

ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА СКЛАДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОДРАЗНЮЮЧОЇ ДІЇ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КЛЕЇВ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ У ВЗУТТЄВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Лотоцька-Дудик У.Б.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького м. Львів, Україна

Анотація. У статті проаналізовано склад поліуретанових клеїв, що застосовуються у технології виготовлення взуття, охарактеризовано компоненти, що володіють іритативною дією. В експериментальних умовах за допомогою HET SAM тесту визначено ступінь розвитку подразнювальної дії цих адгезивів. Встановлено, що поліуретанові клеї містять низку складників, наявність яких у сполуці проявляється вираженою подразнюючою дією.

Це обумовлює рекомендації щодо застосування засобів індивідуального захисту шкірних покривів робітників при контакті в виробничих умовах.

Ключові слова: поліуретанові клеї, взуттєва промисловість, подразнююча дія, HET-SAM тест.

Вступ: Технологія виготовлення взуття передбачає безпосередній контакт робітників із клеями, особливо на етапі основного кріплення верху взуття з підошвою [1]. Це зумовлює не тільки надходження компонентів клею у повітря робочої зони та організм працюючих інгаляційним шляхом, але і забруднення шкірних покривів взуттєвиків [2]. Найбільш популярними є поліуретанові клеї, що представляють собою розчини поліуретанових смол та модифікаторів в суміші органічних розчинників [6, 8]. Серед потенційних негативних ефектів, спричинених клеями є подразнююча дія, яка зумовлена складниками клею. За даними дослідників [2, 5] поширеність контактного професійного дерматиту серед робітників взуттєвих підприємств становить 14,6-12,2%. Скарги на шкірні прояви впродовж робочої зміни відмічали 4,9-3,2% робітників, 11,4% робітників пов'язували наявність професійного контактного дерматиту із роботою з клейовими сполуками.

Для вивчення подразнюючої дії хімічних речовин класично використовувався тест Дрейза. Проте, сьогодні з морально-етичних міркувань у методології оцінки ефектів хімічних речовин на здоров'я людини використовуються альтернативні біологічні моделі. Серед них – HET SAM тест, який схвалений у багатьох європейських країнах (Великій Британії, Франції, Німеччині та Нідерландах) як повна заміна випробувань *in vitro* на наявність сильних подразників [9]. Універсальність, можливість використання різних типів речовин, у тому числі нерозчинних у воді або твердих речовин, швидкість і простота методу роблять аналіз HET-SAM цікавою альтернативою для оцінки потенційних подразнюючих властивостей ад'ювантів. Цей аналіз враховує широкий спектр складників, можливість використання на

слизових оболонках та розглядає місцеві реакції, які є основними токсикологічними проблемами.

Мета роботи: проаналізувати компоненти поліуретанових взуттєвих клеїв, що володіють іритативною дією та дослідити в експериментальних умовах можливість шкірно-подразнюючої дії цих адгезивів.

Об'єкт дослідження: одно- та двокомпонентний поліуретанові клеї-розчини, які використовуються у технології виготовлення взуття.

Матеріали та методи: аналіз наукових публікацій та нормативних документів для дослідження складу поліуретанових клеїв. Оцінку подразнюючої дії клейових сполук здійснено за допомогою методу HET-CAM (The Hen's Egg Test on the Chorioallantoic Membrane Assay) із використанням хоріоалантоїсної мембрани заплідненого курячого яйця. Тест-об'єктом були ХАО 9-денних курячих ембріонів - стадії, коли нервова система ще не розвинена. Клеї в нативному вигляді наносили в об'ємі 0,3 мл безпосередньо на поверхню ХАО за допомогою одноразової скляної піпетки. За реакціями ХАО спостерігали впродовж 5 хв. за допомогою мікрокамери-ендоскопу. Відслідковували наступні реакції та зміни на ХАО: геморагії (кровотеча з судин), лізис судин (розпад кровоносних судин), коагуляція (внутрішньо- і позасудинна денатурація білків). Виникнення зазначених ефектів відстежували через 30, 120 та 300 с від часу нанесення клею з подальшим протоколюванням та обов'язковою фотофіксацією. Результати оцінювали згідно таблиці 1.

Таблиця 1

Критерії оцінки результатів випробування (у балах)

Ефект / Експозиція	Бали		
	30 с	120 с	300 с
Лізис	5	3	1
Геморагії	7	5	3
Коагуляція	9	7	5

Отримані цифрові дані обробляли методом варіаційної статистики. Враховуючи малий об'єм вибірок, застосовували методи непараметричної статистики – при описанні кількісних ознак дані представлено у вигляді медіани та кватилів (Me [Q1; Q3]).

