

## ТОКСИЧНОСТЬ НЕ ИНЖЕНЕРНЫХ ПЛАСТИКОВ ПРИ ЭКСТРУЗИИ

Мухамедьянов<sup>1,2</sup>Э.Р., Орлова<sup>1</sup>Н.Ю.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Снежинский физико-технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Челябинская обл.

<sup>2</sup>ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», Снежинск, Челябинская обл.  
[eduardmuhamedyanov@mail.ru](mailto:eduardmuhamedyanov@mail.ru)  
[NYOrlova@mephi.ru](mailto:NYOrlova@mephi.ru)

Аннотация. В статье описывается потенциальная опасность при работе с ABS пластиком на 3D-принтере и возможные варианты устранения их негативного влияния.

*Ключевые слова:* Технология FDM, 3D-принтер, быстрое прототипирование, RepRap

## TOXICITY OF NON-ENGINEERING PLASTICS DURING EXTRUSION

Myhamediyonov<sup>1,2</sup> A.R., Orlova<sup>1</sup> N.Y

<sup>1</sup>Snezhinsk Physics Technology Institute of the National Research Nuclear University MEPHI, Chelyabinsk region

<sup>1,2</sup>FSUE RFNC-VNIITF named after Acad. E.I.Zababakhin, Snezhinsk, Chelyabinsk region

Abstract. This article describes potential danger of working with ABS plastic on 3D printing and possible options to eliminate negative effects.

*Keywords:* FDM technology, 3D printer, rapid prototyping, RepRap

Запыленность и загрязнение воздуха химическими веществами - главная причина респираторных заболеваний на производстве. Самыми распространенными заболеваниями являются асбестоз, силикоз, ХОБЛ, астма, эмфизема и рак легких [1].

По данным ВОЗ, 235 млн. человек во всем мире страдают от астмы (4-10% населения). По видам экономической деятельности наибольший удельный вес бронхиальной астмы отмечен на предприятиях обрабатывающих производств. В России по разным данным статистика составляет 900 000 пациентов, это примерно 6,2% от общего населения государства. Среди взрослых около 7%, и среди детей около 10%. У взрослых в 15% случаев астма вызвана воздействием производственных факторов. 65 млн. человек имеют диагноз «хроническая обструктивная болезнь легких» (ХОБЛ), при этом 15-20% случаев связаны с производственными факторами [1].

Существуют риски для здоровья и при 3D-печати. Как и при всех технологических процессах, преобразующих материал, при данной технологии также могут генерироваться токсичные пары и опасные частицы веществ, загрязняющие воздух на рабочих местах.

Несмотря на постоянное расширение ассортимента, основным сырьем для FDM-принтера по-прежнему остаются два вида пластика: ABS и PLA. Связанно это с тем, что FDM-принтеры распространены среди любителей, так как технология FDM является одним из наименее дорогих способов печати, что обеспечивает растущую популярность этой технологии. Также очень популярны среди детей 3D-ручки, в которых используют PLA или ABS, при этом низкого качества. PLA-пластик считается безопасным, так как изготавливается из натуральных, разлагаемых ресурсов, таких как кукуруза и сахарный тростник, то с ABS-пластиком всё гораздо сложнее.

### Акрилонитрил бутадиен стирол

**ABS-пластик** — ударопрочная техническая термопластическая смола изготовленная из мономеров акрилонитрила, 1,3-бутадиена и стирола. Пропорции могут варьироваться в пределах: 15—35% акрилонитрила, 5—30% бутадиена и 40—60% стирола [3]. Он широко используется для потребительских товаров и приспособлений, корпусов, шестерен, автомобильных деталей. В любительских экструзионных 3D принтерах ABS-пластик популярен благодаря своей температуре стеклования — достаточно высокой, чтобы не возникало деформаций при небольшом нагреве в бытовых условиях, но достаточно низкой

для безопасной экструзии с помощью стандартных инструментов.

