STANISŁAW HOMROWSKI

TWORZYWA SZTUCZNE I PROBLEM ICH TOKSYCZNOŚCI

Z Wojskowego Centralnego Laboratorium Sanitarno-Higienicznego w Warszawie

Najstarszym tworzywem sztucznym, w nowoczesnym tego słowa znaczeniu, jest uzyskany w roku 1865 przez Parkesa celuloid. W roku 1908 Baekeland otrzymał żywicę fenolowo-formaldehydową, nazwaną później od jego nazwiska bakelitem, zaś w latach 1912—1914 Klatte przeprowadził polimeryzację chlorku i octanu winylu, tworząc podstawy chemii i technologii termoplastycznych związków wielkocząsteczkowych.

Od tego czasu datuje się stały rozwój światowej produkcji tworzyw sztucznych. Obecnie zajmują one z każdym dniem coraz więcej miejsca w życiu współczesnym. Obszerny zakres ich zastosowania we wszystkich gałęziach techniki stale wzrasta. Również w medycynie i farmacji tworzywa sztuczne stworzyły szereg nowych możliwości dla chirurgii, protetyki stomatologicznej, w zakresie wyposażenia zakładów leczniczych, budowy aparatury i przyrządów (7, 8, 10, 13, 25, 40). Znalazły one również zastosowanie jako nowoczesne tworzywa opakunkowe, między innymi dla środków żywności, leków i kosmetyków (25, 26, 30).

Wobec wielostronnego zastosowania, toksykologiczne badanie tworzyw sztucznych stało się koniecznością (15, 16, 34, 46, 51, 52, 60, 68, 70, 80, 92, 95, 102, 103, 104). W świetle tego wydaje się celowe omówienie znanych tworzyw sztucznych z podaniem ich danych toksykologicznych, dostępnych w piśmiennictwie. W skład tworzyw sztucznych, obok związków wielkocząsteczkowych (żywic syntetycznych), wchodzi szereg substancji pomocniczych, do których należą: napełniacze, stabilizatory, zmiękczacze czyli plastyfikatory, barwniki oraz związki antyadhezyjne (smarujące). Ułatwiają one proces produkcyjny i decydują o właściwościach mechanicznych, wytrzymałości cieplnej, płynności czy barwie tworzywa.

Teoretycznie, zarówno związki wielkocząsteczkowe, powstałe na drodze polimeryzacji, polikondensacji czy poliaddycji, jak i wymienione składniki dodatkowe mogą być przyczyną toksyczności tworzywa.

Związki wielkocząsteczkowe, otrzymywane często ze składników toksycznych np. takich jak metakrylan metylu, styren, formaldehyd i fenol, po przejściu w stadium polimeru czy polikondensatu, charakteryzują się bardzo trwałym szkieletem makrocząsteczkowym i wykazują na ogół niską reaktywność, a często nawet dużą obojętność chemiczną. Z tego powodu są w większości przypadków nietoksyczne.

Jednakże substancja niedostatecznie spolimeryzowana może być toksyczna. Toksyczną może ją również uczynić degradacja polimeru rege-

c - 2805

nerująca monomer (np. pod wpływem temperatury, światła, tlenu czy katalizatorów). Przykładem tego może być policzterofluoroetylen (Teflon), który był przyczyną zatruć w Stanach Zjednoczonych i Anglii na skutek niewłaściwego ogrzewania w piecach produkcyjnych (52). Teflon nie powoduje żadnych szkodliwych objawów przy ogrzewaniu do temperatury 200°, lecz w temperaturze około 350° sublimuje. Wdychiwanie tych par wywołuje duszność, silne podrażnienie dróg oddechowych oraz obrzęki płuc. Prawdopodobnie działają tu małe ilości kwasu fluorowodorowego, obecnego w produktach rozkładu teflonu. Wobec nietoksyczności — w większości przypadków — samych związków wielkocząsteczkowych, przyczyną ewentualnego toksycznego działania tworzywa mogą być wymienione już substancje dodatkowe. Spośród nich na szczególną uwagę zasługują zmiękczacze, które nadają końcowym produktom większą elastyczność. Ich ilości wprowadzane do tworzyw dochodzą czasem do 50%. Należą tutaj pochodne kwasów: fosforowego, ftalowego, sebacynowego, adypinowego, stearynowego, rycynolowego, salicylowego, cytrynowego i inne. Plastyfikatory wykazują poza tym zdolność do migrowania i wypacania na powierzchni tworzywa, przy czym wypacanie to może nastąpić zarówno w ostatniej fazie procesu technologicznego jak i później, już w gotowym wyrobie (starzenie się).

Stabilizatory są substancjami chroniącymi tworzywo przed rozkładem pod wpływem ciepła i światła słonecznego. Stanowią one 2—5% wagi. Należą tu związki wapnia, glinu, magnezu, potasu, sodu, amonu, ołowiu i inne. Związków smarujących dodaje się w celu ułatwienia przepływu, wypływu i wyjęcia z form. Są to kwasy tłuszczowe, woski, oleje i mydła metaliczne. Napełniacze, dodawane w ilości około 50%, nadają tworzywu odporność mechaniczną, właściwości elektryczne i odporność termiczną. W tym celu używa się najczęściej mączki drzewnej, celulozy, azbestu, ziemi okrzemkowej, bawełny, papieru, skrawków tkaniny itp.

TWORZYWA NA PODSTAWIE NATURALNYCH ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

Z c e l u l o z y $(C_6H_{10}O_5)x$ przez częściową lub całkowitą estryfikację albo przez eteryfikację grup OH, otrzymuje się szereg substancji stosowanych jako tworzywa sztuczne. Wymienić tu należy azotan celulozy, z którego po zmiękczeniu kamforą otrzymuje się łatwopalny celuloid, oraz octan celulozy, który jest przerabiany na włókno sztuczne, zaś po zmiękczeniu np. ftalanami służy pod nazwą cellonu do wyrobu prasowanych zabawek oraz folii opakowaniowych. Etery celulozy mają duże znaczenie przemysłowe dzięki zastosowaniu jako emulgatory, zagęszczacze lub środki wiążące. Celuloza regenerowana jest używana przy produkcji sztucznego jedwabiu (wiskozowego) oraz folii znanej pod nazwą celofan (tomofan).

Z k a z e i n y przez utwardzenie formaliną otrzymuje się tworzywo o nazwie galalit (sztuczny róg) o szerokim zastosowaniu do wyrobu przedmiotów codziennego użytku (guziki, klamerki, uchwyty, wieczne pióra, części do mebli i aparatury itp.).

Z kauczuku naturalnego przez działanie siarki na gorąco lub chlorku siarki na zimno (w procesie wulkanizacji) otrzymuje się gumę. Gumą nazywa się kauczuk zwulkanizowany niewielką ilością siarki, natomiast produkt zawierający około 30% siarki w stosunku do kauczuku nosi nazwę ebonitu, który wskutek silnego usieciowania cząsteczki jest sztywny i twardy. Przez chlorowanie kauczuku otrzymuje się chlorokauczuk, będący surowcem do wyrobu farb i lakierów. Jeśli do benzenowego roztworu kauczuku wprowadza się suchy chlorowodór w temperaturze około 10°, zachodzi addycja i otrzymujemy produkt o nazwie chlorowodorokauczuk. Nie posiada on smaku i zapachu i wykazuje odporność na rozcieńczone alkalia i kwasy oraz praktycznie zupełnie nie chłonie wody. Z tego powodu jest stosowany w postaci folii do celów opakowaniowych (pliofilm).

Lehman (53) określa octan celulozy oraz celofan jako tworzywa nadające się do opakowywania środków żywności. Wadą celofanu jest to, że przenika przezeń wilgoć. Pod tym względem przewyższa go chlorowodorokauczuk, który stanowi idealny materiał opakunkowy dla wilgotnych środków żywnościowych.

Maramorosch (58) badając działanie zmiękczonego octanu celulozy, stwierdził jego toksyczność dla roślin i ryb, spowodowaną obecnością plastyfikatora — ftalanu dwuetylowego.

Druckrey i Schmahl (22) oraz Oppenheimer i współpracownicy (65) przez podskórne wszczepienie folii celofanowej wywołali u szczurów i myszy złośliwe guzy i nowotwory (w przeważającej większości typu *fibrosarcoma*), przy czym stwierdzili, że nie są one wynikiem działania użytego zmiękczacza.

Schwartz i Tulipan (78) podają, że stany zapalne skóry wskutek styczności z tworzywami celulozowymi występują bardzo rzadko.

TWORZYWA TERMOPLASTYCZNE

Tworzywa termoplastyczne czyli podatne do powtarzalnego kształtowania pod wpływem temperatury.

$$\left[- CH_2 - CH_2 - \right]_n$$

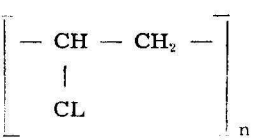
Wzór 1.

