

M. Kennedy - per your request

TRANSLATION:

Getmanenko, E. N., S. M. Shmuilovich, T. A. Kalmykova, N. M. Gulyaeva, E. G. Trofimova, and E. G. Pomerantseva: HYGIENIC-CHEMICAL STUDY OF POLYMER MATERIALS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE. (Sanitarno-khimicheskie issledovaniya polimernykh materialov na osnove polivinilkhlorida.) *Plast. Massy*, No. 12, pp. 72-74, 1989.

It is known that from a health standpoint, polymer materials have a number of disadvantages. They can release various substances (monomers, plasticizers, initiators, stabilizers, etc.) into the atmosphere. Many of these substances have toxic properties.

Polymers are also used for manufacturing various items (coatings, materials for packing and storing food products, children's toys, etc.). They are subject to especially strict requirements for medical applications.

The first stage in the hygienic evaluation of a material is hygienic-chemical testing, which consists in studying the qualitative and quantitative composition of the substances migrating from the polymer into the air and other media.

The qualitative identification of the gases released was done as follows. A polymer sample was placed in a one-liter cylindrical steel container. The lid of the container was sealed by means of a Teflon gasket. The container with the sample was placed in a thermostat and heated to the necessary temperature. The products released into the gas phase were carried by a stream of helium into a trap in the form of a concentrator with an adsorbent, cooled by liquid nitrogen. The adsorbent was Tenax GC. The combination of trap cooling plus the use of such a heat-stable (up to 400°C) and hydrophobic polymer sorbent with a small specific surface (19 m²/g) made it possible to ensure

CTL032097

CERTAINTEED CORPORATION
CORPORATE LIBRARY
1000 ... CENTER

maximum trapping of the complex mixture of compounds and the desorption of these substances from the sorbent at elevated temperature.

The trap/concentrator was a glass tube 10 cm long with an inside diameter of 3 mm, equipped with a polished section at one end and packed with sorbent and sealed at both ends with corks made of fiber glass thread.

The gas products released were identified by chromatography-mass spectrometry. We used an MX-1331 chromatograph-mass spectrometer, which is a combination instrument based on a Biokhrom-18 chromatograph and an MX-1331 magnetic mass spectrometer, with a rapid scanning and mass spectrum recording system. After the gas products were trapped, the trap/concentrator was placed in the evaporator of the Biokhrom-18 chromatograph at the inlet to the analytical column.

The chromatogram was recorded in parallel by means of the flame ionization detector of the chromatograph and the monitor (full ion flux detector) of the mass spectrometer. When the maximum of the chromatographic peak was reached, the mass spectrum was fixed on the monitor at a scanning rate of 2.5 sec/ten.

Unknown compounds were identified by comparing the mass spectra obtained with reference spectra. We also made extensive use of the Kompas-MS information retrieval system developed for mass spectrometry at the Research Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences. This system was used in a dialog mode on an ES-1035 computer. The data base of this system was comprised of 26,300 mass spectra recorded on magnetic disk.

The main components in the gases released from linoleum are methyl ethyl ketone and cyclohexanone, which are used as solvents when the printed design

is applied (Figure 1). From the bottles used for packaging veg table oil, trichloroethylene (from the PVC, in which it is used as a molecular weight regulator), toluene (from the epoxidized vegetable oil used as a stabilizer and plasticizer), and ionol (antioxidant) are released.

