

УДК 615.9:614.84

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОКСИЧНОСТИ ОСНОВНЫХ ГРУПП АНТИПИРЕНОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Леонова Д.И.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

Сложная экологическая обстановка в Украине, связанная с практически неуправляемыми процессами антропогенного загрязнения окружающей среды, лежит в основе экологической патологии, профессионально обусловленных заболеваний и других нарушений здоровья населения, получивших обобщенное наименование «болезни цивилизации» [1]. В их этиологии важная роль принадлежит полимерным материалам, производство и внедрение которых во все сферы жизнедеятельности человека непрерывно возрастают [2, 3]. Прогресс в создании, промышленном производстве, применении полимеров и изделий из них, наряду с явными преимуществами перед традиционными материалами, имеет негативную сторону, обусловленную выделением в среду обитания и жизнедеятельности человека вредных летучих примесей на всех этапах их производства и применения [4-6], а также высокой горючестью и токсичностью продуктов термического разложения большинства выпускаемых полимеров [7]. В результате этого при их внедрении повышается не только общая пожароопасность зданий, сооружений, транспортных средств, но и риск развития заболеваний химической этиологии, отравлений среди населения, в первую очередь, пожарных-спасателей [8-11]. Поэтому, не случайно, токсикология горения стала одним из интенсивно развивающихся направлений экстремальной токсикологии и медицины катастроф [12, 13].

Постоянно возрастающие требования к пожарной безопасности и связанное с ними ужесточение гигиенических и противопожарных регламентов и норм во все большей степени обуславливают создание новых и модификацию существующих рецептур полимеров, направленные на сни-

жение их горючести и токсичности продуктов горения [14, 15]. Необходимо также совершенствовать и гармонизировать с международными требованиями систему испытаний пожароопасных свойств веществ, материалов и изделий для обеспечения сохранения жизни и здоровья людей при пожарах [16, 17].

В разработке полимерных материалов пониженной горючести в настоящее время можно выделить следующие основные направления [18]: 1. синтез негорючих и малогорючих полимеров; 2. химическая модификация полимеров; 3. применение антипиренов; 4. введение наполнителей; 5. нанесение огнезащитных покрытий; 6. комбинация различных способов получения материалов пониженной горючести, диктуемая соображениями целевого назначения материала, требованиями в отношении его технических и технологических показателей, стоимости и безопасности.

С позиций снижения горючести полимерных материалов первое направление является наиболее действенным и перспективным. Такие полимеры дороже обычных материалов, а объемы их производства - значительно меньше. Эти материалы используются при высоких температурах, под большой нагрузкой, в первую очередь, в аэрокосмической области, в электротехнике, электронике, на транспорте. Примерами специальных материалов являются полифениленсульфид, жидкокристаллические полимеры, полибутилентерефталат, а также термостойкие композиционные и модифицированные материалы, полученные на основе других пластиков [19, 20].

Модификация полимеров является способом изменения структуры и свойств макромолекул, позволяющим понизить

горючесть материалов. Любое изменение химической структуры полимерного вещества под влиянием химических и физических агентов может заметно сказываться на свойствах готового материала. По отношению к первоначальному, измененный продукт является модифицированным. К этому направлению относится модификация полимеров с целью повышения их термостойкости, снижения скорости газификации и выхода горючих газов, увеличения способности образования карбонизированного остатка в условиях пиролиза и горения [19].

Наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов является применение антипиренов. **Антипирены** (от греч. *anti* - «противодействие» и *pyr* - «огонь») – вещества, которые добавляются к материалам органического происхождения, таких как древесина, пластмасса, ткань, или наносятся на его поверхность для придания ему огнестойких свойств и снижения горючести [20]. Несмотря на принятую в пожаробезопасности терминологию, единого мнения по вопросу отнесения веществ и материалов к классу антипиренов не существует [2, 21, 22]. Тем не менее, все включаемые в эту группу вещества и составы представляют собой замедлители горения (*fire retardants*) или их смеси, как правило, взаимно усиливающие действие друг друга [23, 25].

Все антипирены (ретарданты) подразделяются на 3 большие группы [26].

1. Добавки, входящие в первую группу, химически взаимодействуют с полимером. Они применяются, в основном, для огнезащиты реактопластов. В эпоксидные смолы обычно вводят фосфорорганические соединения, а в полиэфирные и полиуретановые смолы в процессе их синтеза – бромсодержащие добавки, например, дибромнеопентилгликоль. Он содержит до 60% брома, характеризуется высокой термостабильностью и химической стойкостью, является высокоэффективным антипиреном. Достоинством этих добавок яв-

ляется сохранение физико-механических свойств материалов и изделий. В АБС пластики, полистирол, конструкционные термопласты, ненасыщенные полиэфирные и полиуретаны вводят в качестве антипирена дибромстирол.

2. Интумесцентные добавки останавливают горение полимера на начальных этапах возгорания, т. е. на стадии, характеризующейся наибольшим выделением горючих газообразных продуктов и интенсивным дымообразованием [27-29]. Интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Вспененный ячеистый коксовый слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени.