При обычной комнатной температуре пластик не является опасным. Реальная опасность, которую может представлять ABS-пластик для человека, может возникнуть в двух случаях [3]:

1. Нагрев (образуются пары ядовитого акрилонитрила) материала во время производства (литьё, экструзия). Работа с ABS-пластиком требует мер предосторожности, так как при нагреве этот полимер выделяет большое количество ядовитых веществ в воздух помещения, что требует особого внимания к этому процессу. Рекомендуемая температура для работы с ABS-пластиком указана как 210–250 градусов, но это очень широкий диапазон, который захватывает и температуру деструкции полимера, которая составляет 230 градусов. При деструкции ABS-пластик распадается на токсичные мономеры и еще более токсичные химические соединения, которые образуются под воздействием повышенной температуры.

При плавлении часть полимера неизбежно переходит в газообразное состояние и смешивается с воздухом. ABS-пластик является материалом на основе нефтепродуктов, что уже подразумевает повышенную токсичность при нагревании. Предельно допустимых показателей, регламентирующих концентрацию ABS-пластика в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны, в настоящее время в российских государственных нормативах нет. Однако составляющие его мономеры хорошо известны:

**Акрилонитрил** - нитрил акриловой кислоты. Бесцветная жидкость с характерным запахом миндаля или вишневых косточек. Пары тяжелее воздуха. Относится к категории сильнодействующих ядовитых веществ. Вещество, способное вызывать аллергические заболевания в производственных условиях. ПДК в воздухе рабочей зоны: ПДК м.р.=1,5мг/м<sup>3</sup>, ПДК с.с.=0,5мг/м<sup>3</sup> [6]. Канцерогенное вещество, относится ко 2-му классу опасности (высокоопасное). Акрилонитрил необратимо связывается с белками, РНК и ДНК различных тканей. Опасен при вдыхании, ядовит при приёме внутрь — вплоть до летального исхода. Пары вызывают раздражение слизистых оболочек и кожи. Действует через неповреждённую кожу. При горении образуются ядовитые газы [3, 4].

Всем любителям 3D-печати знаком неприятный запах пластика ABS, и последующая головная боль от вдыхания испарений при печати. Симптомы поражения акрилонитрилом - головная боль, головокружение, слабость, тошнота, рвота, одышка, потливость, сердцебиение, понижение температуры тела, ослабление пульса, судороги, потеря сознания, покраснение и жжение кожи.

Статистический анализ за 20-летний период показал, что примерно 49% лиц, работавших в контакте с широко распространенным промышленным ядом акрилонитрилом, впоследствии погибли от злокачественных новообразований различной локализации [2, 3].

2. Использование для пищи. В лучшем случае, только холодные продукты. Недопустим алкоголь — так как вещества вступают во взаимодействие по аналогии с нагреванием, и выделяется стирол.

**Стирол** — яд общетоксического действия со специфическим запахом. Он обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом, имеет очень неприятный запах (порог ощущения запаха — 0,07 мг/м<sup>3</sup>). При хронической интоксикации у рабочих бывают поражены центральная и периферическая нервная системы, система кроветворения, пищеварительный тракт, нарушается азотисто-белковый, холестериновый и липидный обмен, у женщин происходят нарушения репродуктивной функции. Проникает в организм в основном ингаляционным путём.

По гигиеническому нормативу ГН 2.1.6.3492-17 (содержание в воздухе населённых мест) стирол относится ко второму классу опасности, по классификации опасных грузов ООН — к третьему, по ГОСТ 10003-90 - к третьему.

Средняя летальная концентрация в воздухе составляет около 500—5000 мг/м<sup>3</sup> (для крыс).

При повышенных концентрациях этих веществ (акрилонитрил, стирол) в воздухе человек может почувствовать резкий и неприятный запах. Например, запах стирола частично

напоминает ацетон и спирт.

Еще один фактор риска связан с ультрадисперсными частицами (наночастицами) диаметром менее 1 микрона, которые в большом количестве выделяются при 3D-печати. Эти частицы могут проникать непосредственно в альвеолы легких и эпидермис, вызывая различные расстройства органов дыхания и аллергические реакции. Вдыхание токсичных наночастиц может вызвать у человека патологии легких, такие как бронхит, трахеит, астма. При этом показатель риска для ABS от 3 до 30 раз выше, чем для PLA. Большинство органов могут избавиться от них естественным путём, но мозг и лёгкие засоряются надолго. Концентрированные химические испарения действуют быстро, отсюда и возникает головная боль и тошнота, но затем человек привыкает к этому. Химия действует постепенно, накапливаясь, как и пыль.