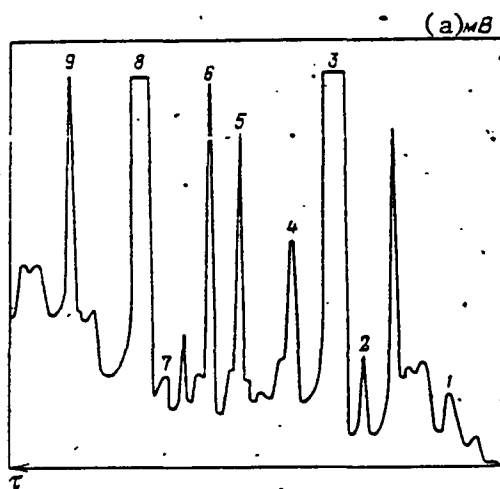


Figure 1. Chromatogram of the gas products released from freshly prepared PVC-linoleum: 1 -- benzene; 2 -- toluene; 3 -- methyl isobutyl ketone [sic]; 4 -- decane; 5 -- chlorobenzene; 6 -- undecane; 7 -- dodecane; 8 -- cyclohexanone; and 9 -- 2-ethylhexanol. KEY: (a) mV.

Using the data obtained, it is possible to predict the content of substances released at the workplace, taking into account the size of the shop, the number of shifts, and the quantity of plastisol produced.

The quantitative analysis of the organic substances migrating into water from polymer materials is a more complex problem, since the concentration of migrating components is very small. Several methods used in analyzing aqueous media have been described: blowing an inert gas through and trapping the

components released, extraction with solvents, adsorption on a solid support, etc. Each of these methods has its advantages and disadvantages.

The quantitative determination of the substances released into the air and aqueous media from the materials studied was done in accordance with known methods [1, 2] and GOST 26150-84. But in a number of cases it was necessary to develop new methods designed for concentrating the trapped components on a solid adsorbent, followed by their thermal desorption in the evaporator of the chromatograph (as in the qualitative analysis).

In order to avoid using liquid nitrogen for cooling the trap and in order to do the trapping at room temperature, half of the trap was packed with activated carbon SKT, and the other half was packed with the Tenax GC adsorbent. To determine the content of light chloro-containing hydrocarbons (vinyl chloride, methyl chloride), we used a trap completely filled with activated carbon.

The dimensions of the separation column and the analytical conditions were selected as a function of the composition of the identified impurities. We first determined the absolute sensitivity indices on the basis of pure substances.

The quantitative evaluation of the gas emissions was done under conditions of both the use and processing of the polymer materials.

We found that the gas products released from D-37-F plastisol held at 160°C for 20 minutes contain 0.3 mg/kg vinyl chloride, 8.4 mg/kg acetone, 16.3 mg/kg benzene, 1.3 mg/kg toluene, 1.3 mg/kg xylene, 2.5 mg/kg butanol, 3.6 mg/kg undecane, 6.1 mg/kg undecene, 10.4 mg/kg 1-chloro-2-ethylhexane, 110.0 mg/kg 2-ethylhexyl alcohol, 505.0 mg/kg phenol, and 5711.0 mg/kg dioctyl phthalate (Figure 2).

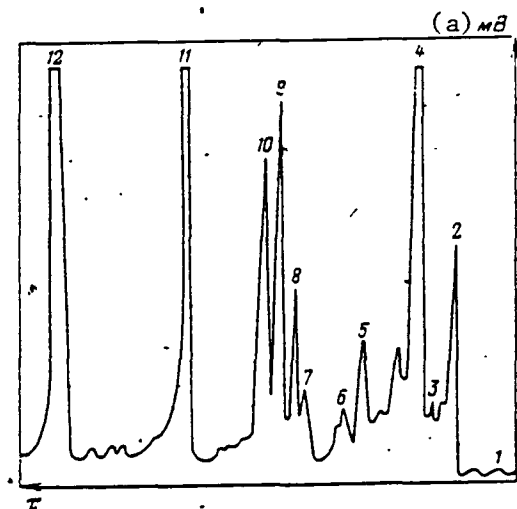


Figure 2. Chromatogram of the gas products released from D-37-F plastisol: 1 -- vinyl chloride; 2 -- acetone; 3 -- 2-ethylhexene; 4 -- benzene; 5 -- toluene; 6 -- n-butanol; 7 -- xylene; 8 -- undecane; 9 -- undecene; 10 -- 2-ethylchlorohexane; 11 -- 2-ethylhexanol; and 12 -- phenol. KEY: (a) mV.

