

УДК 613+54-126+544.452:544.344

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД НА ТРАНСПОРТЕ: НАЗНАЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГИГИЕНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ГОРЕНИЕ

(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И МАТЕРИАЛОВ СОБСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

Басалаева Л.В., Шафран Л.М., Пресняк И.С., Копа М.Р.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

Актуальность темы. За последние годы интерес потребителей к поливинилхлоридным полимерам и материалам на их основе во всем мире заметно возрос, что привело к росту объемов производства и применения поливинилхлорида (ПВХ), уровень которых превышает 30 млн. т [1]. Это можно проследить, в частности, на примере спроса на широко используемый в транспортном строительстве листовой ПВХ, темпы роста которого за 2002-2006 гг. возросли на российском рынке в 4,2 раза, а доля среди полимерных листов составила 29,1% [2]. Мономером в синтезе ПВХ является винилхлорид, который по масштабам мирового производства занимает второе место, уступая только олефинам, применяемым в синтезе полиэтилена и полипропилена [3]. Получаемые на основе поливинилхлорида полимерные материалы обладают рядом ценных свойств и находят широкое практическое применение во всех отраслях экономики [4]. Одним из основных потребителей ПВХ является транспортная отрасль, непосредственно связанные с ней авиа-, автомобиле-, вагоно- и судостроение, а также многочисленные ремонтные предприятия, производства пищевых продуктов и социальной сферы для персонала и пассажиров. Он применяется также в радиоэлектронной, кабельной, легкой промышленности, транспортном машиностроении с учетом способности к сварке, гибкости, гладкой поверхности при относительно низкой цене. ПВХ незаменим при производстве линолеума, искусственной кожи, клеенки, травильных ванн, баков для аккумуляторов. Изделия из термопластичного и стеклообразного ПВХ получили широкое

применение в электротехнике в качестве изоляционного материала, во всех отраслях промышленности и транспорта – в качестве тары, труб, емкостей. Благодаря хорошим физико-механическим свойствам ПВХ, его высокой химической стойкости, отсутствию запаха, плохой проницаемости пленок для газов и паров, этот полимер используется для покрытия непромокаемых тканей и спецодежды, изготовления перчаток, рукавиц и других средств индивидуальной защиты [5].

Несмотря на многолетний опыт мирового сообщества в использовании полимерных материалов на основе ПВХ, многие аспекты гигиены и токсикологии этого класса полимеров остаются недостаточно изученными, либо подвергаются пересмотру с учетом новых данных науки и практики. Особенно остро стоят вопросы использования наполнителей, пластифицированных ПВХ-материалов, применения в них стабилизаторов, содержащих тяжелые металлы, а также токсичности продуктов горения. Они привлекают внимание не только гигиенистов и токсикологов, но и технологов, строителей, специалистов другого профиля, связанных с применением ПВХ на транспорте.

Поэтому **целью настоящего исследования** было обобщить данные литературы и результаты многолетних собственных исследований по оценке токсиколого-гигиенической опасности ПВХ-материалов и определить направления дальнейших исследований по применению данного класса полимеров и изделий из них в транспортной отрасли Украины.

Объекты и методы исследования

Испытания проведены на 37 полимерных материалах и изделиях из ПВХ различного назначения. Для определения состава и уровней миграции химических веществ использовали методы ГЖХ (хроматографы «Кристалл-4000-Люкс» с пламенно-ионизационным, электрозахватным и термоионным детекторами, набивными и капиллярными колонками и фазами разной полярности) и атомной абсорбции на спектрофотометрах AAS-3 (фирмы «Carl Zeiss JENA») и «Сатурн-3-П1» с модифицированной приставкой «Графит». Исследование токсичности продуктов горения проводили на специальной установке по ГОСТ 12.1.044-89 [6] в со-ответствии с Методическими указаниями МВ 8.8.2.4.-127-2006 [7]. Результаты обрабатывали статистически с помощью пакета компьютерных программ в Microsoft Excel [8].

Характеристика материалов

Чистый ПВХ представляет собой твердый продукт белого цвета с содержанием хлора около 56,8%. Это термопластичный полимер преимущественно линейного строения. Элементарные звенья в цепях полимера расположены в основном в положении 1,2. Степень упорядоченности макромолекул ПВХ зависит от температуры полимеризации, а также от молекулярной массы. Максимально возможная упорядоченность реализуется при температуре полимеризации выше 55°C или в случае отжига при температурах выше 70-80°C. Полимер чрезвычайно нестабилен при энергетических воздействиях, поэтому без специальных добавок его не используют [9].

