione

cola dei primi si forma
le di monomero con el-
li composti chimici, men-
avviene per rottura di

è possibile in polimeri
rimolindurenti a seconda
ammolito ed indurito dal

one

condensazione sono quelli
il più molecole di fenolo,
con più molecole di for-

l'uso di queste resine, in
liberarsi formaldeide, in
tori diversi, tra cui prin-
ci diversi ingredienti, il
l'uso di particolari ad-

durante la fabbricazione o
a base di formaldeide sono
per cui non si verificano
momenti di intossicazione.
irrazioni nell'aria possono
e lacrimazioni, ma tali
sempre in breve tempo
vaporì.

ad alta concentrazione
ionari ed emorragie, ma
dalla incapacità dell'indi-
per breve tempo, in am-
la concentrazione.

ne acuta si sono talvolta
nella caratteristica del-
la malattia professionale.

Oltre alle resine formaldeidiche, va considerato nella categoria dei prodotti di condensazione, un altro importante gruppo di polimeri: le poliammidi.

Nylon è il nome generico dato alle fibre sintetiche a base di poliammidi. Le poliammidi sono resine termoplastiche prodotte dalla condensazione di diammine con acidi bibasici. Poiché il numero di questi acidi è elevato, considerevole è il numero di poliammidi che si possono fabbricare. Una estesa varietà di articoli in nylon viene prodotta al giorno d'oggi; così ad esempio: tessuti, pettini, spazzole, calze, guarnizioni, ingranaggi, parti di motori elettrici, etc. Un tipo di nylon (esametildiammina ed acido adipico), che è poi quello più largamente fabbricato, è stato impiegato per suture chirurgiche con soddisfacenti risultati.

Tale Nylon è stato anche impiegato per fasciature e drenaggi interni; alcuni esperimenti hanno mostrato una diminuzione della flora batterica e di alcuni microrganismi patogeni come lo *Staph. aureus*.

Le poliammidi possono essere generalmente considerate come prodotti chimici inerti, non dannosi alla salute, e ne è una prova il largo sviluppo ottenuto dal nylon particolarmente nel campo dell'abbigliamento, anche intimo.

Alcuni tipi di nylon possono contenere altri prodotti chimici ausiliari e pertanto, dal punto di vista della tossicità vanno considerati in relazione alle proprietà di questi ultimi.

Polimeri di addizione

I polimeri di addizione sono di diversi tipi, essi hanno però in comune il metodo di formazione, ossia l'unione delle molecole di monomero per rottura di un doppio legame. Tra questi vogliamo citare i principali:

Polietilene

Uno dei più semplici esempi dei polimeri di questo gruppo è il polietilene che si ottiene per polimerizzazione dell'etilene sotto pressione.

E' un polimero a lunga catena contenente diverse centinaia di gruppi CH_2 di formula bruta $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$.

Allo stato puro, è completamente innocuo. Il polietilene è stato impiegato con successo in numerose applicazioni medico-chirurgiche, a contatto prolungato con i tessuti umani.

E' stato impiegato, con apparente successo, anche in campo ortopedico in operazioni al femore. In talune occasioni eccezionali, ha prodotto però leggere fibrosi.

Polimetilmetacrilato

Il polimetilmetacrilato viene prodotto per polimerizzazione del metacrilato di metile.

Il polimero è abbastanza inerte dal punto di vista chimico; viene impiegato nel campo medico per la fabbricazione di lenti, denti artificiali, strumenti chirurgici etc.

E' stato impiegato in operazioni al femore ed al cranio con risultati incoraggianti. In taluni casi, particolarmente se allo stato di polvere molto fine, può provocare leggere dermatiti a causa di una modesta depolimerizzazione con liberazione di metacrilato di metile monomero.

Leggere irritazioni al sistema respiratorio possono essere provocate anche dalla inalazione di polvere finemente suddivisa di polimetacrilato.

Cloruro di polivinile

Il cloruro di polivinile è ottenuto mediante polimerizzazione del cloruro di vinile. Il polimero è chimicamente inerte e pertanto completamente innocuo. I manufatti in P.V.C. contengono però, oltre al polimero vero e proprio, sostanze aggiuntive indispensabili alla sua lavorazione come stabilizzanti termici ed alla luce, plastificanti, lubrificanti, cariche, pigmenti etc.

Particolarmente per quanto si riferisce agli stabilizzanti ed ai plastificanti, non è sempre possibile disporre di prodotti che siano perfettamente atossici. Il problema è sentito in maniera evidentemente più sensibile, nel campo alimentare dove il P.V.C. ed i suoi copolimeri sono impiegati, particolarmente in America, per interessanti applicazioni.

Un altro campo dove il problema della tossicità presenta un grande interesse è quello del trasporto dell'acqua potabile mediante condutture in cloruro di polivinile e tale problema può essere facilmente collegato al precedente.

Nel caso di film per l'imballaggio di prodotti alimentari ed in genere in tutte le applicazioni dove l'atossicità è richiesta, è indispensabile esaminare i seguenti due punti fondamentali, una volta associata come nel caso appunto del P.V.C., l'inerzia della resina impiegata:

- 1) — determinare se qualcuno dei componenti il film migrano nel prodotto alimentare nelle più sfavorevoli condizioni di tempo e temperatura
- 2) — determinare se qualcuno dei componenti è solubile in acqua o nei grassi.

