

УДК 678:504.064.47  
AGRIS P01

## СНИЖЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

- ©**Шайдурова Г. И.**, д-р. техн. наук, Пермский национальный исследовательский политехнический университет г. Пермь, Россия, [sgi615@iskra.perm.ru](mailto:sgi615@iskra.perm.ru)  
©**Гатина Е. Р.**, научно-производственное объединение «Искра» г. Пермь, Россия, [ger615@iskra.perm.ru](mailto:ger615@iskra.perm.ru)  
©**Васильев И. Л.**, канд. техн. наук, научно-производственное объединение «Искра» г. Пермь, Россия, [vil615@iskra.perm.ru](mailto:vil615@iskra.perm.ru)  
©**Антипин В. Е.**, научно-производственное объединение «Искра» г. Пермь, Россия, [ave615@iskra.perm.ru](mailto:ave615@iskra.perm.ru)  
©**Шевяков Я. С.**, SPIN-код: 2861-7241, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, [sys615@iskra.perm.ru](mailto:sys615@iskra.perm.ru)

## LOW-VISCOSITY EPOXY BINDERS HAZARD CLASS REDUCTION

- ©**Shaidurova G.**, Dr. habil., Perm National Research Polytechnic University Perm, Russia, [sgi615@iskra.perm.ru](mailto:sgi615@iskra.perm.ru)  
©**Gatina E.**, Research and production association ISKRA Perm, Russia, [ger615@iskra.perm.ru](mailto:ger615@iskra.perm.ru)  
©**Vasilyev I.**, Ph.D., Research and production association ISKRA Perm, Russia, [vil615@iskra.perm.ru](mailto:vil615@iskra.perm.ru)  
©**Antipin V.**, Research and production association ISKRA Perm, Russia, [ave615@iskra.perm.ru](mailto:ave615@iskra.perm.ru)  
©**Shevyakov Ya.**, SPIN-код: 2861-7241, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia, [sys615@iskra.perm.ru](mailto:sys615@iskra.perm.ru)

*Аннотация.* В настоящее время объемы производственных отходов связующего, относящегося ко 2 классу опасности и предназначенных для последующей утилизации, составляют сотни тонн в год. Утилизация отходов связующего, ввиду своей повышенной токсичности, при производстве полимерных композиционных материалов относится к проблемным вопросам в реальной практике, так как их утилизация представляет особую сложность. В статье отражены результаты исследований по снижению класса опасности применяемых в производстве эпоксидных смол для дальнейшей их утилизации. Для определения класса опасности продукта применялись методы биотестирования с использованием водорослей *Scenedesmus quadricauda* Breb. и дафний *Daphnia magna* Straus. Снижение класса опасности отходов из смеси эпоксидных смол достигается за счет их наполнения натуральным компонентом в виде крахмала и последующего перевода этой смеси в твердое состояние в присутствии ортофосфорной кислоты.

*Abstract.* At the present moment the volume of binder industrial waste belonging to hazard class 2 and intended for disposal makes up hundreds of tons per year. Due to its increased toxicity disposal of the binder waste in polymer composite materials production refers to one of the problematic issues in actual practice since its disposal is extremely difficult. The article deals with the results of researches related to reduction of hazard class of epoxy resins used in production for their further disposal. In order to determine the product's hazard class biotesting methods using *Scenedesmus quadricauda* Breb algae and *Daphnia magna* Straus daphniae were applied. Epoxy

resins mixture wastes hazard class reduction is achieved by filling them with a natural component in the form of starch followed by converting the mixture to solid state in presence of ortho-phosphoric acid.

*Ключевые слова:* утилизация отходов связующего, композиционные материалы, отходы, снижение класса опасности, токсичные отходы.

*Keywords:* binder waste disposal, composite materials, waste, hazard class reduction, toxic waste.

### *Введение*

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в последние несколько десятилетий, хотя известны они уже несколько тысяч лет. Когда речь идет о композиционных материалах (КМ), сегодня в первую очередь подразумеваются материалы на основе органических, углеродных, стеклянных волокон и синтетических смол (<http://www.tehnoinfra.ru/polimer/62.html/>).

Благодаря уникально высокой прочности и низкой плотности (прочность в 1,5-2 раза выше прочности конструкционных сталей, а плотность в 3-5 раза ниже) в последние два десятилетия ПКМ нашли широкое применение при производстве авиационной, космической и военной техники (<http://www.tehnoinfra.ru/polimer/62.html/>).