To analyze the aqueous extracts, we used two methods: analysis of the equilibrium vapor [3] and solvent extraction. In accordance with the first method, the analyzed components were distributed between an aqueous and vapor phase in accordance with their distribution coefficient (K): $K = C_{liq}/C_g$, where C_{liq} and C_g are the content of the component in the liquid and gas phases, respectively.

A low distribution coefficient in water is characteristic for hydrocarbons, halogen derivatives, aromatic substances, and other compounds, i.e., compounds contained in almost all the polymer materials studied.

This method was used to study aqueous extracts of vinyl chloride, trichloroethylene, vinyl acetate, hydrocarbons with up to 10 C atoms, alcohols with up to 8 C atoms, benzene, toluene, and other compounds.

The content of such high-boiling organic substances as phenol, ionol, higher alcohols, and phthalates was determined by the extraction method. For this purpose, 100 mL of the water studied was extracted with 5 mL of hexane, the phases were separated, and the hexane fraction was evaporated to a volume of 0.2 mL and analyzed by the usual gas chromatographic method.

The table shows the results of the analysis of the organic substances released into an aqueous medium from a polyvinyl chloride injection-molded plastic designed for making the soles of athletic, casual, and leisure footwear.

QUANTITATIVE CHARACTERISTICS OF THE COMPOUNDS RELEASED INTO THE AQUEOUS EXTRACT FROM PLP-3A PVC PLASTIC. KEY: (a) compound; (b) allowable migration coefficient, mg/L; (c) detection threshold, mg/L; (d) content* (in mg/L) after holding for the following number of days; (e) vinyl chloride; (f) toluene; (g) 2-ethylhexyl alcohol; (h) dimethyl phthalate; (i) ionol; and (j) dioctyl phthalate.

Соединение (a)	ДКМ. мг/л (b)	Пре- дел обна- руже- ния. мг/л (c)	Содержание* (в мг/л) после выдержки в течение, сут (d)		
			1	2	3
Винилхлорид (e)	0.01	0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Толуол (f)	0.5	0.005	0.04	0.01	0.005
2-Этилгексиль- ловый спирт (g)	—	0.005	0.25	0.26	0.25
Диметил- фталат (h)	2.0	0.03	2.9	2.0	1.0
Ионол (i)	—	0.005	0.005	0.005	0.005
Диоктил- фталат (j)	2.0	0.01	0.28	0.08	0.05

*Average result of four tests.

On the basis of the mass spectrometric data on the gaseous organic components released into the atmosphere, it could be hypothesized that these same components can also be released into water. The studies conducted do not confirm this hypothesis. For example, ionol is very volatile and is present in a

fairly large quantity in the gas ous emissions, but it is present in very small amounts or not at all in the aqueous extracts. On the other hand, the phthalates are virtually absent from the gases released, but are present in fair amounts in the aqueous extracts.

The quantitative results obtained on the aqueous extracts are compared with their acceptable levels according to the allowable migration coefficient, while the results on the gaseous emissions into the atmosphere are compared with the maximum allowable concentrations (MAC) in the atmosphere or work-place. When the established standards are exceeded, a material is not r com-mended for use.

Thus a program has been proposed for the primary evaluation of the hygienic-chemical characteristics of polymer materials, a program which makes it possible to obtain the most complete assessment of the migration of toxic compounds into the atmosphere and aqueous media.

REFERENCES

1. Methodological Guidelines for the Public Health Control of Polymer Building Materials Designed for Use in the Construction of Dwellings and Public Buildings. Moscow, USSR Ministry of Health, 1980, No. 2158-80.
2. Methodological Guidelines for the Hygienic Evaluation of Clothing and Footwear Made from Polymer Materials. Moscow, USSR Ministry of Health, 1977.
3. Vitenberg, A. G. and B. V. Ioffe: *Gazovaya Ekstraktsiya v Khromatograficheskom Analize*. (*Gas Extraction in Chromatographic Analysis*.) Khimiya, Leningrad, 1982.