Polietylen znany pod nazwami handlowymi „Polythene" lub „Alkathene", otrzymuje się przez polimeryzację etylenu. Do jego cech charakterystycznych należy całkowita obojętność fizjologiczna (68), brak smaku i zapachu, odporność na wodę i chemikalia. Temperatura mięknięcia 108—115° oraz duża giętkość pozwalają na stosowanie tego tworzywa bez zmiękczacza. Dzięki swoim właściwościom elektrycznym, polietylen jest stosowany jako izolator w aparaturze wysokiej częstotliwości (radar, telewizja). Tworzywo to jest używane do wyrobu najróżniejszych naczyń stołowych, talerzy, kubków, specjalnych butelek plastycznych itp., nie tłukących się i łatwych do mycia. Wyrabia się z niego również naczynia do krwi konserwowanej oraz strzykawki. Róż-

nej grubości folie polietylenowe znalazły zastosowanie jako materiał opakunkowy środków żywnościowych (26, 53), bowiem wskutek małej przepuszczalności wilgoci, przy równoczesnej możliwej wymianie tlenu i dwutlenku węgla, zapobiegają wysychaniu lub wilgotnieniu zawartości.

W chirurgii stosuje się polietylenowe rurki o małej średnicy, którymi zastępuje się odcinki naczyń krwionośnych. Podobnych rurek używa się do zastępowania przewodów żółciowych, do cewnikowania oraz do wstrzykiwań dożylnych (45). Również interesujące jest zastosowanie polietylenu w chirurgii klatki piersiowej. W przewlekłym schorzeniu gruźliczym, gdy zachodzi konieczność leczenia zapadowo-uciskowego, stosuje się tzw. plomby polietylenowe, co w porównaniu z odmą i torakoplastyką jest zabiegiem mniej drastycznym (5, 21). Jakkolwiek polietylen nie znalazł szerokiego zastosowania jako materiał zastępczy kości, to jednak doniesiono o kilku takich przykładach jak np. zastąpienie części trzonu kości udowej (81). Stosowanie polietylenu w chirurgii jako materiału zastępczego chrząstek i kości u ludzi nie wywołuje żadnych szkodliwych objawów.

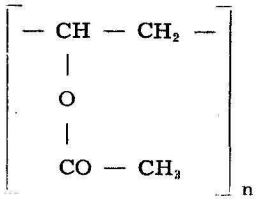
Polichlorek winylu (PCW) jest czołowym przedstawicielem tworzyw termoplastycznych. Jest on znany pod nazwą handlową winidur jeśli chodzi o odmianę twardą, względnie igelitu przedstawiającą tworzywo plastyfikowane. Płyty winidurowe są szeroko stosowane w technice jako materiał antykorozyjny do wykładania aparatury. Zaletą ich jest łatwość łączenia wszelkich elementów za pomocą prętów z tego samego materiału, przez ogrzanie strumieniem powietrza o temperaturze około 200°. PCW twardy, jest odporny na kwasy, ługi i alkohol i posiada temperaturę mięknięcia 72°, zaś odmiana plastyfikowana mięknie w temperaturze 60° i nie jest odporna na alkohol. PCW jest zupełnie nietoksyczny. Również większość stosowanych do niego plastyfikatorów nie ma właściwości szkodliwych dla zdrowia. Silnie trujący jest natomiast fosforan o-trójkrezylowy. Wyroby ze zmiękczonego PCW, o dowolnym stopniu giętkości i elastyczności, obejmują szereg przedmiotów powszechnego użytku, galanteryjnych, sztuczną skórę, folie opakowaniowe oraz tkaniny powlekane. Stosuje się do nich zmiękczacze fizjologicznie obojętne. Miękki PCW można również otrzymać na drodze kopolimeryzacji chlorku winylu z innymi monomerami, jak np. octanem winylu czy chlorkiem winylidenu. (Kopolimeryzacją nazywamy proces łączenia się dwóch lub więcej cząsteczek różnych monomerów z wytworzeniem związków wielkocząsteczkowych). Kopolimery te są wartościowymi surowcami np. do wyrobu długogrających płyt gramofonowych oraz elementów kwasoodpornych dla przemysłu chemicznego.



Wzór 2.

Z innych związków winylowych wymienić można polioctan winylu, stosowany przede wszystkim w lakiernictwie oraz do wyrobu

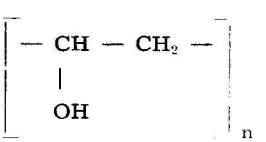
klejów. Rozpuszcza się on dobrze w rozpuszczalnikach organicznych, po wyparowaniu których pozostaje na pokrywanej powierzchni w postaci elastycznej błony o dobrej przezroczystości. Z tego powodu jest np. używany do sklejania warstw w szkle rozpryskowym. Błony polioc-



Wzór 3.

tanu winylu są fizjologicznie obojętne i dlatego próbowano je stosować jako elastyczne opatrunki (25). P i n e y (69) doniósł o znacznie przedłużonym okresie utrzymywania się poziomu leków we krwi, które podawane były doustnie razem z polioctanem winylu. Przeprowadzono próby z aspiryną, aminosalicylanem sodu i penicyliną prokainową, w postaci tabletek. Autor zaproponował przygotowywanie „długo-działającej" aspiryny przez tabletkowanie „wolnej" aspiryny z aspiryną związaną z polioctanem winylu. Stwarza to interesujące możliwości produkcji leków w oparciu o tworzywo sztuczne, jednakże wymaga szczegółowego opracowania klinicznego.

Wodne roztwory p o l i a l k o h o l u w i n y l o w e g o, które są lepkie i kleiste, znalazły zastosowanie w farmacji i kosmetyce jako środki zagęszczające oraz koloidy ochronne do stabilizacji emulsji (25). Po odparowaniu alkoholowego lub wodnego roztworu otrzymuje się elastyczną błonę, którą można używać do przylepiania leków na skórę, bez konieczności bandażowania. Opisana została również technika sporządzania trwałych preparatów mikroskopowych przy użyciu polialkoholu winylowego (90).



Wzór 4.

Morris (61) opisał tworzywa winylowe z punktu widzenia dermatologicznego i chemicznego, stwierdzając, że wysypki skórne wywołane przez nie występują rzadko oraz że żywice niedostatecznie spolimeryzowane mogą być powodem uczulenia skóry.

Thinius (93) określa PCW jako tworzywo nietoksyczne.

Hedri i współpracownicy (35) badając na zwierzętach PCW oznaczony jako V-10 (produkcji węgierskiej) o zawartości 10% ftalanu dwubutylowego jako zmiękczacza, uznali tworzywo to za wybitnie toksyczne i nie nadające się do celów chirurgicznych. Jako powód działania toksycznego autorzy podają niedostateczną polimeryzację, a w związku z tym zawartość monomeru w tworzywie, oraz jego niewystarczającą czystość chemiczną (zanieczyszczenia ołowiem). Również użyty do two-

rzywa ftalan dwubutylowy wykazał prawie szcześciokrotnie wyższą toksyczność dla białych myszy aniżeli w badaniach opisanych przez Hodgea i współpracowników (36).

Gruzdkowa (32, 33) opisała różne zabiegi z dziedziny plastyki twarzy, przeprowadzone przy użyciu PCW o nazwie EG MASS-12.

Oppenheimer i współpracownicy (65, 66) podali, że u gryzoni, którym wszczepiano folię z PCW rozwinęły się złośliwe guzy.

Wilson i Mc Cormick (102) cytując nie opublikowaną pracę Seelera podają, że autor ten badając przewlekłą toksyczność koopolimeru chlorku winylu i winylidenu na szczurach i psach, nie stwierdził żadnych skutków zatrucia.

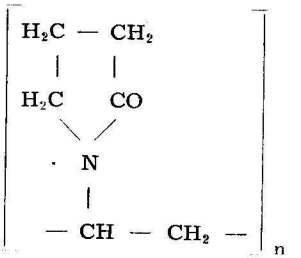
Lehman (53) określa żywice winylowe jako odpowiednie do wyrobu materiałów opakunkowych dla środków żywności.