3. Добавки третьего типа механически смешиваются с полимером. Они применяются для термопластов, реактопластов и эластомеров [30, 31].

Наряду с подразделением антипиренов на группы по механизму действия в материале, существует еще несколько типов классификаций: по виду веществ, замедляющих горение, по назначению, и др. [3, 18]. На наш взгляд, самая полная из них – классификация по действующему элементу или группировке в антипирене либо модифицирующем агенте [18], согласно которой они подразделяются на: 1. галогенсодержащие соединения; 2. фосфор-, азот-, сурьму-, висмутсодержащие антипирены; 3. замедлители горения, содержащие бор, кремний, гидроксиды алюминия и магния.

Разнообразие и соотношение предлагаемых на Мировом рынке антипиренов может быть проиллюстрировано данными, представленными на рис. 1.

По объему рынок антипиренов составляет около 30% всех производимых добавок к полимерам, уступая лишь пигментам и красителям. Ежегодный рост производства гидроксидов алюминия оценивается в 3%, фосфорсодержащих анти-



Рис. 1. Соотношение основных антипиренов, предлагаемых на Мировом рынке [26]

пиренов – в 7% и бромсодержащих антипиренов – в 8%.

1. Галогенсодержащие антипирены. Практически все галогенсодержащие соединения являются ингибиторами горения. Эффективность галогенсодержащих антипиренов возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$ [26]. Чаще всего в качестве антипиренов применяются хлор- и бромсодержащие соединения, так как они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Бромсодержащие антипирены намного более эффективны, чем хлорсодержащие, так как продукты их горения менее летучи. Кроме того, хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в широком интервале температур, поэтому содержание его в газовой фазе низкое, а бромсодержащие антипирены разлагаются в узком интервале температур, обеспечивая, таким образом, оптимальную концентрацию брома в газовой фазе. Соединения фтора и иода не применяются в качестве антипиренов, так как соединения фтора малоэффективны, а соединения иода обладают низкой термостабильностью при переработке [26].

Действие галогенсодержащих антипиренов, в основном, происходит в предпламенной и поверхностной зонах, в мень-

шей степени, в зоне пиролиза. Причем, в результате термических превращений материала и замедлителей горения могут образовываться наряду с галогеноводородами и галогенами, галогенированные углеводородные частицы, которые, в свою очередь, ингибируют процессы горения материалов, горючие галогенсодержащие соединения, имеющие небольшие температуры вспышки и самовоспламенения.

Например, при взаимодействии гексагалогенбензола с продуктами распада полиолефинов кроме галогеноводородов образуются галогеналкилы, галогеналкилены, галогенбензолы [32].

Следует обратить внимание на такой немаловажный фактор, как вторичная переработка антипиренованных материалов. По последним данным, пластмассы, содержащие в качестве антипиренов соединения брома, легко подвергаются вторичной переработке благодаря высокой термостабильности. Однако, это не снижает экологическую опасность антипиренсодержащих отходов, которые накапливаются в окружающей среде. Так, в 1992 г. на полигоне в Шелехове (Россия) было сожжено под контролем пожарных более 1000 т ПВХ и других пластиков [33]. Последующим мониторингом было установлено, что у личного состава пожарных частей наблюдалось хроническое отравление диоксинами, которые образовались при сгорании полимеров, включавших в качестве огнезащитных добавок полибромированные дифенилэфиры (ПБДФЭ).

1.1. Бромсодержащие антипирены могут быть ароматическими и алифатическими. Алифатические соединения брома более активны, но менее стабиль-

ны при переработке. В результате разложения алифатических замедлителей горения происходит выделение бромида водорода, что ведет к образованию в материале активных центров и сопряженных двойных связей. Разложение ароматических галогенсодержащих замедлителей горения протекает по более сложным схемам с участием продуктов разложения полимерного материала.

Институт «УкргосНИИпластмасс» разработал [71] и выпускает несколько марок эпоксидных бромированных смол: УП-631У, УП-631Э, УП-631Н(С), УП-631(Ф), ЭДБ-12(Ф). Это - твердые негорючие эпоксидные смолы с содержанием органического брома 45-50%. Смолы отличаются высокой огнестойкостью, совмещаются со смолами и отвердителями любых типов, хорошо растворяются в органических растворителях (толуол, бензол, ацетон и др.). Модифицированные смолы УП-6-203-1 и УП-6-203-2 представляют собой низковязкие жидкости, не кристаллизующиеся при хранении. Принципиально важным является тот факт, что с использованием смол УП-6-203-1, УП-6-203-2 можно получить эпоксиполимеры различной структуры, от эластичных до жестких, а также от полимеров пониженной горючести до самозатухающих.

Вопрос о безопасности бромсодержащих огнезащитных добавок также требует специального рассмотрения, так как с позиций токсичности для людей и экологической опасности соединения этой группы не выдерживают критики [28]. Накоплено достаточно много данных, что ПБДФЭ, многочисленные представители которых (более 75 наименований) в последние три десятилетия получили широкое применения в качестве антипиренов, стали глобальными загрязнителями окружающей среды [29]. ПБДФЭ относятся в большинстве своем к стойким органическим загрязнителям, способны накапливаться в организме человека в опасных концентрациях, проявляют гепато-, нефро-, гонадотоксичные свойства [30-32]. Тетра- и гек-

са-ПБДФЭ являются доминирующими формами, которые поступают в организм человека с загрязненной пищей [33].