Впервые ПКМ применили военная и аэрокосмическая отрасли с целью снижения веса и как следствие увеличение дальности полета изделий, а на сегодняшний день наблюдается тенденция применения композита как основного материала не только для самолетов обороны, но и для поколений коммерческих воздушных судов.

Кроме того, композиционные материалы, применяемые в корпусе ракетного двигателя, в основе являются органическими, и их доля в общей массе корпуса достигает до 80-85%.

Полимерные композиционные материалы можно определить как макроскопическую комбинацию из двух или более индивидуальных компонентов, имеющих явную границу между собой (<https://goo.gl/ytZ58W>). Они представляют собой анизотропные гетерофазные композиты на основе непрерывных армирующих высокомодульных волокон и терморезистивных (или термопластичных) полимерных матриц. Большинство используемых ныне композитов имеет полимерную матрицу (<https://goo.gl/ytZ58W>). В качестве полимерной матрицы в ПКМ практически всегда используют реактопласты невысокой молекулярной массы (смолы), которые в процессе формования отверждаются путем полимеризации (поликонденсации).

Смолы в большинстве случаев являются высоковязкими жидкостями в исходном состоянии, а при полимеризации, протекающей чаще всего при повышенной температуре, образуют жесткую и прочную полимерную сетку, устойчивую к воздействию температуры, климатическому воздействию окружающей среды и агрессивных сред (<http://www.tehnoinfra.ru/polimer/62.html/>).

В современных условиях на ранних стадиях проектирования корпусов ракетных двигателей производится экологическая оценка, как жизненного цикла изделий, так и промышленных отходов токсичных компонентов, включающая изучение воздействий на окружающую среду на всех стадиях: при производстве, эксплуатации и утилизации [1]. Основную токсичную нагрузку в объеме композита несет полимерная матрица, по-другому связующее или смола. А так как практически всегда стоит задача повышения физических и химических показателей композита при его производстве, преимущественно применяются

эпоксидные, эпоксифенольные и фенолформальдегидные смолы. По своей природе и химическому составу указанные смолы относят ко 2 классу опасности (высокоопасный) по степени воздействия на человека.

При производстве изделий сферической, цилиндрической, конической формы, работающих под давлением, к примеру, корпус РДТТ, из композиционных материалов используется технология намотки. Технология заключается в укладке пропитанного связующим пучка волокна на непрерывно вращающуюся оправку, за счет чего формируется конечный вид изделия.

Несмотря на автоматизированную технологию намотки на современных станках с программным управлением (типа КУ463Ф3) при изготовлении крупногабаритных корпусов для изделий ракетно-космической техники, имеет место накопление промышленных отходов смол на поддонах для стекания их массы, которое в дальнейшем не подлежит вторичному использованию без применения методов дополнительной обработки. В процессе производства препрегов из углеродной и органической ткани аналогично возникает большое количество отходов связующего, поэтому неизбежно возникает вопрос их утилизации [1].

В настоящее время объемы только производственных отходов связующего, относящегося ко 2 классу опасности и предназначенных для последующей утилизации, составляют сотни тонн в год.

Утилизация отходов связующего, ввиду своей повышенной токсичности, при производстве композитов относится к проблемным вопросам в реальной практике, так как их утилизация представляет особую сложность. Данная тема исследований является на сегодняшний день актуальной задачей, так как известные способы утилизации отходов производства композиционных материалов в той или иной мере причиняют вред окружающей нас среде и имеют свои недостатки.

Целью данной работы является экспериментальное опробование снижения класса опасности применяемых эпоксидных смол для дальнейшей их утилизации.

Так как в своем исходном состоянии отходы связующего относятся ко 2 классу опасности, была проведена работа по наполнению отходов натуральными компонентами и кислотами для перевода его в твердое состояние. Для чего проводились исследования с варьированием массового наполнения входящих компонентов и выбран один состав, удовлетворяющий заданным условиям. Объектом исследования являлись производственные отходы связующего ЭДТ-10П и УП-2217 (Рисунок 1).

Для наполнения смеси отхода использовался крахмал, за счет которого достигалась фиксируемая плотность состава, и ортофосфорная кислота для отверждения полученной смеси при комнатной температуре (Рисунок 2).



Рисунок 1. Исходное состояние отходов связующих ЭДТ-10П и УП-2217



Рисунок 2. Состояние отходов связующих ЭДТ-10П и УП-2217 в присутствии крахмала и ортофосфорной кислоты

*Методы и результаты*

Определение класса опасности отходов смол проводилось экспериментальным методом. Отнесение отхода к классу опасности для окружающей природной среды (ОПС) экспериментальным методом основаном на биотестировании водной вытяжки отходов.