Z punktu widzenia toksykologicznego należy również krótko omówić tworzywa o budowie piankowej, zwane tworzywami ekspandowanymi, wśród których jednym z przedstawicieli (produkowanym w kraju) jest ekspandowany polichlorek winylu. Tworzywa te znalazły szerokie zastosowanie jako materiały izolacyjne do urządzeń chłodniczych, w budownictwie okrętowym, wagonowym, i lotnictwie, dalej do wyrobu miękkich, elastycznych przedmiotów jak gąbki, materace, poduszki, siedzenia i oparcia w meblarstwie i pojazdach mechanicznych, jako pontony nie tonące, wreszcie jako składnik lekkich tworzyw konstrukcyjnych. Zasadą przy otrzymywaniu pianek jest nadanie im budowy komórkowej w toku reakcji ze środkiem spieniającym. Jednym z warunków jakie stawiamy tym środkom jest, by produkty ich rozkładu, powstające w toku reakcji gazotwórczej, nie miały właściwości toksycznych. Nowoczesne, chemiczne środki spieniające, stosowane przy otrzymywaniu plastomerów o budowie piankowej, są przeważnie azotowymi związkami organicznymi, znanymi pod różnymi nazwami, jak np. „Porophory" różnego typu. Do najczęściej używanych należą dwuazoaminobenzen (Porophor DB) oraz azodwunitryl kwasu izomasłowego (Porophor N). Przeprowadzone badania wykazały (71), że jakkolwiek działanie większości środków spieniających polega na wytworzeniu azotu, to jednak również mogą powstawać inne gazy jak formaldehyd i metyloamina. Mogą one nawet w ilościach śladowych nadać tworzywu lekki zapach, który znika po zmyciu wodą. Natomiast produkty rozkładu Porophoru N są szczególnie niebezpieczne, ponieważ mogą zawierać kwas cyjanowodorowy oraz dwunitryl kwasu czterometylobursztynowego, o dużej toksyczności. Dwuazoaminobenzen może przedstawiać pewne niebezpieczeństwo schorzeń skórnych i dlatego należy używać go z dużą ostrożnością. Nie powinno się go stosować do wyrobów z tworzyw piankowych, które mogą pozostawać w styczności ze skórą. Gaz uwalniany z dwuazoaminobenzenu może zawierać pewne ilości nadtlenku azotu.

Watson i współpracownicy (99) przeprowadzili badania toksycznych, gazowych produktów rozkładu i spalania ekspandowanego polichlorku winylu, do produkcji którego zostały zastosowane jako środki gazotwórcze azodwunitryl kwasu izomasłowego (PN) oraz dwunitrozopięciometylenoczteroamina (UND). Autorzy wymieniają tlenek węgla jago główny produkt rozpadu o znaczeniu toksykologicznym. W mniejszych ilościach

stwierdzono obecność cyjanków, amoniaku i tlenków azotu. Nie wykryto wolnego chloru ani fosgenu.

Specjalnie interesującym tworzywem o głównym zastosowaniu w medycynie jest poliwinylopirolidon (PWP). Jest on mianowicie



Wzór 5.

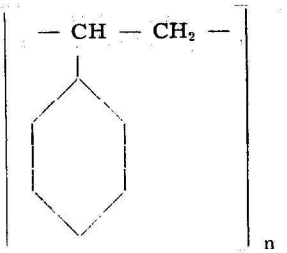
stosowany do wyrobu syntetycznego środka zastępczego krwi o nazwie handlowej Periston i Subtosan. Podczas II wojny światowej preparat ten znalazł szerokie zastosowanie w armii niemieckiej. PWP jest trwałym, białym proszkiem, który może być przechowywany przez nieokreślenie długi czas. Jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i w wielu organicznych rozpuszczalnikach, lecz prawie nie rozpuszcza się w eterze. Średni ciężar cząsteczkowy PWP używanego do produkcji Peristonu, wynosi około 20.000. PWP nie wykazuje żadnych właściwości toksycznych, antygenowych ani pirogennych. Jego wodne 3,5% roztwory posiadają ciśnienie osmotyczne podobne w przybliżeniu do ciśnienia krwi. Mogą one być sterylizowane w autoklawie. W terapii przeciwwstrząsowej stosuje się w postaci wlewów 500 do 1000 ml roztworu ogrzanego do temperatury 37 — 40°, sporządzonego w ciągu 15 minut. Roztwory typu Peristonu wykazują szczególne zalety w leczeniu wstrząsów spowodowanych przez ciężkie oparzenia, kiedy krew może ulec zagęszczeniu wskutek utraty wody i osocza przez uszkodzone ścianki naczyń włosowatych. 7% roztwór (Periston K lub N) jest stosowany w wypadkach zagęszczenia krwi lub obrzęków, kiedy transfuzje krwi są niewskazane.

PWP został zastosowany do wzmacniania działania niektórych leków ampułkowanych jak środków miejscowo znieczulających, w celu poprawienia stopnia ich dyspersji, przedłużenia działania i opóźnienia wydalania (84).

Ostatnio Siggia (83) opisał kompleksowy związek jodu z PWP, dobrze rozpuszczalny w wodzie i stanowiący bardziej trwałą postać jodu niż jego dotychczas najczęściej używane preparaty jak jodyna i roztwór Lugola.

Polistyren jest jednym z najdawniej znanych polimerów. Jest on fizjologicznie obojętny (68), odporny na działanie wody, kwasów, zasad i alkoholu, niewrażliwy na działanie światła. Jego temperatura mięknięcia wynosi około 80—90°. Umożliwia to wyrób z polistyrenu różnych naczyń stołowych, wytrzymujących gotowanie w wodzie. Z innych wyrobów należy wymienić liczne artykuły codziennego użytku, przedmioty galanteryjne, zabawki, opakowania, narzędzia gospodarstwa domowego. Dobre właściwości izolacyjne polistyrenu wykorzystuje się

produkując z niego głównie taśmę izolacyjną, stosowaną do owijania kabli (styroflex).

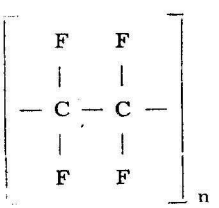


Wzór 6

Polistyren i jego wyroby nie przedstawiają żadnego niebezpieczeństwa toksykologicznego dla zdrowia ludzkiego. Lehman poleca to tworzywo jako odpowiednie do opakowywania środków żywnościowych (53).

Oppenheimer i współpracownicy (65) donieśli o złośliwych guzach u szczurów, które powstały po podskórnym wszczepieniu im polistyrenu.

Policzterofluoroetylen (nazwy handlowe Teflon i Fluon) jest otrzymywany przez podstawienie wszystkich atomów wodoru w polietylenie atomami fluoru. Tworzywo to ma charakter hydrofobowy



Wzór 7.

i wykazuje wyjątkową odporność na temperaturę i chemikalia. Zakres jego zastosowania rozciąga się w granicach temperatur od —70° do +210°. Jest odporne na działanie kwasów, ługów i rozpuszczalników organicznych i to nawet w temperaturze ich wrzenia. Rozkładają go jedynie stopione wodorotlenki. Ma również wybitne właściwości izolacyjne, stąd jego zastosowanie jako izolatora w silnikach, pracujących w wysokiej temperaturze. Lakiery z teflonu wykazują wyjątkową odporność na korozję, wysoką stabilność cieplną i właściwości antyadhezyjne. Teflon jest stosowany do wyrobu wysoce obojętnych powłok do walców przemysłowych, a ze względu na brak przyczepności, również do powlekania walców piekarskich.

La Veen i Barberio (98) donieśli, że teflon może być stosowany w chirurgii w postaci rurek zastępujących odcinki naczyń.

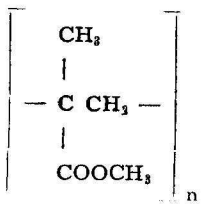
Oppenheimer i współpracownicy (65) w swych badaniach polegających na podskórnym wszczepianiu folii różnych tworzyw szczurom stwierdzili, że również teflon wywołał powstanie złośliwych guzów u tych zwierząt.

Stokinger (87) opisał, wspomniane już na wstępie, niebezpieczeństwo zatrucia teflonem przy niewłaściwym prowadzeniu ogrzewania w czasie jego produkcji.

Lehman (53) prowadząc badania nad ilością fluoru w pieczywie z piekarń, w których zastosowano walce powleczone teflonem, nie stwierdził wzrostu jego zawartości.

Sendroy (82) i współpracownicy nie stwierdzili niebezpieczeństwa uwalniania się tlenku węgla przy pracy motorów, w których zastosowano izolacje z polidifferent fluoroetylenu, co miało miejsce przy izolacjach tego typu z żywic fenolowych.