Также в полимерные составы добавляют диоктилфталат для гибкости и сопротивления плесени. Во время сильного нагрева или лазерной обработки в опасных количествах выделяется бензол.

**Бензол** - органическое химическое соединение, бесцветная жидкость со специфическим резким запахом. Бензол сильно ядовит [3, 5]. Согласно ГОСТ 12.1.005-88 он относится ко II классу опасности (высокоопасные вещества). Минимальная летальная доза при пероральном приёме составляет 15 мл, средняя 50-70 мл. При непродолжительном вдыхании паров бензола не возникает немедленного отравления, поэтому до недавнего времени порядок работ с бензолом особо не регламентировался. В больших дозах бензол вызывает тошноту и головокружение, а в некоторых тяжёлых случаях отравление может повлечь смертельный исход. Первым признаком отравления бензолом нередко бывает эйфория. Пары бензола могут проникать через неповрежденную кожу. Жидкий бензол довольно сильно раздражает кожу. Если организм человека подвергается длительному воздействию бензола в малых количествах, последствия также могут быть очень серьёзными. Бензол является сильным канцерогеном. Исследования показывают связь бензола с такими заболеваниями, как апластическая анемия, острые лейкозы (миелоидный, лимфобластный), хронический миелоидный лейкоз, миелодиспластический синдром и заболевания костного мозга.

По данным ПДК бензола в воздухе рабочей зоны равна  $5 \text{ мг/м}^3$  (среднесменная за 8 часов) и  $15 \text{ мг/м}^3$  (максимально-разовая) [6]. Однако по данным ряда исследований, порог восприятия запаха этого вещества может быть гораздо выше ПДК<sub>рз</sub>. Например, среднее значение порога в исследовании было в ~ 100 раз выше среднесменной ПДК<sub>рз</sub>, и в ~ 30 раз выше максимально-разовой ПДК<sub>рз</sub>.

Степень опасности сильно зависит от качества пластика. В плохом пластике может содержаться значительный процент неполимеризовавшихся мономеров. Чтобы определить точную концентрацию вредного вещества, попадающего в атмосферу, необходимо использовать методы химического анализа и специальное оборудование, например, газоанализаторы.

Каким образом можно с этим бороться и минимизировать риски? Во-первых, фильтрация. В ряде устройств уже сейчас используются фильтры высокой эффективности (HEPA), которые могут очищать воздух, прежде чем он покидает 3D-принтер. Дополнительной преградой также служит закрытый корпус устройства, который частично задерживает вредные испарения. Именно эти два фактора могут способствовать защите от подавляющего числа наночастиц. Также следует работать в хорошо проветриваемых помещениях.

Долгосрочные эффекты от испарений ABS пластика окончательно не изучены. Печатая ABS пластиком даже ежедневно сильно отравиться не возможно, но вред для здоровья уже будет нанесен и последствия будут необратимы, поэтому на стадии внедрения аддитивных технологий в реальных технологический процесс в большом объёме необходимо оценить возможные преимущества этих технологий и возможный риски.

*Литература:*

1. URL: <https://www.msmanuals.com/ru/> (02.09.2020).
2. Альтов А.Р., Прец М.А., Голубева И.Л. Канцерогенность акрилонитрила и оценка возможностей патогенетической коррекции токсичности акрилата и противоопухолевого антрациклина доксорубицина при химиотерапии опухолей//ВЕСТНИК РАМН. -2013. - №2. – С. 63-66.
3. [Электронный ресурс]: Википедия. Свободная энциклопедия.
4. ГОСТ 11097-86. Нитрил акриловой кислоты технический. Технические условия (с Изменением N 1) [Текст]. Министерство химической промышленности; Изд-во стандартов, 1987. – 42 с.
5. ГОСТ 5955-75. БЕНЗОЛ. Технические условия [Текст]. Министерство химической промышленности СССР; М. Изд-во стандартов, 1994. – 20 с.
6. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1) [Текст]. Министерство здравоохранения СССР; М. Стандартиформ, 2008. – 111 с.