ПВХ не растворим в щелочах, кислотах и большинстве органических растворителей, является хорошим диэлектриком. При температуре 120-150°C разлагается. При нагревании вспучивается и обугливается с выделением хло-

ристого водорода. Смесь пыли ПВХ с воздухом взрывоопасна (НКПВ -100 г/м³). Температура самовоспламенения

аэрозвеси 500°C. Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 0,28 МПа. Структурные особенности ПВХ – полярность, гидрофобность, высокая степень упорядоченности, наличие мезоформного состояния, небольшая степень кристалличности обеспечивают возможность получения на его основе пластифицированных материалов с широким диапазоном заданных свойств.

Композиции на основе ПВХ представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из полимерной основы и добавок: пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, пигментов, модификаторов и др. В зависимости от количества введенного пластификатора и характера переработки из ПВХ получают винилпласты, пластикаты, пенопласты, а также лаки [10]. Обычно ПВХ производится в трех видах: суспензионный ПВХ-С, эмульсионной полимеризации ПВХ-Э и полимеризационный в массе ПВХ-М [11]. Наиболее важным типом по объему производства и использованию в промышленности и на транспорте является ПВХ-С. В нем частицы порошка ПВХ имеют диаметр 100-150 мкм. Они состоят из глобул – первичных частиц полимера диаметром около 1,0 мкм и фибрилл размером 0,01-0,03 мкм. При повышении температуры происходит разрушение глобул и фибрилл с образованием геля, оптимальная степень которого составляет 80-90%. Смешение и взаимодействие этих элементов с наполнителями, пластификаторами и модификаторами формируют конечную макроструктуру полимера путем самоорганизации [12].

Наполнители. Широкий ассортимент наполнителей позволяет направленно влиять на такие важные эксплуатационные свойства полимерных материалов, как прочность тепло- и электропроводность, плотность и декоративные качества, а также достигать благоприятного соотношения «цена/качество» [13]. Поэтому не случайно в последние годы все больший спрос приобретают минерально-наполненные ПВХ-материалы, в

которых в качестве наполнителя используется карбонат кальция [14]. Он характеризуется рядом ценных технологических и эксплуатационных свойств (не влияет на процессы старения полимера, обладает низким показателем преломления и высокой белизной, равномерно распределяется в полимере, не обладает абразивностью и не проявляет токсических эффектов при контакте с пищевыми продуктами), что делает его предпочтительным в производстве пластифицированных ПВХ, пластизолей и жесткого ПВХ. Для распыляемых автомобильных покрытий ультратонко дисперсионные марки CaCO_3 с размером частиц $1,0 \mu\text{m}$. Для изготовления труб, фитингов, оконных профилаей и подоконников, каландрованных пленок и листов жесткого ПВХ применяют только тонкие марки карбоната кальция с поверхностной обработкой и размером частиц менее $2,0 \mu\text{m}$. Важно также оптимизировать концентрацию наполнителя в материале, так как при его содержании в материале свыше 10-15% резко ухудшаются деформационные свойства материала, происходит охрупчивание, существенно суживающее области его применения [15]. Естественно, что при этом ухудшаются и его гигиенические свойства. Применение карбоната кальция позволяет обеспечить хорошие эксплуатационные и гигиенические свойства ПВХ при добавлении наполнителя в количествах до 12 на 100 частей для оконных профилей, до 25 – для кабельной продукции и до 30 – для труб и профилей внутренней отделки помещений [11].

Пластификаторы применяются с 1930 г. для придания гибкости ПВХ полимерам. Между тем, именно для ПВХ, типичного представителя линейных аморфных многотоннажных полимеров, вопрос о пластификации, как эффективном методе направленного регулирования свойств материала, остается недостаточно разработанным [16]. Десорбция пластификатора является одной из основных причин ухудшения временных

показателей пластифицированного ПВХ [17]. Пластификатор (до последнего времени преимущественно эфиры фталевой кислоты) существенно влияет не только на значение разрушающего напряжения, но и сам мигрирует в окружающую среду, представляя существенную опасность для здоровья населения и окружающей среды [18,19]. Загрязнение выделившимся пластификатором производственной, природной и других контактирующих с полимером сред является серьезной проблемой, которая особенно обостряется при использовании ПВХ в качестве упаковочного материала, а также для изготовления труб и емкостей различного назначения [20]. При этом процесс десорбции пластификатора из ПВХ включает диффузию ингредиента из объема к поверхности полимера и миграции в окружающую среду. Зависимость кинетики десорбции пластификатора от стадии диффузии в массе становится определяющей при переходе от испарения в воздух к экстракции жидкостями и контакту с твердыми материалами, способными поглощать выделившийся ингредиент (сорбция) [21].