При определении класса опасности отхода для ОПС с помощью метода биотестирования водной вытяжки отхода применялись 2 тест-объекта из разных систематических групп. Класс опасности устанавливался по кратности разведения водной вытяжки, при которой не было выявлено воздействие на гидробионтов в соответствии с диапазонами кратности разведения, приведенными в Таблице 1.

Определение класса опасности отхода осуществлялось экспериментальным методом на двух биотестах: водорослях *Scenedesmus quadricauda* Вгб. и дафниях *Daphnia magna* Straus. [2, 3].

1) При определении острой токсичности водной вытяжки данного отхода устанавливали безвредную кратность разбавления (БКР) вод и водных вытяжек, содержащих смеси веществ (исследуемых образцов), вызывающих снижение численности клеток водорослей (3-5 суточная культура) не более чем на 20% по сравнению с контролем за 72 часа экспозиции БКР<sub>20-72</sub>.

Таблица 1

КЛАССЫ ОПАСНОСТИ ОТХОДА В СООТВЕТСТВИИ  
 С ДИАПАЗОНОМ КРАТНОСТИ РАЗВЕДЕНИЯ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ОТХОДА

Класс опасности отхода	Кратность разведения водной вытяжки из опасного отхода, при которой вредное воздействие на гидробионтов отсутствует
1	≥10000
2	От 10000 до 1001
3	От 1000 до 101
4	≤100
5	1

Методика основана на регистрации снижения уровня флуоресценции хлорофилла и темпа роста (снижение численности) клеток водорослей под воздействием токсических веществ, присутствующих в тестируемой воде по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ (контроль).

Рассчитывалось относительное (в %) изменение численности клеток водорослей (I) для каждого разведения по сравнению с контролем (Таблица 2):

$$I=(X_k - X_0)/ X_k \times 100\%, \text{ где}$$

$X_k$  – среднее значение тест-параметра в контроле,

$X_0$  – среднее значение тест-параметра в опыте.

При  $I \leq 20\%$  тестируемая вода не оказывает острого токсического действия.

$$I=(166,00-0)/166,00 \times 100\%=100,00\% \text{ — без разведения водной вытяжки отхода;}$$

$$I=(166,00-7,50)/166,00 \times 100\%=95,48\% \text{ — при 50\% разведении водной вытяжки отхода;}$$

$I=(166,00-53,25)/166,00 \times 100\%=67,92\%$  — при 5% разведении водной вытяжки отхода;

$I=(166,00-132,8)/166,00 \times 100\%=20,00\%$  — при 0,361% разведении водной вытяжки отхода (результат получен расчетным путем);

$I=(166,00-144,75)/166,00 \times 100\%=12,80\%$  — при 0,2% разведении водной вытяжки отхода;

$I=(166,00-150,50)/166,00 \times 100\%=9,34\%$  — при 0,02% разведении водной вытяжки отхода.

Согласно приведенным данным (Таблица 1) исследуемый образец отхода по результатам воздействия на тест-объект (водоросли) БКР<sub>20-72</sub> = 277,01 соответствует 3 классу опасности отходов (умеренно опасный).

Таблица 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПРОБЫ  
 (смесь отходов смол ЭДТ-10П, УП-2217, крахмал,  $H_3PO_4$ ),  
 выявленные на тест-объекте – водорослях, крахмале и ортофосфорной кислоты

№ п/п	Концентрации разведения водной вытяжки отхода, %	Процентное отклонение от контроля (I, %)	Оценка качества водной вытяжки отхода
1	100	100,00	Оказывает токсическое действие
2	50	95,48	Оказывает токсическое действие
3	5	67,92	Оказывает токсическое действие
4	0,361	20,00	Не оказывает токсическое действие
5	0,2	12,80	Не оказывает токсическое действие
6	0,02	9,34	Не оказывает токсическое действие

2) Также острую токсичность водной вытяжки отхода определяли расчетом процента погибших дафний (А, %) по сравнению с контролем. Методика основана на определении смертности и изменений в плодовитости дафний при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной среде, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ (контроль).

В краткосрочных экспериментах по определению острого токсического действия устанавливали безвредную (не вызывающую эффекта острой токсичности) концентрацию отдельных веществ (кратность разбавления вод или водной вытяжки), вызывающую гибель не более 10 % тест-организмов (БКР<sub>10-96</sub>).

$$A=(X_k - X_m)/ X_k \times 100\%, \text{ где}$$

$X_k$  — количество выживших в контроле особей,

$X_m$  — количество выживших особей в тестируемой воде,

A — процент погибших особей.