Spośród licznych, zbadanych estrów kwasu akrylowego i metakrylowego, największe znaczenie zdobył ester metylowy kwasu metakrylowego. Jego polimer polimetakrylan metylu, znany pod nazwami handlowymi Plexiglas, Perspex i Lucite, łączy w sobie wiele



Wzór 8.

niezwykle korzystnych właściwości jak podatność do kształtowania, duża trwałość, doskonałe własności optyczne, zwłaszcza przezroczystość i zdolność przepuszczania światła, wreszcie stosunkowo wysoka w porównaniu z innymi termoplastami, temperatura mięknienia 130°—150°. Właściwości te sprawiły, że polimetakrylan metylu został uznany za najlepsze szkło organiczne i znalazł rozległe zastosowanie. Jednakże, poza wysoką ceną, najpoważniejszym zarzutem jaki można mu postawić, jest niedostateczna w porównaniu ze szkłem odporność na ścieranie i na niszczenie powierzchni. Powierzchnie wyrobów ulegają zarysowaniu i matowieniu. Polimetakrylan metylu używany jest jako materiał do wyrobu kopuł samolotowych, do szklenia okien w postaci arkuszy gładkich i falistych, w instalacjach oświetleniowych, zwłaszcza tam, gdzie mogą być one narażone na duże wstrząsy (przemysł samochodowy, okrętowy itp.). Okazał się on też bardzo przydatnym materiałem do celów protetyki stomatologicznej. Wykonuje się z niego, po odpowiednim zabarwieniu na kolor dziąsła, płyty podstawowe protez ruchomych, korony, sztuczne zęby oraz plomby, również po odpowiednim dostosowaniu barwy.

Poza stomatologią tworzywo to znalazło zastosowanie również w różnych dziedzinach medycyny. W laryngologii stosuje się je w postaci rurek intubacyjnych, w chirurgii plastycznej wszczepia się pod skórę podpory i płytki z tego tworzywa, celem zmiany kształtu nosa siodełkowatego, uzupełnia się części brakujące kości szczękowych, specjalnie szczęki dolnej, wykonuje się pokrywy na mózg przy ubytkach kostnych części czaszki.

Przyrządy do endoskopii, wykonane z przezroczystego polimetakrylanu metylu, znalazły szerokie zastosowanie w laryngologii, urologii

i ginekologii. Instrumenty te mogą być sterylizowane przez gotowanie, przy czym nie deformują się.

Inne zastosowanie szkła organicznego to protezy oczne oraz szkła kontaktowe (75), które umożliwiają poprawę wzroku nawet w przypadkach, gdy okulary nie dają żadnego efektu.

Polimetakrylan metylu używany jest ponadto w technice sporządzania preparatów muzealnych i dydaktycznych, o dużej trwałości i estetycznym wyglądzie. Nadaje się on bardzo dobrze do sporządzania bloczków zawierających w swym wnętrzu preparaty i eksponaty, nie zawierające wody i posiadające pewną sztywność. Preparaty miękkie ulegają w tym polimerze często zniekształceniom (90).

Do powyższych celów nadaje się również doskonale polimetakrylan butylu, stanowiący tworzywo elastyczne w normalnej temperaturze (jego temperatura mięknienia wynosi 33°). Opisane również zostało zastosowanie opatrunków z polimetakrylanu butylu na szwach operacyjnych (64, 72, 73). Na zeszyte rany po różnych zabiegach operacyjnych, nakłada się za pomocą płaskiej łopatki jałowy roztwór polimetakrylanu butylu w octanie etylu (1 : 10). Roztwór ten tworzy szybko schnącą, przezroczystą i elastyczną błonę, dobrze przylegającą do naskórka. Stwierdzono, że błona ta jest obojętna względem tkanki skórnej, nie daje odczynów, jest przepuszczalna na parowanie skóry, zaś nieprzepuszczalna dla płynów tkankowych. Do zalet takiego opatrunku należą: aseptyczność, lekkość, łatwość stosowania (wysychanie trwa 1,5 do 3 minut), dobra ochrona mechaniczna od urazów i zakażeń, przezroczystość pozwalająca na dokładną obserwację procesu gojenia, dobre gojenie się ran bez maceracji naskórka i odczynów zapalnych, wreszcie wodoszczelność, pozwalająca na zmywanie okolicy rany wodą z mydłem względnie kąpanie chorego. Z ujemnych stron wymienia się trudność przylegnia do wilgotnej powierzchni, bolesność nieznacznego stopnia (octan etylu) oraz łatwopalność opatrunku.

Autorzy prac na temat omówionego zastosowania żywic akrylowych w medycynie stwierdzają, że są one biologicznie nieczynne i nie powodują żadnych szkodliwych objawów (2, 23, 39, 42, 68). Jednakże Laskin i współpracownicy (48, 49) opisują doświadczenia, w których podskórne wszczepienie błony akrylowej myszkom było powodem wytworzenia się u 25% zwierząt mięśniaków włóknistych (*fibrosarcoma*), które pojawiły się pomiędzy 257. a 469. dniem po zabiegu. Doniesiono również (65, 66) o złośliwych guzach, powstałych po takim samym zabiegu na szczurach. Nie posiadamy jednakże dowodów podobnego działania w stosunku do ludzi.

Fischer (24) oraz Canizares (11) donieśli o alergicznych objawach na skórze i błonach śluzowych na skutek styczności z żywicami akrylowymi. Czynnikiem uczulającym był monomer, obecny na skutek niezupełnej polimeryzacji metakrylanu metylu.

Spośród poliamidów, będących produktami kondensacji kwasów dwukarboksylowych z dwuaminami, najbardziej rozpowszechnione są amerykański nylon i niemiecki perlon. Pod względem chemicznym związki te różnią się sposobem powiązania za pośrednictwem heteroatomów N i O, lecz są bardzo podobne pod względem właściwości mechanicznych. Poliamidy produkowane w Związku Radzieckim pod nazwą

kapron, w Czechosłowacji pod nazwą silon i w Polsce pod nazwą steelon lub polan są identyczne z perlonem.

$$\left[-NH-R-NH-CO-R'-CO- \right]_n$$

$$\left[-CO-R-NH-CO-R'-NH- \right]_n$$

$$R = (CH_2)x \qquad R' = (CH_2)y$$

Wzór 9.

Najcenniejszą właściwością poliamidów jest ich zdolność tworzenia włókien, które dorównują a nawet przewyższają właściwościami jedwab naturalny. Ponadto poliamidy stosowane są jako termoplasty. Stanowią one materiał o wysokiej temperaturze mięknienia (zależnie od gatunku 195—265°) i o bardzo dużej udarności (wytrzymałości na uderzenie). Wyrabiane są z nich różne części armatury wodnej, przedmioty galanteryjne, nakrętki, kubki, butelki, naczynia i wiele innych przedmiotów codziennego użytku.

Ze względu na wysoką wytrzymałość na rozciąganie oraz zupełną obojętność fizjologiczną (38), nylon i perlon znalazły rozległe zastosowanie w chirurgii do szwów pooperacyjnych w postaci nici i siatek. W chirurgii klatki piersiowej stosowane są w postaci plomb płucnych (45). Cienkościenne rurki z tych tworzyw używane są do cewnikowania. Last (50) i współpracownicy, w przeprowadzonych badaniach krążenia na psach, nie stwierdzili szkodliwego działania przy stosowaniu nylonowych cewników. Rurkami takimi zastępuje się także w chirurgii odcinki naczyń krwionośnych (100) i uszkodzonych przewodów żółciowych. Pręty nylonowe czy perlonowe są używane do łączenia złamanych kości, a nawet do zastępowania odcinków kości i powierzchni stawowych (endoprotezy) (45). Dzięki odporności na ogrzewanie oraz wytrzymałości mechanicznej, nylon został użyty zamiast szkła do wyrobu strzykawek. Strzykawki takie nie ulegają żadnym zmianom w normalnych warunkach używania i mogą być sterylizowane w autoklawie do temperatury 120°.

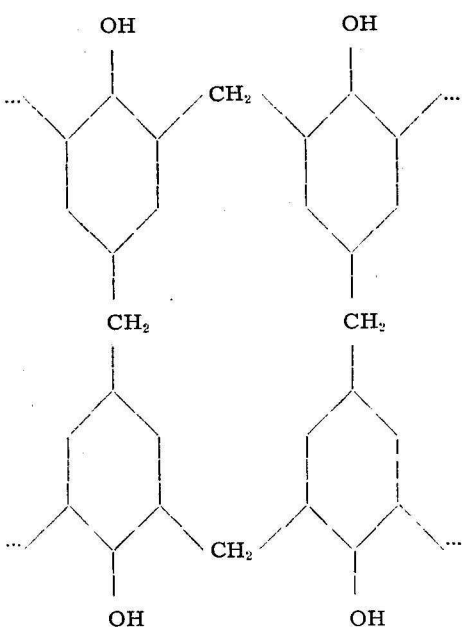
Przeprowadzone badania i rozległe stosowanie nylonu i perlonu (38, 41, 44, 45, 50, 76, 86) potwierdzają, że tworzywa te nie posiadają żadnych właściwości toksycznych. Jednakże Druckrey i Schmahl (22) oraz Oppenheimer i współpracownicy (65) w wymienionych już poprzednio doświadczeniach, przy podskórnym wszczepianiu gryzoniom różnych tworzyw sztucznych, również w wypadku nylonu wywołali u tych zwierząt złośliwe guzy, zaś Hoffman (37) opisał wypadki leukodermii umiejscowionej powyżej przegubu lewej ręki, która wystąpiła u 6 osób w Egipcie, na skutek noszenia nylonowych pasków do zegarków.