Se non c'è migrazione o solubilità, il problema della tossicità non esiste. Qualora invece queste due condizioni fondamentali non fossero rispettate, bisognerà esaminare accuratamente la tossicità di quei componenti che migrano o sono idro o liposolubili.

Nel caso specifico del cloruro di polivinile, a meno che non si impieghi cloruro di polivinile rigido, e ciò non è sempre possibile, va presa in esame la tos-

siciltà dei plastificanti. I plastificanti rappresentano infatti un problema abbastanza serio a causa della loro, spesso sensibile, migrabilità.

Riportiamo qui di seguito un elenco dei principali plastificanti dimostratisi atossici dopo un approfondito esame farmacologico:

- Etili ftalati etilglicolato
p. terziario butil fenilsalicilato
- 2-Etlesil difenil fosfato
- Butil ftalati butil glicolato
- Glicerol monooleato
- Acetil tributiti citrato
- Di-iso-butil adipato

Un esame accurato è stato eseguito su un considerevole numero di ftalati, ma questi, a causa della loro solubilità nei grassi, presentano alcune limitazioni di impiego.

Film preparati impiegando plastificanti come il D.O.P. possono essere adatti all'imballaggio di prodotti alimentari ad elevato contenuto in acqua come frutta fresca e vegetali in genere.

Un altro problema importante nel caso del cloruro di polivinile è quello relativo agli stabilizzanti.

Riportiamo qui di seguito un elenco degli stabilizzanti considerati completamente atossici

- Monostearato di alluminio
- Carbonato di calcio
- Stearato di calcio
- Glicerofosfato di calcio
- Fosfato mono, bi e tricalcico
- Oleato di calcio
- Ricinoleato di calcio
- Stearato di magnesio
- Glicerofosfato di magnesio
- Fosfato bisodico
- Monofenilurea

I composti sopra riportati non sono però i migliori stabilizzanti termici del cloruro di polivinile, né sono adatti per la fabbricazione di manufatti trasparenti. L'aspirazione a soddisfare tali requisiti rende difficile il problema della stabilizzazione atossica.

Gli stabilizzanti più efficaci per il P.V.C., e cioè quelli a base di bario, cadmio, piombo e gli organostannici non possono essere evidentemente considerati come prodotti atossici, ma il problema va riguardato considerando la loro solubilità in acqua e nei grassi e corrispondentemente le solubilità dei prodotti che si formano per reazione degli stabilizzanti

con l'acido cloridrico proveniente dalla degradazione termica del cloruro di polivinile.

C'è anche da tener in considerazione il fatto che questi stabilizzanti sono così intimamente mescolati e conglobati nel manufatto, che ne risulta difficile l'estrazione da parte di eventuali liquidi a contatto. A conforto di tanto, alcune esperienze hanno mostrato che manufatti in P.V.C. stabilizzati con composti di piombo, hanno lasciato passare in soluzione soltanto trascurabilissima quantità di sali di piombo dopo prolungata immersione in acqua.

A questo punto viene da pensare alle condutture di piombo adottate sin dall'epoca degli antichi romani senza alcun danno alla salute pubblica, ai recipienti in rame per la cucina, alle scatole metalliche per la conservazione dei cibi. In questi casi l'atossicità è garantita dalla insolubilità.

Attualmente non esistono norme circa l'impiego degli stabilizzanti ed i produttori di manufatti in cloruro di polivinile tendono a scartare a priori gli stabilizzanti di per sé tossici da quelle applicazioni dove è richiesta la atossicità. Ma questo problema sarà certamente più approfondito in un prossimo futuro con lo svilupparsi delle applicazioni del cloruro di polivinile particolarmente nel campo degli alimentari e delle condutture per acqua.

Unitamente ai plastificanti ed agli stabilizzanti è comune impiegare prodotti lubrificanti nella fabbricazione di manufatti in cloruro di polivinile. Per questi il problema della tossicità si presenta meno grave. I saponi metallici, come gli oleati, i palmitati, gli stearati di calcio e di magnesio, l'acido stearico, la cera carnauba, le paraffine, possono infatti essere impiegati senza alcun timore.

Altre resine

Oltre a quelle citate, numerose sono ancora le resine sintetiche che trovano applicazione nella pratica di tutti i giorni.

Perfettamente atossiche si possono considerare le seguenti:

- Acetato di polivinile
- Copolimeri cloruro-acetato di vinile
- Copolimeri cloruro di vinile-cloruro di vinilidene
- Polistirolo
- Acetato di cellulosa
- Poliesteri tipo acido tereftalico-glicol etilenico
- Copolimeri butadiene-acrilonitrile

Per queste evidentemente valgono tutte le riserve già esposte a riguardo degli ingredienti ausiliari necessari alla loro utilizzazione nelle pratiche applicazioni.

Il peso delle grandi
isolate con Cadocite
che dovevano reggere
il campo base,
oscillava tra i 26 e

La garanzia necessaria
danno le infuocate
nate, ove vengono
più elevate del n.
farmaceutico, foto-
poteva essere data
simo potere di is-
desse quei requisiti
lità che erano stati
cartone ondulato. A
in modo più che
dotto dalla Società
Si tratta di una re-
cloruro di polivinile
lule chiuse. All'a-
poroso, vacuolare,
a cellule chiuse, e
cole regolari sono
reti: a questa pe-

FILE COPY
DO NO

VS

RECEIVED
MAR 8 1974
W. H. M.

UCC
041283