Індекс подразнення розраховували як суму балів усіх видів ефектів тестування. Отриманий індекс подразнення слугував критерієм для класифікації іритативної активності випробовуваних речовин (табл. 2).

Класифікація подразнювальної дії за значенням індексу подразнення

Індекс подразнення (бали)	Категорія небезпеки розвитку подразнювальної дії
0-0,9	Не викликає подразнювальної дії
1-4,9	Слабка подразнювальна дія
5-8,9	Помірна подразнювальна дія
9-21	Виражена подразнювальна дія

Результати та обговорення: Поліуретанові клеї-розчини – це композиції із розчину термопластичного поліуретану в суміші органічних розчинників.

Клеї на основі поліуретанів застосовують для основного кріплення верху з підошвами, виготовленими з поліуретанів, термоеластопластів, полівінілхлориду, пластиків і деяких гум.

Асортимент поліуретанових клеїв, що застосовується у технологічних процесах на підприємствах взуттєвої галузі представлений переважно клеями Bonikol TER, PUR (Bochem, Польща), Десмаколи 400, 130, 176, 420, 530 (Байєр, Німеччина), SAR 306 (KENDA FARBEN, Італія), десмакол PU 312 (Україна), десмакол WICTOR ULTRAPUR 340 MX (Wictor, Італія), десмакол Poligrip M 999 (Satra, Італія).

Основу поліуретанових клеїв становлять полімери, синтезовані із складних поліефірів та діізоціантів; розчинення адгезиву в клеї забезпечують розчинники (ацетон, ксилол, толуол, метиленхлорид, трихлоретилен тощо), які також мають здатність знижувати в'язкість клею. Додатково вводять різні компоненти і модифікуючі добавки, що поліпшують адгезійні і технологічні властивості клею - розріджувачі, пластифікатори, наповнювачі, стабілізатори, затверджувачі, вулканізуючі агенти, пігменти тощо. Наприклад, підвищену термостійкість і теплостійкість надають вулканізуючі інгредієнти, для надання клейовому шву еластичності вводять пластифікатори, для зміни технологічних та експлуатаційних властивостей додають наповнювачі, загусники, стабілізатори та розчинники.

Із метою підвищення адгезії до взуттєвих резин та скорочення часу сушіння клейової плівки в поліуретановий клей додається хлорований поліхлоропрен у вигляді розчину, наприклад в ацетоні з розрахунку до 50 мас. ч. на 100 мас. ч. поліуретану.

Введення наповнювачів діоксиду кремнію, оксидів магнію і цинку підвищує початкову міцність склеювання, а для однокомпонентного клею і теплостійкість. Додавання до клею невеликих кількостей перхлорвінілової смоли чи каніфолію підвищує його липкість.

В якості модифікатора для підвищення адгезійної спроможності в поліуретановий клей вводять дихлорамін (2,5-5 мас. ч. на 100 мас. ч. поліуретану). Це ефективно для клейового кріплення підошов з дивінілстирольних термоеластоластів (ТЕП).

Можливе використання як структуруючого агента та затверджувача, особливо у двокомпонентних клеях, ізоціанатів (напр. поліізоціанат Десмодур Р або РФ).

У взуттєвій промисловості поліуретанові клеї-розчини застосовуються у вигляді одно- і двокомпонентних систем. Найпростішим варіантом однокомпонентного клею є розчин уретанового еластомеру 18-20% концентрації. Хімічний склад однокомпонентних поліуретанових клеїв (%): десмокол 530 - 18,0; аеросил 200 - 2,0; ацетон хімічно чистий - 60,0; етилацетат - 20,0.

Двокомпонентний клей складається із розчину уретанового еластомеру (18-20%-ї концентрації) та розчину ізоціанату (звичай тієї ж концентрації). Обидва складники змішуються (в пропорції 10:1) безпосередньо перед застосуванням, оскільки придатність такого клею становить не більше 4-6 год. (залежно від виду ізоціанату та його кількості), далі в результаті структурування в'язкість клею підвищується і він стає непридатним.

Застосовується одно- і дворазове нанесення клею. Останнє застосовують у тих випадках, коли поверхні, що склеюються, відрізняються невисокою щільністю і тому важливо глибоке проникнення клею. Це деталі з натуральної шкіри, текстильних матеріалів, пористого поліуретану. Перше нанесення клею (зменшеної концентрації, до 10%) забезпечує добре його проникнення в нерівності і пори поверхневого шару склеюваного матеріалу, а друге нанесення забезпечує отримання клейової плівки необхідної товщини. Режими сушіння клейових плівок: 15-30 хв. після першого нанесення клею і 1-1,5 год. - після другого. При підвищеній (30-40°C) температурі і примусовій циркуляції повітря час може скорочуватися. Витримка деталей після нанесення однокомпонентних клеїв відбувається впродовж не менше 3 діб.