CTL032104

CUSTOMER'S COPY
COMPLIES WITH COPYRIGHT
CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE

chemical studies of polymeric materials
based on polyvinyl chloride

Пласт. массы. 1989, № 12

Санитарно-химические
исследования полимерных
материалов на основе
поливинилхлорида

Е. Н. ГЕТМАНЕНКО, С. М. ШМУЙЛОВИЧ,
Т. А. КАЛМЫКОВА, Н. М. ГУЛЯЕВА,
Е. Г. ТРОФИМОВА, Э. Г. ПОМЕРАНЦЕВА

Известно, что полимерные материалы с гигиенической точки зрения обладают рядом недостатков. Они могут выделять в воздушную среду помещений различные вещества (мономеры, пластификаторы, инициаторы, стабилизаторы и т. д.). Многие из этих веществ обладают токсическими свойствами.

Полимерные материалы применяются и для изготовления товаров народного потребления (облицовка, материалы для изготовления упаковки и хранения пищевых продуктов, детские игрушки и т. д.). К ним предъявляются особо строгие требования со стороны медицинских служб.

Первичным этапом гигиенической оценки материала являются санитарно-химические испытания, заключающиеся в изучении качественного и количественного состава веществ, мигрирующих из полимера в воздушную и другие среды.

Качественную идентификацию продуктов газовой выделения проводили следующим обра-

зом. Образец полимера помещали в стальной цилиндрический сосуд емкостью 1 л. Крышка сосуда уплотнялась с помощью фторопластовой прокладки. Сосуд с образцом устанавливали в термостат, нагретый до необходимой температуры. Продукты, выделившиеся в газовую фазу, переносились потоком гелия в ловушку, представляющую собой концентратор с адсорбентом и охлаждающуюся жидким азотом. Адсорбентом служил Tenax GC. Сочетание охлаждения ловушки с использованием такого термостойкого (до 400 °С) и гидрофобного полимерного сорбента с небольшой удельной поверхностью (19 м²/г) позволило обеспечить максимально полное улавливание сложной смеси соединений и десорбцию этих веществ с сорбента при повышенной температуре.

Ловушка-концентратор представляла собой стеклянную трубку длиной 10 см и внутренним диаметром 3 мм со шлифом на одном конце, заполненную сорбентом и закрытую с обоих концов пробками из нитей стеклоткани.

Идентификацию продуктов газовой выделения проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Использовали хромато-масс-спектрометр МХ-1331, представляющий собой комбинированный прибор на основе хроматографа «Биохром-18» и магнитного масс-спектрометра МХ-1331 с системой быстрой развертки и регистрации масс-спектров. После улавливания продуктов газовой выделения ловушку-концентратор устанавливали в испаритель хроматографа «Биохром-18» на входе в аналитическую колонку.

Хроматограмма параллельно регистрировалась с помощью пламенно-ионизационного детектора хроматографа и монитора (детектора полного ионного тока) масс-спектрометра. В момент достижения максимума хроматографического пика на мониторе фиксировался масс-спектр со скоростью сканирования 2,5 с/декада.

Идентификацию неизвестных соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров со спектрами каталогов. Также широко использовали информационно-поисковую систему для масс-спектрометрии «Компас-МС», разработанную в НИОХ СО АН СССР. Эта система была реализована в диалоговом режиме на ЭВМ ЕС-1035. Базу данных этой системы составляли 26300 масс-спектров, записанных на магнитном диске.