Poliuretany są produktami poliaddycji związków izocjanianowych z glikolami lub poliestrami o wolnych grupach wodorotlenowych. Włókna z perlonu U, przedstawiciela tej grupy związków, mają wszystkie zalety włókien poliamidowych, od których niewiele różnią się strukturalnie. Ich zastosowanie jest podobne do zastosowania nylonu, lecz nie jest tak szerokie.

TWORZYWA TERMOUTWARDZALNE (DUROPLASTY)

to znaczy takie, które po utwardzeniu pod wpływem temperatury i ciśnienia nie nadają się już do powtórnego kształtowania.

Fenoplasty (bakelity) należą do najstarszych syntetycznych związków wielkocząsteczkowych. Są one produktami kondensacji fenolu (lub wyższych fenoli) z metanalem. W wyniku kondensacji, która zachodzi w roztworze wodnym, w środowisku kwaśnym lub zasadowym, zwykle w podwyższonej temperaturze otrzymuje się produkt nierozpuszczalny i nietopliwy, o strukturze przestrzennej. W toku produkcji reakcję przerywa się w stadium, w którym żywica jest jeszcze topliwa i rozpuszczalna, a dalszą kondensację czyli utwardzenie prowadzi się dopiero po zmieszaniu z barwnikami i napełniaczami, w czasie ostatecznego kształtowania na gorąco w odpowiednich formach. Przy dostatecznie małej ilości metanalu i w środowisku kwaśnym, reakcja kondensacji sama przerywa się po wyczerpaniu metanalu, dając produkt rozpuszczalny i niezdolny do utwardzenia. Ten typ żywic otrzymał nazwę żywic nowolakowych. Podczas kondensacji alkalicznej i w obecności pewnego nadmiaru metanalu otrzymuje się żywice nazywane rezolowymi. Żywice rezolowe znalazły szerokie zastosowanie jako materiały wiążące, wodoodporne kleje (do sklejania drewna) oraz jako środki impregnacyjne. Przez prasowanie impregnowanych arkuszy papieru lub cienkich płytek drewna otrzymuje się mocne i twarde płyty, które pod nazwą tworzyw warstwowych (laminatów) zdobyły sobie ogromne znaczenie jako wytrzymały materiał do budowy aparatury oraz w elektrotechnice ze względu na dobre właściwości izolacyjne. Czysta żywica rezolowa, specjalnie przygotowana, służy również do wyrobu tzw. żywic lanych, które po odpowiednim zabarwieniu dobrze imitują bursztyn czy kość słoniową i są stosowane w galanterii zdobniczej.



Wzór 10.

Do prasowania na gorąco w formach używa się tłoczyw, które składają się ze sproszkowanej żywicy rezolowej lub nowolakowej (ta ostatnia z dodatkiem urotropiny dla umożliwienia utwardzenia) oraz materiału napełniającego. Wyrobami prasowanymi z tworzyw fenolowych są obok półproduktów w postaci bloków, płyt czy prętów, także przedmioty gotowe jak uchwyty, okucia, zbiorniki, obudowy telefonów, radioaparatów oraz odkurzaczy, aparaty fotograficzne, części maszyn, łodzie, meble, wreszcie obudowy samochodów, wozów kolejowych i wiele innych. Wy-

roby te ze względu na ciemne zabarwienie żywic fenolowych, otrzymuje się najczęściej w kolorach czarnym i brązowym. Inne zastosowanie fenoplastów stanowi produkcja modyfikowanych, fenolowych żywic lakierniczych (np. krajowej produkcji lakier konserwowy Polsig K). Sulfonowane żywice fenolowo-formaldehydowe służą do produkcji wymieniaczy jonowych.

Fenoplasty nie są fizjologicznie obojętne w zetknięciu z żywą tkanką, jak również budzą zastrzeżenia przy użyciu do wyrobów, które ze względu na swe zastosowanie pozostają w styczności ze środkami żywnościowymi.

Demole i współpracownicy (19) przebadali działanie żywic fenolowych na sok żołądkowy. Działanie na kwasowość treści żołądka było różne i krótkotrwałe. Autorzy nie stwierdzili jakiegokolwiek wpływu na enzymy proteolityczne.

Luvoni (56) doniósł o alergicznym, wysypkowym zapaleniu skóry u robotników w odlewni, zatrudnionych przy pracy z żywicami fenolowo-krezolowymi. Po przeniesieniu tych robotników do innego działu pracy, objawy ustąpiły.

Sendroy i współpracownicy (82) przebadali zachowanie się żywic fenolowych, użytych w postaci materiału izolacyjnego w motorach elektrycznych, które poddano ciągłej pracy w czasie 96 godzin, pozorując warunki pracy podwodnej. Powietrze komory, w której przeprowadzono doświadczenie było badane w przerwach 24-godzinnych na obecność tlenu, dwutlenku i tlenku węgla oraz również fenolu, formaldehydu i amoniaku. Autorzy stwierdzili w powietrzu komory jedynie obecność tlenku węgla w stężeniu fizjologicznie niebezpiecznym. Stężenie to wahało się w zależności od temperatury pracy motoru i osiągnęło wartość 1620 części na milion.

Aminoplasty są produktami kondensacji metanalu z mocznikiem lub melaminą (2, 4, 6-trójamino- 1, 3, 5-trójazyną). Proces ich produkcji przebiega podobnie jak przy fenoplastach. Żywice mocznikowe nie posiadają zapachu i smaku, są światłotrwałe i bezbarwne co umożliwia nadawanie wyrobom z nich dowolnego zabarwienia. Mają one podobne zastosowanie jak żywice fenolowe. Stosuje się je do nasycania papieru i tkanin, do wyrobu klejów i materiałów warstwowych. Laminaty mocznikowe czy melaminowe mogą być stosowane w budownictwie do wykładania ścian, do pokrywania stołów i mebli. Powierzchnia ich jest dość twarda i niewrażliwa na wodę i rozpuszczalniki, dzięki czemu łatwo utrzymywać ją w czystości. Tłoczywa aminowe wypełnia się celulozą a przez dodatek odpowiednich barwników otrzymuje się wszystkie żądane barwy. Aminoplasty służą do wyrobu różnego rodzaju naczyń stołowych i kuchennych, przedmiotów galanteryjnych i dekoracyjnych, urządzeń sanitarno-higienicznych, części radioodbiorników, aparatów telefonicznych i wielu innych.

Jakkolwiek tworzywa melaminowe są z wyglądu zupełnie podobne do mocznikowych, są jednak bardziej odporne na wodę i łatwiejsze do prasowania. Wyroby mocznikowe w czasie 30-minutowego gotowania w wodzie (warunek objęty normą *) nie wykazują wprawdzie widocz-

*) Norma Zarządu Przem. Tworzyw Szt. ZN-55. MPChem. —09—105.

nych zmian, jednakże niewielkie ilości metanalu mogą przechodzić przytym do wody. Dlatego wyroby, które ze względu na zastosowanie mają stykać się z żywnością (talerze, kubki), powinny być produkowane tylko z tłoczywa melaminowego, absolutnie odpornego na wodę (27).

Moss i współpracownicy (63) poddając pirolizie związki melaminowo-formaldehydowe, stwierdzili uwalnianie się tlenku węgla oraz cyjanowodoru w ilościach śmiertelnych dla szczurów.

Schneider (77) przebadał działanie na skórę ludzką mydeł, zawierających żywicę mocznikowo-formaldehydową. Nie stwierdził on żadnego wpływu tej żywicy na stan skóry.

Markuson i współpracownicy (59) podali sposoby zapobiegania i leczenia stanów zapalnych skóry, wywołanych żywicami formaldehydowymi.

Wilkowicz (101) stwierdził, że podawanie sproszkowanych aminoplastów, używanych do wyrobu naczyń kuchennych, w normalnej diecie białym myszom, doprowadziło w 70—80% do śmiertelnych zejść zwierząt. Jakkolwiek powyższe doświadczenie budzi zastrzeżenia, ten sam autor stwierdził również, że wodne wyciągi, otrzymywane z talerzy z aminoplastów, były toksyczne dla zwierząt. W innych doświadczeniach autor porównał kwasotę różnych produktów żywnościowych (mleko, zupa owocowa i poddana kwaśnięciu kapusta) umieszczonych w naczyniach z aminoplastów z produktami kontrolnymi, umieszczonymi w naczyniach szklanych i porcelanowych. W wyniku tego stwierdził, że naczynia badane zatrzymują proces kwaśnięcia i wywierają konserwujące działanie, co jest spowodowane przechodzeniem do produktów żywnościowych formaliny.