Застосування поліуретанових клеїв-розчинів зумовлює суперечливі переваги та недоліки. З одного боку, вказані клеї володіють відмінними технологічними характеристиками (висока адгезія, термо- і водостійкість), з іншого - процес їх використання не автоматизований, що провокує високу трудомісткість виробництва взуття та небезпеку для здоров'я робітників за рахунок токсичності складових при ручному нанесенні клею [4, 7].

У табл. 3 представлено перелік складників поліуретанових клеїв з визначенням їх функцій в адгезиві та характеристикою подразнюючої дії на шкірні покриви.

Прояви змін ХАО при нанесенні одно- та двокомпонентного поліуретанового клею представлено у табл. 4.

Медіанні значення індексів подразнення досліджуваних клеїв та ступінь подразнювальної дії представлено в табл. 5.

Таблиця 3

Складники клею, що проявляють подразнюючу дію на шкірні покриви

Речовина / CAS	Функція у клейовій сполуці	Клас небезпечності	Вираженість подразнюючої дії
Ацетон / 67-64-1	Розчинник	4	Слабке подразнення
Вуглеводні, C6-C7, n-алкани, ізоалкани, циклічні, > 5% n-гексан / -	Розчинник	4	Помірна подразнююча дія
4,4'- дифенілметан діізоціанат / 101-68-8	Структуроутворювач	2	Помірна подразнююча дія
Етилацетат / 141-78-6	Розчинник	4	Помірна подразнююча дія
Ксилол / 1330-20-7	Розчинник	3	Помірна подразнююча дія
Каніфоль / 8050-09-7	Підвищує клейкість	4	Незначне подразнення
Метилетилкетон / 78-93-3	Розчинник	4	Помірна подразнююча дія
Окис магнію / 1309-48-4	Наповнювач	4	Незначне подразнення
Окис цинку / 1314-13-2	Наповнювач	4	Незначне подразнення
Полівініл хлорид / 9002-86-2	Підвищує клейкість	3	Незначне подразнення
Поліхлоропрен / 9010-98-4	Підвищує адгезію	3	Помірна подразнююча дія
Толуол / 108-88-3	Розчинник	3	Помірна подразнююча дія

Таблиця 4

Прояви подразнювальної дії (бали)

Дослід / Ефект	Лізис			Геморагії			Коагуляція			Сумарний бал
	30 сек	120 сек	300 сек	30 сек	120 сек	300 сек	30 сек	120 сек	300 сек	
Клей поліуретановий однокомпонентний										
Спостереження 1	-	-	-	7	-	-	-	7	-	14
Спостереження 2	-	-	-	-	5	-	-	7	-	12
Спостереження 3	-	-	-	7	-	-	-	-	5	12
Клей поліуретановий двокомпонентний										
Спостереження 1	-	-	-	7	-	-	9	-	-	16
Спостереження 2	-	-	-	7	-	-	9	-	-	16
Спостереження 3	-	-	-	7	-	-	-	7	-	14

Категорія небезпеки розвитку подразнювальної дії взуттєвих клеїв

Вид клею	Індекс подразнення Me [Q1; Q3]	Категорія небезпеки розвитку подразнювальної дії
Клей поліуретановий однокомпонентний Bonikol PUR	12 [12÷13]	Виражена подразнювальна дія
Клей поліуретановий двокомпонентний Bonikol TER	16 [15÷16]	Виражена подразнювальна дія

Висновок. Досліджувані поліуретанові клеї за сукупністю складників проявляють виражену подразнювальну дію, що зумовлює використання засобів індивідуального захисту шкірних покривів робітників взуттєвих підприємств при контакті з цими клеями в виробничих умовах.