Основными компонентами в газовой выделениях из линолеума являются метилэтилкетон и циклогексанон, применяющиеся

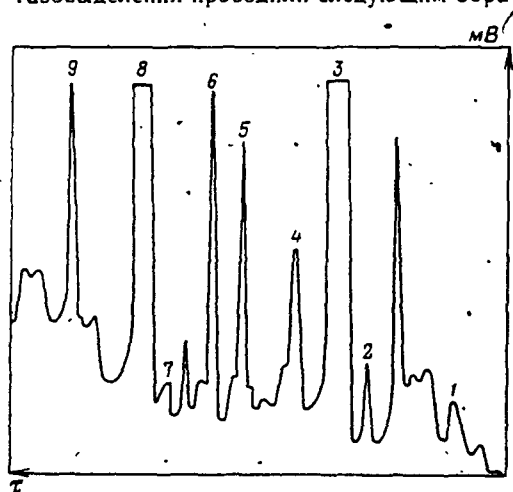


Рис. 1. Хроматограмма продуктов газовой выделения из свежеприготовленного ПВХ-линолеума.
1 — бензол; 2 — толуол; 3 — метилизобутилкетон; 4 — декан; 5 — хлорбензол; 6 — ундекан; 7 — додекан; 8 — циклогексанон; 9 — 2-этилгексанол.

72 Калмыкова, Т. А.
Гуляева, Н. М.

DX-109

лимера помещали в стальной сосуд емкостью 1 л, уплотнялась с помощью прокладки. Сосуд с образцами в термостат, нагретый температуры. Продукты, газовую фазу, переносили в ловушку, представляющую собой адсорбент, находящийся жидким азотом. Адсорбент Терах GC. Сочетание адсорбента с использованием такого (до 400 °C) и гидрофобного сорбента с небольшой площадью (19 м²/г) позволило практически полное улавливание соединений и десорбцию сорбента при повышенной

температуре. Представляла собой трубку длиной 10 см и внутренним диаметром 3 мм со шлифом на одном конце и закрывалась пробками из инт

термостат. Продукты газовой фазы выделялись методом хромато-масс-спектрометрии. Использовали хроматограф MX-1331, представляющий собой прибор на базе «Биохром-18» и магнетометра MX-1331 с системой развертки и регистрации. После улавливания продуктов в ловушку-концентратор испаритель хроматографа входе в аналитическую

камеру параллельно регистрируются пламенно-ионизационный хроматограф и монитор ионного тока) масс-спектр достижения максимума пика на мониторе масс-спектр со скоростью 2,5 с/декада.

Для неизвестных соединений в сравнении полученных спектров с каталогами. Так, использовали информационную базу для масс-спектрометрии, разработанную в НИОХ СО. Система была реализована на ЭВМ ЕС-1035. Этой системы составляли уровни, записанные на магнит

компонентами в газовой фазе являются метилэтилгексанон, применяющиеся

44 Trofimova, E. G.

45 Pomerantseva, E. G. Пласт. массы, 1989, № 12

в качестве растворителей при нанесении печатного рисунка (рис. 1). Из бутылок, используемых для расфасовки растительного масла, выделяются трихлорэтилен (из ПВХ, в котором он играет роль регулятора молекулярной массы), толуол (из эпоксицианированного растительного масла, являющегося стабилизатором и пластификатором) и ионол (антиоксидант).

Количественное определение веществ, выделяющихся в воздушную и водную среды из исследуемых материалов, проводили по известным методикам [1, 2] и ГОСТ 26150-84. Однако в ряде случаев необходима разработка новых методик, предусматривающих концентрирование улавливаемых компонентов на твердом адсорбенте с последующей их термической десорбцией в испарителе хроматографа (как и при качественном анализе).

Чтобы избежать применения жидкого азота для охлаждения ловушки и проводить улавливание при комнатной температуре, половину ловушки заполняли активированным углем марки СКТ, а другую — адсорбентом Терах GC. Для определения содержания легких хлорсодержащих углеводородов (винилхлорида, хлористого метила) использовали ловушку, полностью заполненную активированным углем.

Размеры колонки для разделения и условия анализа подбирали в зависимости от состава идентифицированных примесей.