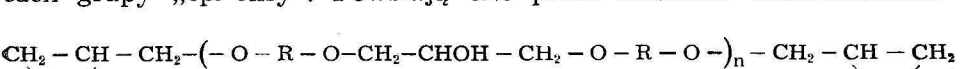
Schwarz (79) doniósł, że żywice mocznikowo-formaldehydowe, używane jako środki wykańczalnicze do tkanin, jedynie bardzo rzadko wywoływały stany zapalne skóry.

Lehman (54) określił tworzywa mocznikowe i melaminowe jako nadające się do impregnacji papieru, do celów opakowaniowych dla środków żywnościowych.

Żywice poliestrowe są produktami polikondensacji alkoholi wielowodorotlenowych z kwasami wielozasadowymi. Wśród nich rozróżniamy żywice niemodyfikowane oraz żywice modyfikowane najczęściej kwasami żywicznymi lub kwasami olejów roślinnych. Przez modyfikowanie uzyskuje się znaczne polepszenie rozpuszczalności żywic poliestrowych w szeregu rozpuszczalników organicznych. Substancje modyfikujące nadają im ponadto nowe właściwości, takie jak większą odporność na wpływy atmosferyczne oraz dużą twardość i połysk.

Żywice poliestrowe stanowią obecnie najważniejsze tworzywa lakiernicze, o bardzo różnorodnych zastosowaniach. Ich produkty końcowe są uważane za fizjologicznie nieczynne i nietoksyczne (103).

Żywice epoksydowe są, z punktu widzenia chemicznego, związkami zbudowanymi z liniowych łańcuchów, posiadających na końcach grupy „epi-oksy". Powstają one przez działanie wielowodorotle-



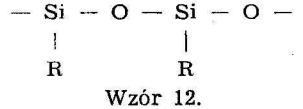
Wzór 11.

nowych fenoli i alkoholi na epi- względnie dwuchlorohydryny. Powstałe w ten sposób żywice są topliwe. Przez dodatek pewnych związków, które mogą wchodzić w reakcję z grupami „epi-oksy", względnie hydroksylowymi (takich jak nieorganiczne i organiczne zasady, bezwodniki kwasowe, metale i in.), hartuje się je otrzymując twarde, nierozpuszczalne i nie topiące się masy. W zależności od rodzaju środka hartującego oraz sposobu przygotowania samej żywicy (stopień polimeryzacji), otrzymuje się związki stosowane jako żywice lane (do wyrobu artykułów elektrotechnicznych, galanteryjnych i in.), jako kleje o dużej przyczepności, zaś przy zastosowaniu rozpuszczalników, jako lakiery ochronne. Kleje epoksydowe znalazły zastosowanie do klejenia instrumentów lekarskich, gdyż są odporne na działanie płynów odkażających i temperatury sterylizacji (88).

Bowen (6) przeprowadził badania nad zastosowaniem żywic epoksydowych jako materiału wiążącego w stomatologii. Autor określa żywice te jako zupełnie obojętne fizjologicznie oraz nietoksyczne.

SILIKONY

Silikony są wielocząsteczkowymi związkami krzemoorganicznymi, których szkielet budowy jest złożony całkowicie z atomów krzemu i tlenu, pozostałe zaś wartościowości krzemu wysycone są rodnikami organicznymi, najczęściej metylowymi lub fenylowymi. Postać i fizyczne własności silikonów są zależne zarówno od rodzaju i liczby rodników orga-



Wzór 12.

nicznych, jak i od kształtu szkieletu cząsteczki, który może być liniowy, cykliczny, rozgałęziony czy usieciowany. W zależności od tego uzyskujemy produkty o konsystencji oleistej, elastycznej lub twardych żywic. Najważniejszymi właściwościami silikonów są: wytrzymałość na wysokie i niskie temperatury (w zakresie od —70 do prawie +300°), odporność na czynniki chemiczne, hydrofobowość oraz działanie przeciwpianowe.

Silikonowe polikondensaty niższego stopnia, zachowujące stan ciekły w szerokich granicach temperatur, są używane jako smary. Silikony są stosowane do otrzymywania powłok o wyjątkowo dużej wytrzymałości cieplnej oraz jako materiały izolacyjne, zdolne do pracy w wysokich temperaturach (np. w silnikach elektrycznych). Gumy silikonowe dzięki wytrzymałości na niskie i wysokie temperatury, przewyższają zwykłą gumę. W przemyśle chemicznym używane są silikonowe środki przeciwpieniące.

Szerokie zastosowanie silikonów w medycynie i farmacji (31, 55) było możliwe dzięki temu, że gotowe produkty krzemoorganiczne nie posiadają smaku, zapachu i są nieczynne fizjologicznie i nietoksycznie (1, 4, 20, 62). Brak toksyczności został potwierdzony w szeregu badań na zwierzętach.

Rove, Spencer i Bass (74) oraz Barondes i współpracownicy (4) stwier-

dzili, że silikony wprowadzone zwierzętom doustnie, dootrzewnowo czy śródskórnie nie wywierają żadnego działania szkodliwego. Wkraplane do oka wykazują jednak nieznaczne działanie drażniące na spojówkę, które ustępuje całkowicie po okresie 24—48 godzin.

Kern, Anderson i Harris (43) opublikowali badania toksykologiczne, w których potwierdzają brak toksyczności silikonów przy ich podawaniu doustnym, podskórnym i domięśniowym, jak również przy powtarzanym wprowadzaniu dożylnym i dootrzewnowym rozcieńczonych, wodnych zawiesin tych preparatów.

Cutting (18) opisał badania przeprowadzone na królikach i szczurach, karmionych pokarmem z dodatkiem 0,25 — 1% przeciwpianowych preparatów silikonowych, przez okres 3 — 4 miesięcy. Autor stwierdził jedynie u królików uszkodzenia kanalików nerkowych oraz szeroko rozprzestrzenioną infiltrację komórkową w nerkach i wątrobie.

Oppenheimer i współpracownicy (65) donieśli o złośliwych guzach, powstałych po wszczepieniu gryzoniom preparatów silikonowych.

Ze względu na bardzo niskie prężności, nie ma problemu wdychania par cieczy silikonowych. Przeprowadzone badania (4) z nisko wrzącymi silikonami na szczurach i świnkach morskich potwierdziły brak szkodliwego działania. Zwierzęta po 7-godzinnym przebywaniu w atmosferze o stężeniu 4.400 części na milion, nie wykazywały żadnych objawów działania. W badaniach histopatologicznych nie stwierdzono żadnych różnic w narządach zwierząt badanych i kontrolnych.

Talbot, Mac Gregor i Crowe (91) oraz Morrow (62) donieśli o dodatnich wynikach leczenia różnych stanów zapalnych i chorobowych skóry przy użyciu maści zawierających 30% roztwór oleju silikonowego w rozpuszczalnikach typu parafiny. Obecnie produkuje się szereg kremów i maści ochronnych na bazie silikonowej, przeciw działaniu na skórę różnych wodnych roztworów chemikalii (57). Kremy takie chronią skórę, utrudniając zwilżanie wodą i dlatego są polecane osobom pracującym dużo z wodą lub cierpiącym na uczulenia skóry. Silikony stosowane są także z powodzeniem do różnych kremów kosmetycznych. Do maści zmiękczającej (Cold cream) oraz kremów dla niemowląt wprowadza się do 10% preparatów silikonowych, stosując zwykłe metody emulgacji.

Zastosowanie silikonów w medycynie nie ogranicza się tylko do użytku zewnętrznego. Preparaty o działaniu przeciwpieniącym zostały użyte w medycynie weterynaryjnej w leczeniu wzdęcia u bydła (96). Wprowadzenie ich zawiesiny wprost do żwacza lub przez przełyk sondą, powoduje szybką likwidację piany w masie pokarmowej. Doniesiono też o próbach leczenia preparatami silikonowymi obrzęków płuc (*oedema pulmonum*) drogą inhalacji (12).

Stutz (89) oraz Crowley i Ostrander (17) donieśli o użyciu olejów silikonowych do sterylizacji instrumentów chirurgicznych i dentystycznych. Opracowano też specjalną, antybiotyczną pastę silikonową dla użytku w dentystyce w terapii kanałowej (38).