Уровни ПБДФЭ в тканях людей особенно высоки в Северной Америке, по сравнению с азиатскими и европейскими странами (в 20 раз) и наиболее значительно увеличились за последние 30 лет [34]. Построена математическая модель загрязнения региона г. Торонто (Канада) [35]. Проведенные вычисления показывают, что 57-85 % эмиссии ПБДФЭ исходит из города Торонто и зависит от направления ветра. Пища и домовая пыль – основные источники поступления антипиренов в организм у взрослых, а молоко матери – у младенцев. Концентрации ПБДФЭ особенно высоки в грудном молоке, что определяет наиболее высокую опасность для детей в возрасте до года [34, 35]. В США основными источниками поступления в организм человека является не пища, а домашняя пыль. В организм взрослых американцев ПБДФЭ поступают в дозах 7,7 нг/кг массы тела в день, а детей в возрасте до 5 лет – 49,3 нг/кг/день.

Изучено поступление ПБДФЭ в организм контингентов населения Китая, употреблявших в пищу загрязненную рыбу [36]. Дети в возрасте до одного года с молоком матери получали в среднем 48,2 нг/день (23,4-99,1). Для других возрастных групп этот показатель составил 1,7-12,9 нг/день (0,59-56,3). Ингаляционным путем поступало 2,7-9,2 нг/день. Среди 11 исследованных соединений у детей доминировал BDE-47 (38%), а в других возрастных группах BDE-209 (44-61%). Авторы считают, что в Китае нагрузка населения ПБДФЭ находится на низком уровне по отношению к другим странам и связана, главным образом, с употреблением загрязненной рыбы.

Исследования показали, что выведение из организма высших форм ПБДФЭ превосходит низшие [37]. Между тем, известно, что пента-ПБДФЭ более токсичны, чем окта- и дека-формы (ЛД₅₀ последних для крыс составляет 0,5-5,0 г/кг) [38]. В опытах на крысах и мышах выявлено на-

рушение синтеза тиреоидных гормонов, нейротоксические эффекты у плодов и новорожденных, гепатотоксические эффекты [39-41]. Иммунотоксичность препарата BDE-47 выявлена у мышей после повторного введения в дозах 18 мг/кг/день [42], а разовые дозы BDE-47 (10.5 мг/кг) или BDE-99 (12 мг/кг) на 10-й день постнатального периода (наиболее высокие темпы роста и развития головного мозга) приводили к нарушению моторной активности и поведенческих реакций даже во взрослом периоде жизнедеятельности [43].

В экспериментальных токсикологических исследованиях показано, что полибромированные дибензофураны являются модуляторами экспрессии генов, связанных с ядерным X-стероидным рецептором, ответственным за биосинтез половых гормонов [44]. Активность ферментов 3-β-гидроксистероидной и 17-β-гидроксистероидной дегидрогеназ, а также 3-гидрокси-3-метилглутарил-коэнзим α-редуктазы, основных активаторов стероидогенеза, повышалась в 1,6-20 раз, что лежит в основе эндокринных нарушений у экспонированных этими соединениями мышей [45]. Если к этому добавить высокую миграционную способность рассмотренной группы антипиренов, их химическое родство с диоксинами, высокая степень опасности для человека и природных полибромэфиров становится более понятной.

Некоторые препараты, например, полибромированные бифенилы (ПББФ), больше не производятся. ПББФ были удалены с рынка в начале 1970-ых годов из-за отравлений в Мичигане, когда из-за небрежного обхождения с препаратом с торговым наименованием «Firemaster 1 FF» в 1973-1974 гг. он попал в корм. Массивное загрязнение молока привело к отравлению 85% населения, употреблявшего молоко в регионе, а также фермерских семей [46-48]. У пострадавших отмечалась анорексия, слезотечение, гиперкератоз, поражение почек, общее истощение. Острое отравление у лабораторных животных

мало выражено, но уже в подострых опытах отмечались: индукция микросомальных ферментов, гистопатологические изменения в печени, эмбриотоксичность и иммунные реакции. Другой представитель ПББФ - трис(2,3-дибромпропил)-фосфат, с торговым названием «Tris-BP», первоначально используемый для антипирирования одежды, проявлял мутагенные свойства и нефротоксичность. Поэтому он также был удален от торговли [49-51].

Необходимо подчеркнуть, что токсикологические исследования бромсодержащих антипиренов проводятся весьма интенсивно во многих странах мира, так как это открывает новые детали токсического действия на организм человека и закономерности экотоксичности таких глобальных стойких органических загрязнителей окружающей среды, как диоксины, которые близки к рассматриваемой группе антипиренов по своим биологическим свойствам, токсикокинетике и патогенезу отравлений [52].