Во многих случаях кинетика десорбции ингредиента лимитируется скоростью его диффузии в полимере, физико-механические механизмы которой также недостаточно изучены [22].

Специальные пластифицирующие добавки, которыми могут быть низкомолекулярные или высокомолекулярные вещества, вводят в полимеры в процессе их переработки для придания изделиям таких важных эксплуатационных свойств, как эластичность, морозостойкость и т.п.. Основное назначение такой пластификации состоит в понижении температуры стеклования полимеров с целью получения на его основе морозостойких полимерных материалов [23]. Однако пластификация, как способ регулирования температурных и других эксплуатационных свойств ПВХ, ограничивается требованиями обеспечения стойкости к ударным нагрузкам и стабильности

физико-механических и размерных характеристик готовых изделий. Высокая стоимость акриловых модификаторов также ограничивает возможности придания ПВХ морозостойкости. Для преодоления указанных ограничений проведена успешная модификация ПВХ-С продуктами маллеинизации низкомолекулярного полибутадиена [24]. Эффект повышения стойкости к низким температурам достигается за счет экранирования молекулами полибутадиена полярных макромолекул ПВХ. Их взаимодействие между собой затрудняется, а сегментарная подвижность возрастает. А именно поведением структурных элементов макромолекул и надмолекулярных образований определяются эксплуатационные свойства полимеров.

Пластифицирующие добавки в ПВХ-материалы привлекли к себе внимание гигиенистов и токсикологов в связи с наличием токсических свойств у наиболее широко применявшегося в 60-х – 80-х годах прошлого столетия дибутилфталата (ДБФ), что в условиях его неуправляемой миграции в контактирующие среды создавало реальную угрозу здоровью населения [25]. Это привело к замене ДБФ на диоктилфталат (ДОФ), а затем на еще менее токсичные диэферы фталевой кислоты (диэтилгексилфталат - ДЭГФ, бутилбензилфталат – ББФ и др.). Однако первоначальная эйфория по поводу их низкой общей токсичности сменилась обоснованной озабоченностью в связи с их репродуктивной токсичностью и нарушениями процесса развития плода [26-28]. Еще в 1998 г. научной общественностью Европейских стран было выдвинуто требование о замене фталатных пластификаторов в ПВХ-материалах [29]. Затем к нему присоединились американские ученые [30]. И хотя речь идет пока только о материалах детского ассортимента, следует согласиться с позицией Latini G. с соавт. [26] о распространении этих мер на все население, тем более, что перспектива остается за непластифицированным ПВХ [11].

Стабилизаторы. Одним из аргументов по запрещению или замене ПВХ другими полимерами может быть использование тяжелых металлов (ТМ) в качестве стабилизаторов в некоторых изделиях из ПВХ. Известно, что для термостабилизации при переработке ПВХ деформационными способами используются четыре основных типа термостабилизаторов, в которые входят соединения бария, кадмия, кальция, олова, сурьмы, свинца, цинка, а также эпоксисоединения [31]. По поводу использования соединений этих металлов в ПВХ-материалах в качестве стабилизаторов идут многолетние дискуссии между гигиенистами, токсикологами и экологами, с одной стороны, и технологами, с другой. Первые аргументируют свою позицию данными экспериментальных исследований [32,33] и ратуют за разработку методов исследования ТМ в биообъектах [34]. В этом плане можно сослаться на разработанный в нашей лаборатории совместно с кафедрой аналитической химии Одесского государственного университета метод определения сурьмы [35], который оказался чрезвычайно полезным для исследования опасных свойств винилискожи, широко применяемой для обивки сидений разнообразных транспортных средств. Вторая сторона настаивает на невозможности миграции в окружающую среду связавшихся с полимером ТМ и других стабилизирующих добавок, так как в смывах и модельных средах обычно Св и Рb не обнаруживают [36]. Проведенные исследования не выявили токсического действия концентраций этих веществ, используемых при стабилизации. Тем не менее, Европейские производители в 2000 г подписали добровольное обязательство (Винил-2000), направленное на снижение воздействия на окружающую среду продукции из ПВХ в течение всего жизненного цикла, и с 2001 г. исключили всякую продажу кадмиевых стабилизаторов, а свинцовые стабилизаторы обязались заменить к 2015 г. [36].