Автор висловлює подяку за допомогу у проведенні експерименту фахівцям лабораторії санітарної токсикології НДІЕГ ЛНМУ імені Данила Галицького.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кузьмінов Б.П., Лотоцька-Дудик У.Б. Професійні шкідливості працівників взуттєвих виробництв. *Український журнал з проблем медицини праці*. 2016. № 1(46). С. 74-78.
2. Febriana SA, Soebono H, Coenraads PJ. Occupational skin hazards and prevalence of occupational skin diseases in shoe manufacturing workers in Indonesia. *Int Arch Occup Environ Health*. 2014. №87(2). P. 185-94. doi: 10.1007/s00420-013-0844-2.
3. Firdani F., Hermawati E., Made Djaja I. Effect of Exposure of Toluene to Eyes and Skin on Footwear-factory Workers in Bogor, West Java. *KnE Life Sciences*, 2017. №3. P. 445-450. doi: 10.18502/cls.v4i5.2575.
4. Gargouri I., Khadhraoui M., Nisse C., Leroyer A., Larbi Masmoudi M., Elleuch B., Zmirou-Navier D. Occupational assessment of exposure to organic solvents in an adhesive producing company in Sfax, Tunisia. *J Occup Environ Hyg*. 2012. № 9(4). P. 71-76. doi: 10.1080/15459624.2012.666494.
5. Mancuso G., Reggiani M., Berdondini R.M. Occupational dermatitis in shoemakers. *Contact Dermatitis*. 1996 № 34(1). P. 17-22. doi: 10.1111/j.1600-0536.1996.tb02105.x.
6. Lukács J., Präßler's J., Gebhardt's M., Elsner P. Adhesives and Glues. *Kanerva's Occupational Dermatology*. 2020. P. 891-900.
7. Morose G.J., Barry C.P., Begin K., Atwater M., Hansen Ch.J. The identification and screening of lower toxicity solvents for contact adhesives. *Int J of Adhesives*. 2017. № 78. P. 174-181.
8. Rudawska A. Adhesives Applications and Properties. Lublin. 2016. P. 219-235. PEINT ISBN:978-953-51-2783-3; ISBN978-953-51-2784-0; doi: 10.5772 /62603.

9. Ribatti D. The chick embryo chorioallantoic membrane (CAM). A multifaceted experimental model. *Mechanisms of Deevlopment*. 2016. №141. P. 70-77. Doi: 10.1016/j.mod.2016.05.003.

REFERENCES

1. Kuzminov B, Lototska-Dudyk U. Occupational factors and their influence on the health of workers of shoe productions. *Ukrainskyi zhurnal z problem medytsyny pratsi*. 2016;1(46):74-8. doi: [10.33573/ujoh2016.01.074](https://doi.org/10.33573/ujoh2016.01.074). Ukrainian.
2. Febriana SA, Soebono H, Coenraads PJ. Occupational skin hazards and prevalence of occupational skin diseases in shoe manufacturing workers in Indonesia. *Int Arch Occup Environ Health*. 2014; 87(2):185-94. doi: 10.1007/s00420-013-0844-2
3. Firdani F, Hermawati E, I. Made Djaja. Effect of Exposure of Toluene to Eyes and Skin on Footwear-factory Workers in Bogor, West Java. *KnE Life Sciences*. 2017;3:445-50. doi: 10.18502/cls.v4i5.2575.
4. Gargouri I, Khadhraoui M, Nisse C, Leroyer A, Larbi Masmoudi M, Elleuch B, Zmirou-Navier D. Occupational assessment of exposure to organic solvents in an adhesive producing company in Sfax, Tunisia. *J Occup Environ Hyg*. 2012; 9(4):71-6. doi: 10.1080/15459624.2012.666494.
5. Mancuso G, Reggiani M, Berdondini RM. Occupational dermatitis in shoemakers. *Contact Dermatitis*. 1996; 34(1):17-22. doi: 10.1111/j.1600-0536.1996.tb02105.x.
6. Lukács J. et al. Adhesives and Glues. *Kanerva's Occupational Dermatology*. 2020;2:891-900.
7. Morose GJ, Barry CP, Begin K, Atwater M, Hansen ChJ. The identification and screening of lower toxicity solvents for contact adhesives. *Int J of Adhesives*. 2017;78: 174-81.
8. Rudawska A. *Adhesives Applications and Properties*. Lublin. 2016.219-235. PEINT ISBN:978-953-51-2783-3; ISBN978-953-51-2784-0; doi: 10.5772 /62603.
9. Ribatti D. The chick embryo chorioallantoic membrane (CAM). A multifaceted experimental model. *Mechanisms of Deevlopment*. 2016 Aug;141:70-7. Doi: 10.1016/j.mod.2016.05.003.

TOXICOLOGICAL AND HYGIENICAL ASSESSMENT OF THE COMPOSITION AND STUDY OF THE IRRITANT EFFECT OF POLYURETHANE GLUES USED IN THE FOOTWEAR INDUSTRY

Lototska-Dudyk U.B.

Abstract. The article analyzes the composition of polyurethane glues used in footwear manufacturing technology, characterizes the components that have an irritating effect. In experimental conditions, the degree of development of the irritant effect of these adhesives was determined using the HET CAM test. It has been established that polyurethane glues contain components, the presence of which in the compound is manifested by a pronounced irritating effect. This determines the recommendations for the use of means of individual protection of workers' skin ay contact in industrial conditions.

Keywords: *polyurethane glues, footwear industry, irritating effect, HET-CAM test.*

Лотоцька-Дудик Уляна Богданівна, ORCID ID 0000-0001-7587-8457, +38 05051914355,
ulyanalot@gmail.com