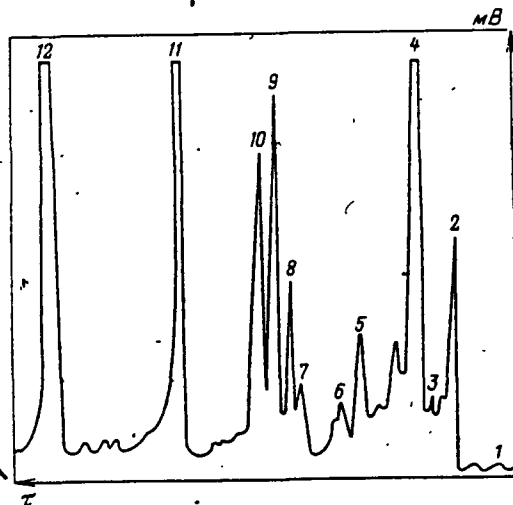


Рис. 2. Хроматограмма продуктов газовой фазы из пластинола марки Д-37-Ф. 1 — винилхлорид; 2 — ацетон; 3 — 2-этилгексен; 4 — бензол; 5 — толуол; 6 — н.бутанол; 7 — ксилол; 8 — ундекан; 9 — ундецен; 10 — 2-этилхлоргексан; 11 — 2-этилгексанол; 12 — фенол.

Предварительно определяли абсолютные коэффициенты чувствительности по чистым веществам.

Количественную оценку газовой фазы проводили в условиях как эксплуатации, так и переработки полимерных материалов.

Установлено, что в продуктах газовой фазы из пластинола марки Д-37-Ф, выдержанного при 160 °C в течение 20 мин, содержится 0,3 мг/кг винилхлорида, 8,4 мг/кг ацетона, 16,3 мг/кг бензола, 1,3 мг/кг толуола, 1,3 мг/кг ксилола, 2,5 мг/кг бутанола, 3,6 мг/кг ундекана, 6,1 мг/кг ундецена, 10,4 мг/кг 1-хлор-2-этилгексана, 110,0 мг/кг 2-этилгексанола, 505,0 мг/кг фенола, 5711,0 мг/кг диоктилфталата (рис. 2).

Используя полученные данные, можно прогнозировать содержание выделяющихся веществ на рабочем месте с учетом размеров цеха, сменности и количества выпускаемого пластинола.

Количественный анализ органических веществ, мигрирующих в воду из полимерных материалов, является более сложной задачей, так как концентрация мигрирующих компонентов очень низка. Описаны несколько методов, применяющихся при анализе водных сред: продувка инертным газом с улавливанием выделяющихся компонентов, экстракция растворителями, адсорбция на твердом носителе и т. д. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки.

Для анализа водных вытяжек использовали два метода: анализ равновесного пара [3] и экстракцию растворителем. Согласно первому методу анализируемые компоненты распределяются между водой и паровой фазой в соответствии с их коэффициентом распределения (K): $K = C_{ж}/C_{г}$, где $C_{ж}$, $C_{г}$ — содержание компонента в жидкой и газовой фазах соответственно.

Малый коэффициент распределения в воде характерен для углеводородов, галогенпроизводных, ароматических и других соединений, т. е. соединений, содержащихся почти во всех исследованных полимерных материалах.

Этим методом исследовали водные вытяжки винилхлорида, трихлорэтилена, винилацетата, углеводородов с числом атомов C до 10, спиртов с числом атомов C до 8, бензола, толуола и других соединений.

Содержание таких органических веществ с высокой температурой кипения, как фенол, ионол, высшие спирты и фталаты, определяли методом экстракции. Для этого 100 мл исследуемой воды экстрагировали

① Розенблюм, Л. А.
 ① Овчинников, Е. Ю.
 ② Тиманин, Е. М.

Анализ

Пласт. массы, 1989, № 12

Анализ

Количественная характеристика выделяющихся в водную вытяжку соединений из ПВХ-пластиката марки ПЛП-ЗА

Соединение	ДКМ, мг/л	Пред-дел обна-руже-ния, мг/л	Содержание* (в мг/л) после выдержки в течение, сут		
			1	2	3
Винилхлорид	0,01	0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Толуол	0,5	0,005	0,04	0,01	0,005
2-Этилгексил-ловый спирт	—	0,005	0,25	0,26	0,25
Диметил-фталат	2,0	0,03	2,9	2,0	1,0
Инол	—	0,005	0,005	0,005	0,005
Диоктил-фталат	2,0	0,01	0,28	0,08	0,05

* Средний результат 4 опытов.