В обзоре материалов научно-

практического семинара «Производство продукции из ПВХ - реальность и перспективы» (Москва, 2005 г) отмечено, что «до сих пор ни одно исследование не дало однозначного подтверждения особой экологической опасности ПВХ, и ни один запрет не был основан на результатах научных исследований» [4].

Миграция мономера винилхлорида (ВХ) и его контроль в контактирующих с поливинилхлоридными материалами средах до сих пор является дискуссионным в практике санитарно-гигиенических исследований. Основанием этому, утверждают О.И. Волощенко с соавт. [37], является значительная летучесть ВХ (температура кипения – 13,8 °С), которая будет препятствовать его кумуляции в глубоких слоях поливинилхлоридных полимеров. А с другой стороны – наличие двойной связи в ВХ делает молекулу высоко реакционноспособной и склонной к полимеризации. ВХ достаточно легко полимеризуется в ПВХ в воздухе и в воде, и, благодаря этому, технологический синтез этого полимера является одним из самых дешевых. Именно поэтому, по мнению авторов статьи, при санитарно-химической оценке поливинилхлоридных материалов ВХ не может быть значимым гигиеническим показателем. На это же практически указывают и эксперты ВОЗ [25], которые подчеркивают необходимость различать токсичный ВХ и нетоксичный ПВХ.

В Украине до сих пор не разработан гигиенический норматив в атмосферном воздухе, в России этот показатель нормирован и составляет 0,1 мг/м³. Несмотря на длительное использование поливинилхлоридных материалов и установление гигиенических регламентов вопрос о его «санитарно-химическом поведении» под действием факторов окружающей среды и влияния природной деструкции ПВХ на формирование здоровья остается открытым.

Токсичные продукты горения ПВХ-материалов

Производство и применение мате-

риалов и изделий из ПВХ, уничтожение полимерных отходов, пожары на производстве и в быту сопряжены с воздействием высоких температур и выделением в воздух и другие контактирующие среды низкомолекулярных химических соединений [38,39]. Одним из ведущих факторов пожара в современных условиях является миграция в воздух токсичных продуктов горения, отравление которыми является причиной 80% смертельных отравлений людей при пожарах [40-42]. Все это делает актуальным определение качественного и количественного состава таких соединений в воздухе для решения широкого круга эколого-гигиенических задач. При горении полимеров одновременно либо последовательно происходит три взаимосвязанных между собой процесса: пиролиз, термоокислительная деструкция и пламенное горение [43]. Как правило, они распределяются по зонам: 1.- газовый слой с преобладанием термоокислительной деструкции продуктов разрушения поверхностного слоя полимера и интенсивным массо- и теплообменом; 2.- поверхностный слой полимера, преимущественно подверженный действию пламени; 3.- внутренние слои полимера, где протекает в основном термическая деструкция (пиролиз) полимера. От природы продуктов, образующихся при пиролизе в третьей зоне, скорости диффузии их к поверхности зависит дальнейшее протекание процессов воспламенения и горения [40].

Специалисты отдела гигиены и токсикологии Украинского НИИ медицины транспорта имеют сорокалетний опыт проведения испытаний на токсичность продуктов горения полимеров, предназначенных к применению в строительстве и на транспорте. Испытательная лаборатория аккредитована Национальным агентством Украины и Министерством здравоохранения Украины.

Здесь впервые разработаны и утверждены Приказом Главного государственного санитарного врача Украины №369 от 07.06.2006 г. методические ука-

зання “Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів”, которые определяют порядок проведения испытаний, методы исследования и критерии оценки результатов [7].

С учетом требований этого документа и ГОСТ 12.1.044-89 [6] было испытано более 500 полимерных материалов различных классов и назначения. Среди них в 70 % случаев преобладали материалы и изделия на основе поливинилхлорида (линолеумы, профиль оконный, вагонка, трубы, коробка, пластикаты, провода, кабели и др.). По результатам исследований полимеры были классифицированы по группам опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89: высокоопасные – 1%; умеренноопасные – 76%; малоопасные – 23%. Перечень исследованных материалов ежегодно публикуется в сборниках Украинского НИИ пожарной безопасности МЧС Украины [44].

Исследования показали, что при воздействии высоких температур в ПВХ-материалах происходят механические, физико-химические изменения, а также

химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, реакции превращения и окисления газообразных продуктов. Поэтому в составе газоаэрозольной фазы при горении обнаруживаются химические соединения десятков наименований [45-47].

Определение компонентов продуктов горения ПВХ является довольно сложной задачей. Это объясняется тем, что ряд соединений, такие, как хлористый водород, цианистый водород, оксиды азота могут поглощаться конденсированными парами воды, адсорбироваться на твердых частичках дыма [48]. Поэтому при испытаниях необходим комплексный методический подход, включающий использование нескольких аналитических методов, как это видно из табл. 1.