При  $A \leq 10\%$  тестируемая вода не оказывает острого токсического действия. При  $A \geq 50\%$  тестируемая вода или водная вытяжка оказывает острое токсическое действие.



$A=(30-0)/30 \times 100\% = 100,00\%$  — без разведения водной вытяжки отхода;

$A=(30-0)/30 \times 100\% = 100\%$  — при 50%-ом разведении водной вытяжки отхода;

$A=(30-2)/30 \times 100\% = 93,33\%$  — при 5%-ом разведении водной вытяжки отхода;

$A=(30-27)/30 \times 100\% = 10\%$  — при 0,2%-ом разведении водной вытяжки отхода;

$A=(30-30)/30 \times 100\% = 0\%$  — при 0,02%-ом разведении водной вытяжки отхода;

$A=(30-30)/30 \times 100\% = 0\%$  — при 0,01%-ом разведении водной вытяжки отхода.

Таблица 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПРОБЫ  
 (смесь отходов смол ЭДТ-10П, УП-2217, крахмал,  $H_3PO_4$ ), выявленные на тест-объекте – дафниях

№ п/п	Концентрации разведения водной вытяжки отхода, %	Процент погибших дафний А, %	Оценка качества водной вытяжки отхода
1	100	100,00	Оказывает токсическое действие
2	50	100,00	Оказывает токсическое действие
3	5	93,33	Оказывает токсическое действие
4	0,2	10,00	Не оказывает токсическое действие
5	0,02	0	Не оказывает токсическое действие
6	0,01	0	Не оказывает токсическое действие

Согласно данным Таблицы 1 исследуемый образец отхода по результатам воздействия на тест-объект (дафнии)  $BKP_{10-96} = 502,51$  соответствует 3 классу опасности отходов (умеренно опасный).

По результатам экспериментального определения класса опасности отходов для окружающей среды определено, что наполненный образец отходов смол ЭДТ-10П и УП-2217 крахмалом и отвержденный в присутствии ортофосфорной кислоты, относится к 3 классу опасности.

Результаты исследований показывают положительный результат при определении класса опасности продукта. В результате за счет введения в составы отходов из смеси эпоксидных смол компонентов, способствующих переходу в твердое состояние и достижения определенной плотности, достигается снижение класса опасности — со второго до третьего.

#### Выводы

Таким образом, при добавлении натуральных компонентов в отходы эпоксидного связующего можно добиться эффективного процесса снижения класса опасности (токсичности) для последующей их утилизации предпочтительными методами.

Результаты, представленные в статье, были получены в ходе выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ в рамках мероприятия «Инициативные научные проекты», код заявки 5.9729.2017/8.9.

*Список литературы:*

1. Gatina E., Kulikova Y., Shaidurova G., Shevyakov Y., Rudakova A. Biodegradation of waste low viscosity epoxy resin. // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2017. P. 529-535.
2. ФР.1.39.2007.03223. М.: АКВАРОС, 2007. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей.
3. ФР.1.39.2007.03222. М.: АКВАРОС, 2007. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний.

*References:*

1. Gatina, E., Kulikova, Y., Shaidurova, G., Shevyakov, Y., Rudakova, A. (2017). Biodegradation of waste low viscosity epoxy resin. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*. 529-535.
2. FR.1.39.2007.03223. Moskva: AKVAROS, (2007). Metodika opredeleniya toksichnosti vody i vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov po smertnosti i izmeneniyu urovnya fluorestsentsii khlorofilla i chislennosti kletok vodoroslei.
3. FR.1.39.2007.03222. Moskva: AKVAROS, (2007). Metodika opredeleniya toksichnosti vody i vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov po smertnosti i izmeneniyu plodovitosti dafnii.

*Работа поступила  
в редакцию 11.10.2018 г.*

*Принята к публикации  
16.10.2018 г.*

*Ссылка для цитирования:*

Шайдурова Г. И., Гагина Е. Р., Васильев И. Л., Антипин В. Е., Шевяков Я. С. Снижение класса опасности низковязких эпоксидных связующих // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №11. С. 234-240. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/shaidurova-gatina> (дата обращения 15.11.2018).

*Cite as (APA):*

Shaidurova, G., Gatina, E., Vasilyev, I., Antipin, V., & Shevyakov, Ya. (2018). Low-viscosity epoxy binders hazard class reduction. *Bulletin of Science and Practice*, 4(11), 234-240. (in Russian).