1.2. Хлорсодержащие антипирены содержат большое количество хлора и действуют преимущественно в газовой фазе. Чаще всего используются в комбинации с оксидами сурьмы в качестве синергиста [53]. Они относительно дешевы, обладают высокой светостабильностью, но требуется большое количество антипиренов данного типа для достижения желаемого класса пожаробезопасности. Антипирены этой группы, в целом, менее термостабильны, по сравнению с бромсодержащими, и более склонны вызывать коррозию оборудования. Применяются в основном 3 типа хлорсодержащих антипиренов: хлорированные парафины, хлорированные алкилфосфаты, хлорированные циклоалифатические углеводороды [54].

Хлорированные парафины представляют цепочки из 10-30 атомов углерода с содержанием хлора 40-70% по массе [55]. В обычных условиях обладают невысокой токсичностью и слабовыраженным местно-раздражающим действием. Однако, при образовании короткоцепочечных

фрагментов при высокотемпературной деструкции токсичность может существенно возрастать. Поэтому эксперты ВОЗ рекомендуют продолжить исследования в данном направлении, наряду с изучением токсикокинетики и метаболических путей в организме млекопитающих [56].

2. Фосфор-, азот-, сурьмо-, висмутсодержащие антипирены представляют замедлители горения, содержащие элементы 5-й группы периодической системы. Действие этих веществ, проявляется в твердой фазе, в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксообразования. Как ингибиторы горения в предпламенной зоне рассматриваемые вещества проявляют себя слабо. Фосфор- и азотсодержащие вещества можно отнести к основным замедлителям горения, а сурьму-, мышьяк-, висмут-, и ванадийсодержащие вещества - к синергистам [3, 54].

Фосфорсодержащие соединения активны в газовой или конденсированной фазе, а иногда и в обеих. Полагают [55], что соединения фосфора действуют в газовой фазе через образование радикалов PO^* , поглощающих активные радикалы H^* и OH^* , которые способствуют распространению пламени. Действие в конденсированной фазе заключается в том, что при разложении антипирена образуются остатки фосфорной кислоты, которые действуют как дегидратирующий агент, способствуя образованию карбонизированных структур. При этом также может образовываться аэрозоль, способствующий деактивации радикалов за счёт эффекта стенки.

Таким образом, основными факторами снижения горючести и повышения огнестойкости полимерных материалов за счет соединений, содержащих элементы 5-й группы, являются: уменьшение содержания водорода в полимере, образование на поверхности материала оксидных защитных пленок, поверхностного коксового слоя и карбонизированных структур.

Фосфорсодержащие антипирены

относятся к категории перспективных. При этом исследователи и практики идут по пути использования для снижения горючести не только низкомолекулярных, но и высокомолекулярных соединений. Г.М. Ронкин [57] проводил исследования влияния природы антипирена на водостойкость образцов полиметилметакрилата, модифицированных высокомолекулярными и низкомолекулярными антипиренами. Модифицированием полиметилметакрилата высокомолекулярным полимерным антипиреном (синтезированным на основе взаимодействия эпихлоргидрина ФСП-1 и метакрилоилхлорида ФСП-2 с трифенилфосфином) достигается повышение водостойкости промышленного полимера за счет повышения плотности упаковки надмолекулярной структуры макромолекул, а также локализации дефектных участков, которая отсутствует в случае применения низкомолекулярных антипиренов (трибутилфосфата – ТБФ, трикрезилфосфата - ТКФ, трифенилфосфата - ТФФ). Кроме того, необходимо подчеркнуть, что последние обладают токсическими свойствами [58-60]. Эксперты ВОЗ подчеркивают необходимость дальнейших исследований по токсикологии перечисленных огнезащитных соединений, в первую очередь, их токсикокинетики, наличия сенсibiliзирующих, мутагенных свойств, генотоксичности на моделях *in vitro* и *in vivo*.

Исследовано влияние фосфорсодержащих замедлителей горения на дымообразование образцов пластифицированного ПВХ [61]. При проведении экспериментов токсичный стеарат бария и кадмия заменен нетоксичной и дешевой палыгорскитовой глиной. Фосфорсодержащие соединения, полученные простым методом без использования высокотоксичных галогенидов фосфора, были введены в образцы пластифицированного ПВХ для снижения горючести. Исследование дымообразования показало, что замедлители горения снижают коэффициент дымообразования, но в недостаточной степени. Замена традиционного стабилизатора малоопасным природным материалом привела к

более значительному снижению коэффициента дымообразования и токсичности продуктов горения.

3. Замедлители горения, содержащие бор, алюминий, кремний, металлоактивные группировки, широко используются вместе с основными замедлителями горения (галоген и фосфорсодержащими) для повышения огнестойкости полимерных материалов. Замедлители горения этой группы способствуют снижению горючести материалов за счет плавления введенных замедлителей горения с последующим их разрушением и выделением негорючих газов или паров, из-за чего с поверхности химических частиц не происходит прогрева материала до высоких температур [25, 55].

Использование соединений бора [62] (в частности B_2O_3 , H_3BO_3) в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП) позволяют получить композиты, обладающие повышенной огнестойкостью. Композиты на основе ПЭВП и антипиренов готовили диспергированием последних в расплаве полимера на стадии компаундирования. Содержание B_2O_3 , H_3BO_3 в композитах варьировалось в интервале 0,1 – 10,0 масс. %. При этом физико-химические свойства сохраняются на прежнем уровне.