Новые перспективы открывает в этом плане метод пиролитической газовой хроматографии (ПГХ). Пиролизом в химии полимеров называют процесс высокотемпературных деструктивных превращений органических соединений, сопровождающийся расщеплением исход-

Таблица 1

Физико-химические методы и основные определяемые компоненты

Метод определения	Определяемые компоненты
Газовая хроматография с применением различных детекторов (газовые хроматографы КристаллЛюкс-4000, КристаллЛюкс-2000, газовые хроматографы «Цвет-100», ЛХМ 80)	Углеводороды предельные C ₁ -C ₁₀ и непредельные, углеводороды ароматические (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, мезитилен, псевдокумол), хлорированные углеводороды (хлорбензол, углерод четыреххлористый, хлороформ, дихлорэтан, метилен хлористый), спирты, альдегиды, кетоны,)
Фотоэлектроколориметрия (КФК-2 МП)	Аммиак, азота оксиды, акролеин, альдегид уксусный, водород хлористый, водород цианистый, кислота уксусная, фосген, хлор, формальдегид, фенол, углерода оксид, озон
Экспресс-методы: (электронный газоанализатор «Multiwarn II» фирмы Дрегер)	Углерода оксид (2), углерода оксид (4), водород цианистый, кислород
Спектрофотометрия (СФ-46)	Карбоксигемоглобин, метгемоглобин
Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия (ААС-3, Сатурн, ЭМАС-200 ССД)	Свинец, ртуть, кадмий, олово, цинк, мышьяк

ных высокомолекулярных соединений с образованием продуктов меньшей молекулярной массы (в том числе простых веществ), изомеризацией, полимеризацией или поликонденсацией исходных соединений и продуктов их превращений [49].

Применение в наших исследованиях ПГХ для разделения продуктов термического разложения позволило детально изучать состав и структуру полимеров, а также решать специфические задачи, которые не представлялось возможным выполнять ранее другими способами [50]. Метод получил широкое применение в аналитической химии полимеров, однако в гигиенических исследованиях его возможности до сего времени практически не использованы.

Основными продуктами пиролиза исследуемых материалов все еще являются алифатические углеводороды и бензол. Но, кроме того, образуются продукты, характерные для матрицы ПВХ и для фталатных пластификаторов (табл. 2). Результаты изучения процесса пиролиза ПВХ в атмосфере азота при темпе-

ратуре пиролизера 600 °С показывают, что прежде всего значительно увеличивается суммарная площадь пиков хроматограммы (в 2-6 раз для разных материалов). Во-вторых, отмечается существенный рост числа и общей концентрации алифатических и ароматических углеводородов. Особенно следует подчеркнуть, что этот показатель опережает увеличение потери массы образца, что является признаком не только процессов разрушения, но и синтеза малых молекул. Это необходимо учитывать при комплексной гигиенической оценке ПВХ-материалов и изделий, предназначенных для применения на транспорте.

Сотрудники Украинского НИИ медицины транспорта продолжают научные исследования по токсикологии продуктов горения, разработке нормативно-методической базы, созданию аппаратуры для проведения испытаний материалов, проводят лабораторные маломасштабные и натурные крупномасштабные (совместно с учеными Украинского НИИ пожарной безопасности) производственные испытания, участвуют в работах Цен-

Таблица 2

Процесс пиролиза ПВХ при температуре пиролизера 400 °С

№№ исследуемых материалов	Масса навески	Потеря массы, %	Общее количество пиков на пирограмме	Количество идентифицированных пиков	Общая площадь пиков, мв/мин.	Содержание алифатических соединений (C ₁ -C ₇), %	Содержание бензола, %	Содержание прочих ароматических углеводородов, %	Содержание галогенпроизводных углеводородов, %
1	0,052	39,7	17	10	476,2	35,4	20,57	22,38	6,77
2	0,082	41,4	26	15	736,0	36,51	21,51	24,52	6,53
3	0,043	43,8	19	13	495,9	38,35	19,53	18,95	9,18
4	0,072	43,3	20	17	517,8	8,47	65,29	1,42	19,45
5	0,064	42,6	16	11	464,4	7,56	65,54	1,31	12,88
6	0,065	47,8	23	12	562,3	13,19	60,98	1,68	14,15
7	0,056	52,7	24	16	650,5	14,12	10,10	1,52	37,72
8	0,062	57,5	23	14	713,8	10,48	10,99	1,25	42,43
9	0,052	53,1	28	17	599,8	9,49	8,18	1,03	45,91
10	0,055	49,1	23	12	601,8	54,22	8,11	0,83	19,75

тра сертификации МЧС Украины по оценке и внедрению в практику новых материалов и изделий, что способствует созданию эффективной национальной системы противопожарной безопасности на производстве, в строительстве и на транспорте. Творческое сотрудничество с коллективом Украинского НИИ пожарной безопасности и ведущими фирмами-производителями ПВХ на Украине («Падана кемикл», «Проминвест пластик», Одесский кабельный завод) способствовало созданию материалов с заданными гигиеническими свойствами.