Pewne oleje silikonowe, dzięki zdolności zapobiegania zwilżaniu różnych powierzchni wodą, znalazły szerokie zastosowanie do hydrofobizacji ampułek, fiolek czy butelek, używanych przez przemysł farmaceutyczny (94). Dzięki temu zabiegowi, zawartość fiolek czy butelek jest chroniona przed alkalicznością szkła jak również ułatwione jest

pełne jej wykorzystanie (brak rozpływania czy rozmazywania się po ściankach) (28). Hydrofobizacja naczyń do przechowywania i przelewania krwi (np. igieł do przetaczań) zwiększa czas krzepnięcia (14). Do aparatów transfuzyjnych stosuje się też gumę silikonową, którą można sterylizować w temperaturze do 250° (20). Preparaty silikonowe stosowane w medycynie do hydrofobizacji igieł, strzykawek, szkła laboratoryjnego itp. są chemicznie nieczynne i nie mają żadnego ujemnego wpływu na próbki krwi pobierane do badań hematologicznych, bakteriologicznych czy biochemicznych (94).

Skeggs i Leonards (85) opisali sztuczną nerkę skonstruowaną przez siebie z warstw celofanu i żłobionej gumy. W celu zapobiegania krzepnięciu krwi dodawano heparyny, a wyżłobienia w płytach gumowych powleczono żywicą silikonową.

Preparaty silikonowe stosowane są w przemyśle farmaceutycznym do powlekania tabletek i pigułek, w celu zabezpieczenia ich przed działaniem wilgoci i tlenu atmosferycznego (97). Tego typu powlekanie zostało zastosowane z powodzeniem również do produktów spożywczych np. cukru, zabezpieczając go przed wilgotnieniem, przy niezmniejszonej rozpuszczalności (9). Przeciwpianowe preparaty krzemoorganiczne, znane w przemyśle chemicznym, znalazły również zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym. Arnborger (1) opisał ich zastosowanie przy produkcji wyciągów aloesu, kory kruszyny oraz żółci wołowej. Zauważono, że preparaty przeciwpianowe używane przy produkcji penicyliny, w połączeniu z nienasyconymi kwasami olejowymi, zwiększają jakgdyby wydajność tego antybiotyku (29).

Lehman i Patterson (54) ocenili papier impregnowany preparatami silikonowymi jako odpowiedni materiał opakunkowy dla środków żywnościowych.

Na podstawie omówionych badań nad toksycznością niektórych tworzyw sztucznych, wydaje się pewne, że tworzywa posiadające znaczenie i zastosowanie w medycynie, powinny odpowiadać specjalnym warunkom i zanim znajdą się w handlu, należy je poddać szczegółowemu badaniu na obecność monomerów (w wypadku ewentualnej niezupełniej polimeryzacji) lub innych zanieczyszczeń technicznych, wreszcie na ich obojętność fizjologiczną wobec ustroju w doświadczeniach na zwierzętach. Jest to konieczne, zwłaszcza w świetle wyników badań Hedriego i współpracowników (35) nad polichlorkiem winylu przeznaczonym do celów chirurgicznych.

Oddzielnym, ważnym zagadnieniem jest działanie nowotworotwórcze, stwierdzone przy podskórnym wszczepianiu gryzoniom folii różnych tworzyw sztucznych (3). Jakkolwiek dotychczas nie posiadamy dowodów takiego działania u ludzi, to jednak Oppenheimer i współpracownicy sugerują, że zmiany nowotworowe, uzyskane w doświadczeniach na małych zwierzętach w okresie 1 — 2 lat, mogą u człowieka pojawić się dopiero po upływie 10 — 15 lat (65). Autorzy ci sądzą, że ponieważ polimery ulegają powolnej degradacji, należy przypuszczać, że powstające wolne rodniki mogą reagować z ważnymi składnikami komórkowymi (67). W związku z powyższym i wobec stale rosnącego stosowania tworzyw sztucznych w chirurgii, konieczne są długotrwałe, wieloletnie badania ich właściwości nowotworotwórczych.

Również tworzywa sztuczne, stosowane jako opakowania dla środków żywnościowych, stanowią w chwili obecnej problem o dużym znaczeniu. Dotyczy to pytania, jakie tworzywa i w jakim stopniu mogą, w wypadku stosowania ich jako opakowania, wpływać ujemnie na produkty spożywcze. Ostatnio Görnhardt (30) opublikowała na podstawie badań amerykańskich, francuskich i niemieckich listę tworzyw sztucznych i składników dodatkowych, stosowanych przy ich produkcji, nadających się do wyrobu opakowań dla środków żywnościowych.

W świetle omówionego problemu toksykologicznego tworzyw sztucznych, w związku z istniejącym już w Polsce przemysłem tych tworzyw i w perspektywie jego szybkiego rozwoju, wydaje się być rzeczą naglącą zorganizowanie i prowadzenie systematycznych badań nad toksycznością tworzyw krajowej produkcji oraz opracowanie metodyki badania tworzyw na obecność zanieczyszczeń technicznych, monomerów, zmiękczaczy itd. Już obecnie należy przygotować materiały do opracowania norm jakościowych dla tworzyw sztucznych dopuszczalnych do obrotu w Polsce.

С. Хомровски

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ И ПРОБЛЕМА ИХ ТОКСИЧНОСТИ

Содержание

В статье рассматриваются токсические свойства термопластических, термореактивных и силиконных масс. Пластические массы, применяемые в медицинской практике а также в качестве материала для упаковки пищевых продуктов, должны отвечать определённым требованиям и до поступления в торговую сеть должны быть исследованы на наличие мономерных соединений (в связи с возможной неполной полимеризацией) или других технических загрязнений. В эксперименте на животных должна быть установлена физиологическая нейральность пластмасс. Организация и проведение систематических исследований токсичности пластических масс отечественного производства должны быть основой для разработки качественных норм пластмасс, допускаемых в торговую сеть.

S. Homrowski

PLASTIC MATERIALS AND THE PROBLEM OF THEIR TOXICITY

Summary

Thermoplastic, thermosetting materials and silicons are discussed with presentation of their toxicologic properties. Plastic materials of importance and utility in medicine and as wrappers for foodstuffs should answer special conditions and before they are used for commercial purposes they should be accurately investigated in reference to monomers (in case of eventual incomplete polimerization) or other technical impurities. Their physiologic inertness in reference to the organism should be studied on experimental animals.

Well organized and systematic investigations on toxicity of plastic materials of Polish make should be the base for elaboration of qualitative norms for materials permissable for use in Poland.

PIŚMIENNICTWO

1. *Arnborger K.*: Farm. Revy, 53, 50, 1954. — 2. *Aubrey H.*: Ann. Otolaryngol., 13, 10, 1946. — 3. *Badger G. M.*: Brit. J. Cancer., 10, 2, 330, 1956. — 4. *Barondes R. R., Judge W. D., Towne C. G., Baxter M. L.*: Military Surg., 106, 379, 1950. — 5. *Birecka A., Drzewski Z., Rzepecki W., Schmidt M.*: Gruźlica, 24, 85, 1956. — 6. *Bowen R. L.*: J. Dental Research, 35, 3, 360, 1956. 7. *Brennan J. B.*: Lancet, 6869, 841, 1955. — 8. Brit. Med. J., 4761, 750, 1952. — 9. Brit. Pat., 650131, wg *Levin R.*, Manufact. Chem., 29, 157, 1955. — 10. *Bull A. W.*: J. Pharm. Pharmacol., 7, 806, 1955.

11. *Canizares O.*: Arch. of Dermatol., 74, 141, 1956. — 12. Chem. a. Eng. News, 31, 975, 1953. — 13. *Child C. L.*: J. Pharm. Pharmacol., 7, 793, 1955. — 14. *Clark L. C., Gollan F.*: Science, 111, 85, 1950. — 15. *Coppock J. B. M.*: J. Sci. Food Agric., 3, 15, 1952. — 16. *Cranch A. G.*: Ind. Med., 15, 168, 1946. — 17. *Crowley M., Ostrander F. D.*: Science, 108, 542, 1948. — 18. *Cutting W. C.*: Stanford Med. Bull., 10, 23, 1952. — 19. *Demole M., Milhaud G., Wissmer B.*: Helv. Med. Acta, 17, 460, 1950. — 20. *Mac Dougall J. D. B.*: Nature, 172, 124, 1953.

21. *Davies H. M., Temple L. J., Stathatos C.*: Thorax, 6, 209, 1951. — 22. *Druckrey H., Schmahl D.*: Z. Naturforsch., 7b, 353, 1952 wg *Oppenheimera* i współpr. Science, 118, 305, 1953. — 23. *Endler H.*: Arch. Orthopäd. u. Unfall-Chir., 46, 35, 1953. — 24. *Fischer A. A.*: J.A.M.A., 156, 238, 1954. — 25. *Fishburn A. G,*: J: Pharm: Pharmacol., 7, 816, 1955. — 26. Fleischwirtschaft, 8, 5, 249 i 277, 1956. — 27. *Fournier M.*: Ind. Plastiq., 3, 403, 464, 1947 oraz 4, 25, 1948. — 28. *Gilbert P. T.*: Science, 114, 637, 1951. — 29. *Goldschmidt M. C., Koffler H.*: Ind. Eng. Chem., 42, 1819, 1950. — 30. *Görnhardt L. R.*: Kunststoffe, 47, 54, 1957.