В результате исследования процессов термического разложения ПВХ с добавлениями в качестве антипиренов гидроксидов металлов (гидроксида алюминия, гидротированная окись железа, гидроксид магния), авторами [63] сделаны следующие выводы: газофазный механизм огнезащиты в температурном интервале выше температур дегидрохлорирования полимера может реализоваться через процессы образования летучих хлоридов металлов; присутствие гидроксида железа в смеси антипиренов – наполнителей приводит к резкому изменению характера термического разложения ПВХ, наблюдается предотвращение самовоспламенения и подавление дымообразования при термодеструкции; процессы термодеструкции в конденсированной фазе при нали-

чии гидроксидов металлов (особенно гидротированной окиси железа) и TiO_2 приводят к образованию прочных структурированных коксовых остатков, выполняющих роль физических барьеров; введение двуокиси титана в смесевой наполнитель, приводит к снижению горючести и повышению кислородного индекса наполненной ПВХ композиции за счет спекания и структурирования коксовых и зольных остатков и выделения в газовую фазу $TiCl_4$.

Плавясь и разлагаясь, замедлители горения диффундируют из зоны пиролиза в поверхностную зону, в которой происходят дальнейшие термические превращения, сопровождающиеся в некоторых случаях вспениванием поверхностного слоя и образованием практически всегда активных частиц, взаимодействующих с продуктами разложения материала. Вспенивание поверхностного слоя приводит, в конце концов к прекращению горения материала, а активные частицы содействуют процессам полимеризации и коксообразования [27-29].

Существенным недостатком научных разработок в данной области является отсутствие классификации замедлителей горения по их токсическим свойствам, а также систематических исследований по изучению влияния добавления (или обработки) материалов этой группы соединений на состав и токсические свойства продуктов горения антипиренованных композиций и их сравнения с необработанными образцами.

Несмотря на видимые преимущества использования замедлителей горения, не следует забывать и о потенциальной токсической опасности продуктов термического разложения самих антипиренов, которая обусловлена их химической природой.

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий, в том числе в области химического синтеза [64], возрастает число публикаций об успешном их внедрении в химию антипиренов. В первую очередь, это касается гидроксидов металлов, кото-

рые в наибольших количествах используются в качестве замедлителей горения: гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди ретардантов по объёму применения (более 40% всего объёма антипиренов) [65-67]. Создан также наноккомпозит на основе нейлона 6, модифицированный межслойно двойным гидроксидом MgAl и додецилсульфатом в качестве аниона [68]. Показана его высокая термостойкость, а также возможность использования для широкого круга полимерных материалов в качестве антипирена. Обычно применяемый в качестве огнезащитного наполнителя комплекс $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ синтезирован из наночастиц 70 нм толщиной и несколько микрон длиной в присутствии суфрактаанта полиэтиленгликоля [69]. С помощью современных методов анализа, включавших термогравиметрию, атомно-эмиссионную спектроскопию, сканирующую и трансмиссионную электронную микроскопию, определены параметры частиц, показано их позитивный вклад в рост термостойкости полимеров, который существенно превосходит таковую у обычного наполнителя того же состава.

Важно подчеркнуть, что вопросы токсичности вновь синтезируемых соединений, как и их влияние на токсичность продуктов горения обработанных полимеров, не находят отражения в цитируемых публикациях. Между тем, речь идет не только о сорбции на частицах дыма токсичных паров и газов, но и наличии токсических и канцерогенных свойств у самих наночастиц оксидов металлов (в частности, ZnO, Al₂O₃) [70].

Выводы

1. Проведенный анализ данных литературы показывает, что проблема снижения воспламеняемости и горючести полимеров является актуальной. И хотя ее решение осуществляется комплексно, ведущая роль в повышении термостойкости и пожаробезопасности неметаллических материалов принадлежит антипиренам.
2. Использование в качестве замедлите-

лей горения и повышения термостойкости полимеров высокотоксичных органических и неорганических соединений может существенно сказываться на токсичности продуктов горения, а следовательно, для здоровья и жизни человека.

3. Важным и актуальным направлением исследований по токсикологии горения является установление степени опасности применяемых антипиренов, их влияние на состав и концентрации продуктов горения полимеров, что предполагает пересмотр некоторых подходов к гигиенической регламентации соединений, предназначенных к использованию в качестве замедлителей горения.

Литература

1. Кундиев Ю.И., Трахтенберг И.М. Химическая безопасность в Украине. Ежегодные чтения, посвященные памяти Е.И. Гончарука (полный текст доклада). – К.: Изд. Дом «Авиценна», 2007. – 72 с.
2. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие. – М.: Наука, 2002. – 696 с.
3. *Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing, and Approval.* – 3rd ed. / Ed. by Jurgend Troitzsch. – Munich: Carl Hanser Verlag, 2004. – 718 p.
4. Трахтенберг И.М. (ред.). Токсикологическая оценка летучих веществ, выделяющихся из полимерных материалов. – К.: Здоров'я, 1968. – 196 с.
5. Справочник по гигиене применения полимеров / Под ред. К.И. Станкевича. – К.: Здоров'я, 1984. – 192 с.
6. Шефтель В.О., Дышиневич Н.Е., Сова Р.Е. Токсикология полимерных материалов. – К.: Здоров'я, 1988. – 216 с.
7. Чекаль В.Н., Трухан Г.П., Семенюк Н.Д. О классификации опасности продуктов термодеструкции неметаллических материалов // Гигиена и санитария, 1985. - № 6.–С. 24-26.