Выводы

1. Поливинилхлоридные полимерные материалы благодаря ценным технологическим и эксплуатационным свойствам при относительно низкой стоимости находят широкое применение на транспорте и, хотя они в большинстве своем при обычных условиях относятся к категории малоопасных, могут представлять риск для здоровья работающих и населения, что требует проведения государственной санитарно-эпидемиологической экспертизы в соответствии с действующим санитарным законодательством Украины.
2. Результаты многолетних многочисленных исследований свидетельствуют об отсутствии миграции ВХ из ПВХ-материалов и изделий из них в контактирующие среды, что исключает необходимость осуществления лабораторного контроля по данному показателю.
3. Благодаря настойчивым усилиям гигиенистов и токсикологов химиками и технологами проведена большая работа по замене высокотоксичных фталатных пластификаторов малотоксичными. Тем не менее, проблема вероятного токсического действия пластификаторов и риска для здоровья населения остается актуальной и требует дальнейших исследований и альтернативных техноло-

гических решений. В этом плане внедрение непластифицированных наполненных ПВХ-материалов является весьма перспективным направлением.

4. Хотя вопрос о миграции тяжелых металлов из стабилизаторов ПВХ-материалов остается дискуссионным, следует согласиться с ограниченными и запретительными позициями Европейского сообщества и других стран и продолжить усилия по применению альтернативных стабилизаторов в синтезе и производстве полимеров данного класса.

5. Токсикология горения является одним из ведущих направлений в проблеме пожаробезопасности полимерных материалов (в том числе ПВХ) и, прежде всего в связи с гибелью людей и многочисленными отравлениями на пожарах, для своего дальнейшего развития требует продолжения и расширения научных исследований, а также их достойного финансирования и материально-технического обеспечения.

Литература

1. Гришин А.Н., Гуткович А.Д., Шебырев В.В. Современные тенденции развития производства ПВХ // Пластикс. – 2004. - № 1. – С. 29-33.
2. Тумин В.М., Черепова Е.Б. Состояние и тенденции развития российского рынка листов ПВХ // Пластические массы. – 2007. - № 2. – С. 3-6.
3. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика». – 2002. – С. 170-212.
4. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы. / / Пластические массы, 2006.- № 1.- С. 4-7.
5. Готлиб Е.М., Гудков А.А. Соколова Ю.А. Защитные покрытия на основе ПВХ-пластизолей // Пластические массы. - 2005. - № 9. - С. 40-42.

6. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд. стандартов, 1990. – 142 с.
7. Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів. Методичні вказівки МВ 8.8.2.4-127-2006. – Одеса, 2006. – 128 с.
8. Лапач С.Н., Губенко А.В., Бабич П.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel. – К.: МОРИОН, 2000. – 320 с.
9. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров.-Л.: Химия, 1990. - 432 с.
10. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. - М.: Химия, 1982.-283 с.
11. Мамбиш С.Е. Карбонатные наполнители фирмы ОМУА в поливинилхлориде. Часть I. Непластифицированный поливинилхлорид // Пластические массы, 2008. - № 1. – С.3-5.
12. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А. Самоорганизация структуры в материалах различной природы. – К.: Академперіодика, 2002. – 218 с.
13. Серенко О.А., Григорьев Ю.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. Условия сохранения деформационных свойств дисперсионно-наполненных композитов // Пластические массы, 2007. - № 12. – С. 5-8.
14. Мамбиш С.Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс // Пластические массы, 2007. - № 12. – С. 3-5.
15. Масюров В.Ю., Осипчик В.С., Егоров П.Г., Лебедева Е.Д. Исследование влияние наполнителя на свойства ПВХ композиций // Пластические массы, 2005. - № 2.- С. 44-45.
16. Бомба А.Я., Клепка В.В., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В. Моделирование дрейфа молекул пластификатора с учетом диффузионных процессов в ПВХ-пластиках // Пластические массы, 2007. - № 12. – С. 26-28.
17. Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н., Крючков А.А. Применение термогравиметрического анализа для прогнозирования десорбции пластификаторов из поливинилхлоридных пластиков // Высокомолек. соед. Б., 2006. – Т. 48. - № 2. – С. 370-375.
18. Померанцев Э.Г. Экологические проблемы производства, переработки, потребления и утилизации ПВХ и изделий из него (обзор) // Пластические массы, 1995, № 2, с. 47 – 49.
19. Основні напрямки гігієнічної регламентації полімерних матеріалів, які використовуються в будівництві та побуті / О.И. Волощенко, В.М. Чекаль, В.І. Ляшенко, О.М. Голіченков та ін. //В сб.: Гигиена населенных мест. - Киев, 2001.-Вып.38.-Т.1.- С. 368-377.
20. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия.-1987.- 312 с.
21. Дедов А.В. Влияние условий экстрагирования пластификатора на его диффузию в поливинилхлориде // Пластические массы, 2005.-№ 10.- С. 25-27.
22. Особенности разрушения пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида /Р.Б. Тхакахов, Е.М. Жазаева, М.М. Бегретов и др.// Пластические массы, 2004.-№12.-С. 19-20
23. Бочкарев Р.Н., Филатов П.С. Влияние пластификаторов и наполнителей на устойчивость поливинилхлорида в условиях холодного климата // Моск. междунар. конф. по композитам. 14-15 нояб. 1990. Тез. докл. Ч. 2. – М., 1990. – С. 233.
24. Киринов Б.С., Тихонов Н.И., Чалых А.Б., Шнипов А. Регулирование деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств ПВХ-материалов продуктами модификации низкомолекулярного полибутадиена // Пластические массы, 2007.-№ 5.- С. 7-9.

25. Di-n-butyl Phthalat. IPCS. Environmental Health Criteria 189. – Geneva: WHO, UNEP, ILO, 1997. – 205 p.
26. Letter: human exposure estimates for phthalates / Kohn MC, Parham F, Masten SA, et al. // Environ. Health Perspect., 2000. – Vol.108. – No.10. – P. A440–441.
27. Latini G., De Felice C., Verrotti A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health. Review // Reproductive Toxicology, 2004.–Vol.19. – No. 1. – P. 27–33.
28. Salazar V., Castillo C., Ariznavarreta C., Camprón R., Tresguerres J.A.F. Effect of oral intake of dibutyl phthalate on reproductive parameters of Long Evans rats and pre-pubertal development of their offspring // Toxicology, 2004. – Vol. 205. – No. 2. – P. 131–137.
29. CSTEE—Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. Opinion on phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles—opinion expressed at the Sixth CSTEE Plenary Meeting, Brussels, 26/27 November 1998 (http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out19_en.html).
30. Shea KM. American Academy of Pediatrics Committee on Environmental Health. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers // Pediatrics, 2003. – Vol. 111. – Iss. 6 (Part 1). – P. 1467–1474.
31. Blass C.R. PVC as a biomedical polymer—plasticizer and stabilizer toxicity // Med. Device Technol., 1992. – Vol.3. – No.3. – P.32-40.
32. Шафран Л.М., Симецкая С.О. Изучение некоторых механизмов действия стабилизаторов резин и пластмасс // Актуальн. вопр. сан. химии и токсикол. синтетич. материалов судостроит. назначения. Материалы 3-й отраслевой научн.-техн. конф. 29-31 октября 1991г., г. Ленинград. – Л., 1991. С.41-42.
33. van Dokkum H.P., Huwer SL. Tiered environmental risk assessment of methyltins from heat stabilizers in rigid PVC in Sweden // Regul. Toxicol. Pharmacol., 2005. – Vol. 41. – No.1 – P.73-81.
34. Coyle P., Kosnett M.J., Hipkins K. Severe lead poisoning in the plastics industry: A report of three cases // American Journal of Industrial Medicine, 2005. -Vol. 47. - Iss. 2. – P.172 – 175.
35. Танцюра Г.Ф., Чеботарев А., Шафран Л.М., Петраш С.А. Способ количественного определения сурьмы // Авторское свидетельство СССР №1693491, зарегистрировано 22.07.91г.
36. Коврига В.В. Поливинилхлорид – ясная экологическая перспектива // Пластические массы, 2007. - №7. - С.52-55.
37. Волощенко О.И., Чекаль В.М., Ляшенко В.І., Голіченков О.М., Расцька О.В., Кузьміна А.І., Молявко Л.І., Макаренко К.М. Основні напрямки гігієнічної регламентації полімерних матеріалів, які використовуються в будівництві та побуті. //В сб. Гигиена населенных мест. Киев, 2001.-Вып.38.-Т.1.- с. 368-377.
38. Shafran L.M., Basalaeva L.V., Timoshina D.P. New Researches of Polymeric Materials Burning Products Toxicity // J. Toxicological Letters, 2001.-Vol. 123 (Suppl. 1). – P.110.
39. Шафран Л.М., Харченко И.А. Гармонизация требований к оценке токсичности продуктов горения с международными требованиями //Ж. Современ. пробл. токсикол., 2003.-№3.-С. 37-41.
40. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести //Статьи Соросовского Образовательного журнала в текстовом формате. М.:Химия, 1996.– 8 с.
41. Purser, DA Toxic product yields and hazard assessment for fully enclosed design fires // J. Polym. Int,2000.-Vol.49.-No.10.- P. 1232-1255
42. Austin CC., Wang D., Ecobichon, DJ. Dussault, G. Characterization of volatile