Примечание: ДКМ — допустимый коэффициент миграции

② SU

5 мл гексана, отделяли фазы, упаривали гексановую фракцию до объема 0,2 мл и анализировали обычным методом газовой хроматографии.

В таблице приведены результаты анализа органических веществ, выделяющихся в водную среду из поливинилхлоридного литьевого пластиката, предназначенного для изготовления подошв спортивной, домашней и прогулочной обуви.

На основании данных масс-спектрометрии по газовой выделению органических компонентов в воздушную среду можно предположить, что эти же компоненты могут выделяться и в воду. Проведенные исследования не подтверждают это предположение. Например, инол очень летуч и в достаточно большом количестве содержится в газовой выделении, но его очень мало или он совсем отсутствует в водных вытяжках. Наоборот, фталатов почти нет в газовой выделении, но в достаточных количествах они присутствуют в водных вытяжках.

Полученные количественные результаты по водным вытяжкам сравниваются с их допустимыми уровнями по ДКМ, результаты по газовой выделению в воздушную среду — с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) в атмосфере или в рабочей зоне. В случае превышения установленных норм материал не рекомендуется для применения.

Таким образом, предложена схема первичной оценки санитарно-химических характеристик полимерных материалов, позво-

ляющая наиболее полно оценить миграцию токсичных соединений в воздушную и водную среды.

Литература

1. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий. М., Минздрав СССР, 1980, № 2158-80
2. Методические указания по гигиенической оценке одежды и обуви из полимерных материалов. М., Минздрав СССР, 1977.
3. Витенберг А. Г., Иоффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л., Химия, 1982.

Method for determination of

viscoelastic properties of polymeric materials
 УДК 678.01:539.32

Метод определения вязкоупругих свойств полимерных материалов

Л. А. РОЗЕНБЛЮМ, Е. Ю. ОВЧИННИКОВ, Е. М. ТИМАНИН, В. А. АНТОНЕЦ, Ю. П. ГОРЕЛОВ

Для определения показателей вязкоупругих свойств полимеров используется большое число виброакустических методов [1, 2]. Однако при частоте колебаний от десятков до тысяч Герц применение этих методов ограничено, несмотря на то, что значительная часть конструкций с деталями из полимеров, которые при эксплуатации подвергаются вибрационному или динамическому воздействию, работает именно в этом частотном диапазоне. Известен [3] вибрационный метод, позволяющий определять вязкоупругие свойства полимерных материалов в этих условиях. Однако в этом случае образец находится в статическом, напряженном состоянии, что затрудняет проведение испытаний вблизи температуры стеклования. Метод, описанный в работе [2], не обеспечивает высокой точности измерений достаточно жестких образцов из-за возникновения так называемой «паразитной» вибрации опоры вследствие передачи к ней колебаний от источника вибрации через испытуемый образец. Поэтому при испытаниях используют мягкие пленочные образцы. Однако изготовление таких образцов из ряда материалов невозможно или связано со значительными трудностями.

Представляло интерес усовершенствовать вибрационный метод, с помощью которого

можно и гости н: те от зование исключи и обеспе ходимых ний сте; закрепл: вибрати к массиве рается т ($f_0 = 1/2$ ного пад стоящего на нити. нансной груза) к: и образц: в образц: ния с: т — масс: лерометр: формы в: лы с аксе: варител: фазометр: рации сиг: через уси: ся изме: свойств м: Горизон: возбужде: считать п:

$$ES \frac{dU}{dX}$$

где E —
 S — площ:
 dU/dX —
 ности обр:
 грузу; $U =$

Рис. 1. Блок-схема измерений в 1 — образец; 4 — нить; 5 — метры; 8, 9 — вольтметр; 14 — ус