8. Марьин М.И., Студеникин Е.И., Бобринов Е.В. Проблема профессиональной заболеваемости пожарных // Пожарная безопасность -95. Матер. XIII Всероссийской научно-практ. конф. – М., 1995. – С. 88-90.
9. Рукавишников В.С., Колычева И.В. Медицина труда пожарных: итоги и перспективы исследований // Мед. труда и пром. Экол., 2007. - № 6. – С. 1-5.
10. Grassman J., Chernyak Yu.I., Shelepchikov A.A. Dioxin correlated alterations of gene expression in russian firefighters // Окружающая среда и здоровье человека: Материалы II Санкт-Петербургского международного экологического форума, в 2-х частях; СПб, 1-4 июля 2008 /Под ред. Ак. РАМН Г.А. Софронова. – СПб: ВМедА, 2008. – Ч. 1. – С. 46.
11. Проблема токсичности продуктов горения полимеров в обеспечении безопасности людей при пожарах / Л.М. Шафран, И.А. Харченко, Д.П Тимошина, Д.И. Леонова и др. // Ж. Довкілля і здоров'я, 2005. - № 2. – С. 6-12.
12. Бадюгин И.С., Каратай Ш.С., Константинова Т.К. Экстремальная токсикология / Под ред. ак. РАМН Е.А. Лужникова. – М.: Изд. группа «ГЭОТАР-Медиа», 2006. – 416 с.
13. Шафран Л.М. Токсикология горения: основные задачи и перспективы развития // Ж. Актуальне проблеми транспортної медицини, 2006. - № 4 (6). – С. 23-32.
14. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Статьи Соросовского Образовательного журнала в текстовом формате. Химия.- М., 1996.–8 с.
15. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов: - К.: Изд. комп. «Воля», 2006. – 552 с.
16. Шафран Л.М., Харченко И.А. Гармонизация методов оценки токсичности продуктов горения полимеров с международными требованиями // Современные проблемы токсикологии, 2003. - №3. –С.10-15.
17. Згуря В.І. Удосконалення системи визначення пожежонебезпечних властивостей речовин, матеріалів та будівельних конструкцій: Автореф. дис. канд. техн. наук. – К., 2007. – 23 с.
18. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. – 274 с.
19. Халтуринский И.А., Бермен А.А. Современные представления о горении полимеров и механизмам действия ингибиторов // Мат. IV Международной конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». – Волгоград: РПК «Политехник», 2000. – С. 123-142.
20. Велиев М.Г., Чалабиева А.З. Изучение термостойкости и модифицирующего свойства некоторых функционально-замещенных соединений ацетиленового ряда //Пластические массы, 2004. - № 3. – С. 19-20.
21. Терминологический словарь по пожарной безопасности / Сост. М.С. Васильев, Н.В. Бородина. – 2-е изд. – М.: ФГУВНИИПО, 2003. – 226 с.
22. Fire retardancy of polymeric materials / Ed. By A.F. Grand, C.A. Wilkie. – New York: Narsel Dekker, Inc., 2000. – 302 p.
23. Sanghyun Hong *, Jaeho Yang, Sunghee Ahn, Yongik Mun, Gyucheol Lee. Flame retardant performance of various UL94 classified materials exposed to external ignition sources // Fire and Materials, 2004. - Vol. 28, Iss. 1 , P. 25 - 3123.
24. Novel phosphorus-modified polysulfone as a combined flame retardant and toughness modifier for epoxy resins / R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altsttdt, et al. // Polymer, 2007. – Vol. 48. - Iss. 3. – P. 778-790.
24. Flame retardant synergism of rubber and Mg(OH)₂ in EVA composites / Gui H., Zhang X., Dong W. et al. // Polymer, 2007. – Vo. 48. – Iss. 9. – P. 2537-2541.