- organic compounds in smoke at municipal structural fires // J. Toxicol. Environ. Health-Part A, 2001. - Vol. 63. - Iss. 6. - P. 437-458.
43. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. - М.: Химия, 1981. - С.20-31.
 44. Пожежна небезпека речовин та матеріалів. - К.: УкрНДІПБ, 2007. - №12.- 56 с.
 45. Shafran L.M., Basalaeva L.V., Timoshina D.P. New Researches of Polymeric Materials Burning Products Toxicity // J. Toxicological Letters, 2001.-Vol. 123 (Suppl. 1). - P.110.
 46. Шафран Л.М., Тимошина Д.П., Харченко І.О., Леонова Д.І. Токсичність продуктів горіння як основний чинник небезпеки для людини під час пожеж та інших надзвичайних ситуацій //Ж. Безпека життєдіяльності, 2005 - № 6. - С. 21-26.
 47. Timoshina D.P., Charchenco I.A., Leonova D.I., Nechoroshkova J.V., Shafran L.M.. Ecotoxicological aspects of polymers combustion // The 13th International Symposium on Environment Pollution and its Impact on life in the Mediterranean Region. October 8-12, 2005, Thessaloniki, Greece. Abstracts. - Thessaloniki, 2005. - P. 358.
 48. Басалаева Л.В., Копа М.Р., Покора Л.И., Пресняк И.С. Гигиеническое значение адсорбции токсических веществ на поверхности сажи и дыма при горении полимерных материалов//Актуальные проблемы транспортной медицины, 2006. - №4.- С. 52-57.
 49. Кромптон Т. Анализ пластиков: Пер.с англ.- М.: Мир,1988. - 679 с.
 50. Басалаева Л.В., Копа М.Р., Леонова Д.И., Шафран Л.М. Применение метода пиролизической газовой хроматографии для эколого-гигиенических исследований полимерных материалов на основе поливинилхлорида // Гігієна населених місць. - К., 2005.- Вип. 45. - С. 201-206.

Резюме

ПОЛІВІНІЛХЛОРИД НА ТРАНСПОРТІ: ПРИЗНАЧЕННЯ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ГІГІЄНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ГОРІННЯ. (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ І МАТЕРІАЛІВ ВЛАСТНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ)

Басалаєва Л.В., Шафран Л.М., Пресняк І.С., Копа М.Р.

Проаналізовані дані літератури та результати особистих багаторічних досліджень щодо фізико-хімічних та гігієнічних властивостей ПВХ-матеріалів та виробів з них. Особливу увагу приділено проблемам застосування пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, а також токсичності продуктів горіння. Зроблено висновки щодо основних напрямків подальших досліджень і підвищення безпеки ПВХ-матеріалів, що впроваджуються на транспорті.

Summary

PVC-MATERIALS ON TRANSPORT: ASSIGNMENT, PHYSICAL AND CHEMICAL AND HYGIENIC PROPERTIES, COMBUSTION (THE LITERATURE REVIEW AND OWN RESEARCHES MATERIALS)

Basalaeva L.V., Shafran L.M., Presnyak I.S., Kopa M.R.

The given literatures data and results of own long-term researches on studying physical, chemical and hygienic properties of PVC - materials and products from them are analysed. The special attention is given to problems of application of softeners, stabilizers and, and also toxicity of combustion products. Conclusions about the basic directions of the further researches and increases of safety of PVC-materials introduced on transport are made.

Впервые поступила в редакцию 20.03.2008 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 3 от 29.05.2008 г.).