31. *Mac Gregor R. R.*: „Silikones and their uses", London 1954. — 32. *Gruzdkowa E. W.*: Chirurgija, 4, 20, 1954. — 33. *Gruzdkowa E. W.*: Stomatologija, 2, 40, 1954. — 34. *Günther O.*: Zbl. Arbeitsmed., 6, 156, 1956. — 35. *Hedri E., Mèrei Gy., Drobni S., Zolnay L.*: Acta Morphol. Acad. Sci. Hung., 7, 119, 1956. — 36. *Hodge E., Goldstein K., Wringhtington M.*: Proc. Soc. Exper. Biol., 49, 471, 1942. — 37. *Hoffman E.*: Ärztl. Wchschr., 11, 732, 1956. — 38. *Inderfurth K. H.*: „Nylon Technology" Mc Graw-Hill Book, London str. 33—34, 1953. — 39. J.A.M.A., 156, 802, 1954. — 40. *Judet R.*: Techniques Hospitalieres, 2, 31, 1955.

41. *Juzbasis D.*: Lyon Chirurgical, 51, 63, 1956. — 42. *Mac Kay H. J.*: J.A.M.A., 157, 406, 1955. — 43. *Kern S. F., Anderson R. C., Harris P. N.*: J. Am. Pharm. Ass. Sc. Edn., 38, 575, 1949. — 44. *Kucera J.*: Pol. Przegl. Chir., 25, 61, 1953. — 45. Kunststoffe in der Medizin — pod red. *R. Heinze*, Lipsk 1955. — 46. *Lachnit V.*: Wien. Med. Wschr., 105, 821, 1955. — 47. *Lankenfeld F., Herrmann H.*: Zschr. Tbk., 107, 72, 1955. — 48. *Laskin D. M.*: J.A.M.A., 157, 406, 1955. — 49. *Laskin D. M., Robinson I. B.*: *Weimann J. P.*: Proc. Soc. Exper. Biol. Med., 87, 329, 1954. — 50. *Last J. H., Pitesky I., Marbarger J. P.*: Science, 112, 719, 1950.

51. *Lefaux R.*: Techniques d'emballage, 25, 599, 1956. — 52. *Lefaux R.*: Arch. Mal. Prof., 16, 554, 1955. — 53. *Lehman A. J.*: Quart. Bull. Ass. Food & Drug Off. U.S., 15, 82, 1951. — 54. *Lehman A. J., Patterson W. J.*: Mod. Packaging, 28, 115, 1955. — 55. *Levin R.*: Manufact. Chem., 27, 157, 1955. — 56. *Luvoni R.*: Rass. Med. Ind., 22, 333, 1953. — 57. *Maloch M. M.*: Pharm. J., 173, 140, 1954. — 58. *Maramorosch K.*: Science, 115, 223, 1952. — 59. *Markuson K. E., Mancuso T. E., Soet J. S.*: Ind. Med., 12, 383, 1943. — 60. *Massmann W., Pilgrim K.*: Zbl. Arbeitsmed., 6, 88, 1956.

61. *Morris G. E.*: Arch. Ind. Hyg. & Occup. Med., 8, 535, 1953. — 62. *Morrow E.*: Calif. Med., 80, 21, 1954. — 63. *Moss R. H., Jackson C. F., Seiberlich J.*: Arch. Ind. Hyg. & Occup. Med., 4, 53, 1951. — 64. *Oleński F., Nowak H. F.*: Prot. z Konferencji „Tworzywa sztuczne w medycynie i biologii", Gliwice 1956. — 65. *Oppenheimer B. S., Oppenheimer E. T., Stout A. P., Danishefsky I.*: Science, 118, 305, 1953. — 66. *Oppenheimer B. S., Oppenheimer E. T., Stout A. P.*: Proc. Soc. Exper. Biol. Med., 79, 366, 1952. — 67. *Oppenheimer B. S., Oppenheimer E. T., Danishefsky I., Stout A. P., Eirich F. R.*: Cancer Res., 15, 33, 1955 wg *Badgera G. M.* Brit. J. Cancer, 10, 2, 330, 1956. — 68. *Patty F. A.*: „Industrial Hygiene a. Toxicology" Interscience Publishers, Inc., New York 1949, II, 1105. — 69. *Piney A.*: Brit. Med. J., 2, 48, 1954. — 70. *Polemann G., Scholl L.*: Med. Klin., 50, 241, 1955.

71. *Preyer W. R.*: L'Industrie Chimique Belge, 14, 175, 1949. — 72. *Rob C. G., Eastcott H. H. G.*: Brit. Med. J., 98, 4878, 17, 1954. — 73. *Robinson J. O.*: Brit. Med. J., 100, 4969, 728, 1956. — 74. *Rove V. K., Spencer H. C., Bass L. S.*: Arch. Ind. Hyg. & Occup. Med., 1, 539, 1950. — 75. *Sarwar M.*: Brit. Med. J., 4888, 647, 1954. — 76. *Schönlebe H.*: Zbl. f. Chir., 81, 363, 1956. — 77. *Schneider W.*: Dtsch. Med. Wschr., 74, 741, 1949. — 78. *Schwartz L., Tulipan L.*: Occup. Diseases of the Skin., 1939 str. 354—72 wg *Wilson H., MacCormick W. E.*, Ind. Med. Surg., 24, 491, 1955. — 79. *Schwartz L.*: Rayon, 24, 309, 1943. wg *Wilson H., McCormick W. E.*, Ind. Med. & Surg., 24, 491, 1955. — 80. *Scott C., Mc Kinley.*: Ind. Med., 16, 432, 1947.

81. *Seddon H. J., Scales J. T.*: Lancet, 257, 795, 1949. — 82. *Sendroy J., O'Neal J. D., Pitts G. C.*: Arch. Ind. Hyg. & Occup. Med., 5, 330, 1952. — 83. *Siggia S.*: J. Am. Pharm. Ass., 46, 201, 1957. — 84. *Simon K.*: Dtsch. Med. Wschr., 74, 746, 1949. — 85. *Skeggs L T., Leonards J. A.*: Science, 108, 212, 1948. — 86. *Stiegert K.*: Zbl. f. Chir., 81, 356, 1956. — 87. *Stokinger H. E.*: Occup. Health, 13, 88, 1953 wg *Wilson H., McCormick W. E.*, Ind. Med. & Surg., 24, 491, 1955. — 88. *Studzińska L.*: Przem. Chem., 31, 382, 1952. — 89. *Stutz E.*: Schweiz. Monatsschr. f.. Zahnheilkunde, 61, 438, 1951. — 90. *Szarski H.*: Fol. Morph., 2, 139, 1956.

91. *Talbot J. R., MacGregor J. K., Crowe F. W.*: J. Invest. Derm., 17, 125, 195, 17, 125, 1951. — 92. Techniques d'Emballage, 12, 273, 1955. — 93. *Thinius K.*: Kunststoffe in der Medizin, pod red. Heinze R. 1955, str. 30. — 94. *Thomas D. M. E.*: Chem. a. Druggist, 159, 114, 1953. — 95. *Treon J. F., Cappel J. W., Cleveland F. P., Larson E. E., Atchley R. W., Denham R. T.*: Am. Ind. Hyg. Ass. Quart., 16, 187, 1955. — 96. U. S. Pat. 2635981 wg *Levin R.*, Manufact. Chem., 27, 157, 1953. — 97. *Yen E. C., Stirn F E.*, U. S. Pat., 2512192 wg *Levin R.*, Manufact. Chem., 27, 157, 1955. — 98. *La Veen H. W., Barberio J. R.*: Ann. Surg., 129, 74, 1949. — 99. *Watson H. A., Stark H. J., Beatty R. L., Busch H. W., Berger L. E.*: U. S. Bur. Mines. Rept. Invest. Nr 4777, 16, 1951 wg C. A. 31901, 1951. — 100. *Whittlesey R. H., Sekerak N. M., Blunt J. W., Hudack S. S.*: A. M. A. Arch. of Surg., 73, 440, 1956

101. *Wilkowicz W. A.*: Gigiena i Sanitarija, 10, 29, 1950. — 102. *Wilson R. H., McCormick W. E.*: Ind. Med. & Surg., 23, 479, 1954. — 103. *Wilson R. H., McCormick W. E.*: Ind. Med. & Surg., 24, 491, 1955. 104. *Zingsheim M.*: Med. Klin., 48, 883, 1953.

Otrzymano: dnia 7.VII.1957.