25. Добавки в пластпереработке: антипирены. - *www.newchemistry.ru*
26. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer / Ma H., Tong L., Xu Z. et al. // *Polymer Degradation and Stability*, 2007. – Vol. 92. – Iss. 4. – P. 720-726.
27. Li G., Liang G., He T., Yang Q., Song X. Effects of EG and MoSi₂ on thermal degradation of intumescent coating // *Polymer Degradation and Stability*, 2007. – Vol. 92. – Iss. 4. – P/ 569-579.
28. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings / Gu J., Zhang G., Dong S., et al. // *Surface and Coatings Technology* 2007. - Vol. 201. – Iss. 18. – P. 7835-7841.
29. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ./Под ред. П.Г.Бабаевского. – М., Химия. 1981. – 736 с.
30. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures. Haurie L., Fernandez A.I., Velasco J.I., et al. // *Polymer Degradation and Stability*, 2007. – Vol. 92. – Iss. 6. – P. 1082-1087.
31. Баженов С.В. Механизм и синергетический эффект огнезащиты хлорсодержащих полимеров комплексными антипиренами на основе смеси оксидов и гидроксидов металлов// *Пластические массы*. – 2005 - № 3 – С. 38-44.
32. Grassman J., Chernyak Yu.I., Shelepchikov A.A. Dioxin correlated alterations of gene expression in russian firefighters // *Окружающая среда и здоровье человека: Материалы II Санкт-Петербургского международного экологического форума, в 2-х частях; СПб, 1-4 июля 2008 /Под ред. Ак. РАМН Г.А. Софронова. – СПб: ВМедА, 2008. – Ч. 1. – С. 46.*
33. Costa LG, Giordano G. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants // *Neurotoxicology*, 2007. – Vol. 28. – Iss. 6. – P. 1047-1067.
34. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs /Jones-Otazo HA, Clarke JP, Diamond ML et al. // *Environ. Sci. Technol.*, 2005. – Vol. 39. – P. 5121-5130.
35. Meng X.Z., Zeng E.Y., Yu L.P., Guo Y., Mai B.X. Assessment of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in China via fish consumption and inhalation // *Environ. Sci. Technol.*, 2007. – Vol. 41. – Iss. 14. – P. 4882-4887.
36. A 28-day oral dose toxicity study enhanced to detect endocrine effects of a purified technical pentabromodiphenyl ether (pentaBDE) mixture in Wistar rats / Van der Ven LT, van de Kuil T, Verhoef A, et al. // *Toxicology*, 2008. – Vol. 245. – Iss. 1-2. – P. 109-122.
37. A 28-day oral dose toxicity study in Wistar rats enhanced to detect endocrine effects of decabromodiphenyl ether (decaBDE) / Van der Ven LT, van de Kuil T, Leonards PE, et al. // *Toxicol Lett.*, 2008. – Vol. 179. – Iss. 1. – P. 6-14.
38. Neonatal exposure to brominated flame retardant BDE-47 reduces long-term potentiation and postsynaptic protein levels in mouse hippocampus / Dingemans MM, Ramakers GM, Gardoni F, et al. // *Environ. Health Perspect.*, 2007. – Vol. 115. Iss. 6. – P. 865-870.
39. Eriksson P, Viberg H, Jakobsson E, Orn U, Fredriksson A. A brominated flame retardant, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether: uptake, retention, and induction of neurobehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development // *Toxicol Sci.*, 2002. – Vol. 67. – Iss. 1. – P. 98-103.
40. Richardson VM, Staskal DF, Ross DG, Diliberto JJ, DeVito MJ, Birnbaum LS.

- Possible mechanisms of thyroid hormone disruption in mice by BDE 47, a major polybrominated diphenyl ether congener // *Toxicol Appl Pharmacol.*, 2008. – Vol. 226. – Iss. 3. – P. 244-250.
41. Knudsen G.A., Jacobs L.M., Kuester R.K., Sipes I.G. Absorption, distribution, metabolism and excretion of intravenously and orally administered tetrabromobisphenol A [2,3-dibromopropyl ether] in male Fischer-344 rats // *Toxicology*, 2007. – Vol. 237. – Iss. 1-3. – P. 158-167.
 42. Developmental delays and locomotor activity in the C57BL6/J mouse following neonatal exposure to the fully-brominated PBDE, decabromodiphenyl ether / Deborah C. Rice, Elizabeth A. Reeve, Aleece Herlihy et al. // *Neurotoxicology and Teratology*, 2007. – Vol. 29. – Iss. 4. – P. 511-520.
 43. The flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, are pregnane X receptor activators / Pacyniak EK, Cheng X, Cunningham ML, et al. // *Toxicol Sci.*, 2007. – Vol. 97. – Iss. 1. – P. 94-102.
 44. Reistad T, Mariussen E, Ring A, Fonnum F. In vitro toxicity of tetrabromobisphenol-A on cerebellar granule cells: cell death, free radical formation, calcium influx and extracellular glutamate // *Toxicol Sci.*, 2007. – Vol. 96. – Iss. 2. – P. :268-278.
 45. Dunckel A.E. An updating on the polybrominated biphenyl disaster in Michigan // *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, 1975. – Vol. 167. – No. 9. – P. 838-841.
 46. Kay K. Polybrominated biphenyls (PBB) environmental contamination in Michigan, 1973-1976 // *Environ. Res.*, 1977. – Vol. 13. – No. 1. – P. 74-93.
 47. Fries GF. The PBB episode in Michigan: an overall appraisal // *Crit. Rev. Toxicol.*, 1985. – Vol. 16. – No. 2. – P. 105-156.
 48. Dybing E, Söderlund E. Nephrotoxicity of the flame retardant tris(2,3-dibromopropyl)phosphate // *Arch. Toxicol. Suppl.*, 1980. – No. 4. – P. 219-222.
 49. Söderlund E, Dybing E, Nelson SD. Nephrotoxicity and hepatotoxicity of tris(2,3-dibromopropyl)phosphate in the rat // *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1980. – Vol. 56. – No. 2. – P. 171-181.
 50. Fukuoka M, Takahashi T, Naito K, Takada K. Comparative studies on nephrotoxic effects of tris (2,3-dibromopropyl) phosphate and bis (2,3-dibromopropyl) phosphate on rat urinary metabolites // *J. Appl. Toxicol.*, 1988.
 51. Flame Retardants: A General Introduction. – IPCS. *Envir. Health Crit.* 192. – Geneva: WHO, 1997. – 135 p.
 52. Mihai A., Jakab E., Sakata Y. Effect of flame retardants and Sb₂O₃ synergist on the thermal decomposition of high-impact polystyrene and on its debromination by ammonia treatment // *J. Analyt. and Applied Pyrolysis*, 2007. – Vol. 79. – Iss. 1-2. – P. 346-352.
 53. Fire retardancy of polymeric materials / Ed. by A.F. Grand, C.A. Wilkie. – New York: Narsel Dekker, Inc., 2000. – 302 p.
 54. Fire retardant materials / Ed. by A.R. Horrocks, D. Price. – New York: CRC Press, 2000. – 276 p.
 55. Chlorinated Paraffins. – *Environmental Health Criteria* 181. – Geneva: WHO, 1996. – 182 p.
 56. Ронкин Г.М. Модифицированные полибутены и новые композиционные материалы пониженной горючести // *Пластические массы*. – 2005 - № 7 – С. 4-8.
 57. Tricresyl phosphate. – *Environmental Health Criteria* 110. – Geneva: WHO, 1990. – 80 p.
 58. Triphenyl phosphate. – *Environmental Health Criteria* 111. – Geneva: WHO, 1991. – 80 p.
 59. Tri-n-butyl phosphate. – *Environmental Health Criteria* 112. – Geneva: WHO, 1991. – 80 p.
 60. Плотникова Г.В., Корнилов А.В., Халлиулин А.К. и др. Влияние палыгорскитовой глины и фосфорсодержащих соединений на дымообразующую спо-

- способность поливинилхлоридных пластизолой// Пластические массы. – 2004 - № 4 – С. 69-71
61. Борукаев Т.А., Саблирова Ю.М. Использование соединений бора как замедлителей горения полимерных материалов//Пластические массы. – 2005 - № 7 – С. 30-31
62. Баженов С.В. Механизм и синергетический эффект огнезащиты хлорсодержащих полимеров комплексными антипиренами на основе смеси оксидов и гидроксидов металлов// Пластические массы. – 2005 - № 3 – С. 38-44
63. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
64. Wang D.G., Guo F., Chen J.F., Shao L., Hui Liu H., Zhang Z.T. A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 293, Issues 1-3, 1 February 2007, Pages 201-209
65. Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites / Gui H., Zhang X., Liu Y. et al. // Composites Science and Technology, 2007. – Vol. 67, Iss. 6. – P. 974-980.
66. Self-extinguishing polymer/organoclay nanocomposites / Si M., Zaitsev V., Goldman M, // Polymer Degradation and Stability, 2007. – Vol. 92. – Iss. 1.- P. 86-93.
67. Du L., Qu B., Zhang M. Thermal properties and combustion characterization of nylon 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation // Polymer Degradation and Stability, 2007. – Vol. 92. – Iss. 3. - P. 497-502.
68. PEG-300 assisted hydrothermal synthesis of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanorods / Xixi Shi X., Ming Li M., Hao Yang H. et al. // Materials Research Bulletin, 2007. –

Vol. 42. – Iss. 9. – P. 1649-1656.

69. Измеров Н.Ф., Ткач А.В., Иванова Л.А. Нанотехнологии и наночастицы – состояние проблемы и задачи медицины труда // Мед. труда и пром. экол., 2007. - № 8. – С. 1-4.
70. Гольцева И.В., Ткачук Б.М., Алдошин В.А., Батог А.Е. Разработки в области негорючих эпоксидных мономеров и олигомеров // Пластические массы. № 6, 2004. С. 47-49.

Резюме

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТОКСИЧНОСТІ ОСНОВНИХ ГРУПП АНТИПІРЕНІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Леонова Д.І.

Проведено аналіз літератури останніх років щодо основних вогнезахисних властивостей, токсичності та напрямкам застосування антипиренів. Розглянуті механізми дії, різні класифікації, надана характеристика основним класам речовин. Поставлено питання про необхідність доопрацювання існуючої системи гігієнічної регламентації з урахуванням поведінки антипиренів у складі полімерних композицій і покриття, їх впливу на токсичність продуктів горіння.

Summary

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF TOXICITY OF THE BASIC GROUPS OF FLAME RETARDANTS (REVIEW)

Leonova D.I.

The analysis of the literature of last years on the basic fireproof properties, toxicity and scopes of flame retardants is carried out. Mechanisms of the action, existing classifications are considered, the characteristic of the basic classes products is given. The question on necessity of completion of existing system of a hygienic regulation is put in view of behaviour in structure of polymers and coverings, their influence on toxicity of products of burning.

Впервые поступила в редакцию 15.06.2008 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 4 от 27.06.2008 г.).