

Разработка оптимального состава композиционного материала на основе хромовой стружки

В.И. Чурсин, К.А. Громова

**Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Российская Федерация
E-mail: mars8848@rambler.ru**

Аннотация. Представлены результаты исследования по влиянию вида и расхода связующего и пластификаторов на физико-химические характеристики композиционных материалов, полученных с использованием хромовой стружки. Рассмотрено влияние параметров сушки композитов на их свойства. Установлено отсутствие соединений хрома в водных вытяжках композитов, подтверждающее экологическую безопасность новых композиционных материалов.

Ключевые слова: кожевенная промышленность, хромсодержащие отходы, композиты, переработка, водовываемые, связующее, пластификатор, плотность.

Development of Optimal Composition for the Material Made of Chrome Shavings

V. Chursin, K. Gromova

**Russian State University named after A. N. Kosygin (Technology. Design. Art), Russian Federation
E-mail: mars8848@rambler.ru**

Annotation. The results of the study of the type and consumption of binder and plasticizers and their effect on the physical-and-chemical characteristics of composite materials produced with the use of chrome shavings are presented. The influence of the drying parameters of composites on their properties is considered. The absence of chromium compounds in water extracts of composites, confirming the environmental safety of new composite materials, has been established.

Key words: leather industry, chrome-containing waste, composites, recycling, water treatment, binder, plasticizer, density.

Утилизация промышленных отходов представляет собой весьма актуальную с экономической и экологической точки зрения проблему. В процессе переработки кожевенного сырья в готовую кожу на отдельных стадиях производства образуется значительное количество твердых отходов, которые можно классифицировать по различным признакам, в первую очередь разделять их на недубленые, дубленые, окрашенные и отходы готовой кожи [1]. К первым можно отнести сырьевую обрезь, мездру, гольевую обрезь, некачественный спилок. Дубленые отходы представляют хромовая стружка и хромовая обрезь. Последнюю группу твердых отходов составляют кожевенная пыль и кожевенная обрезь. Из одной тонны кожевенного сырья в готовую кожу переходит только 200 кг, в то время как количество недубленых отходов составляет 250 кг, а дубленых – 200 кг [2]. Однако волокнистые композиционные материалы на основе природных компонентов, несмотря на способность придавать материалам такие

характеристики, как эластичность, термостойкость, биоразлагаемость, занимают мизерную долю на рынке композитов [3].

Хромовая стружка, образующаяся в процессе выравнивания толщины дубленого полуфабриката, представляет собой основную часть твердых отходов кожевенного производства. Хромовая стружка наименее востребована в других отраслях промышленности в связи с высоким содержанием солей хрома и сложностью их удаления. Из-за высокой устойчивости дубленого полуфабриката к микробиологической деструкции захоронение хромовой стружки на полигонах также проблематично. Кроме того, при действии атмосферной влаги возможно загрязнение соединениями хрома подземных вод [4]. В научной литературе сообщается о возможности использования хромсодержащих отходов при изготовлении композиционных материалов [3, 5]. Композиционные материалы – это материалы, состоящие из двух или

нескольких компонентов, отличающихся по своей природе или химическому составу, оптимальное сочетание которых позволяет получить комплекс требуемых физико-химических и механических свойств. Варьируя компоненты состава и структуры полимерного композита можно получать материалы с различными физико-механическими характеристиками и широким спектром дальнейшего использования. В связи с этой возможностью большое значение придается исследованию их свойств в зависимости от параметров структуры, состава и природы компонентов. При этом необходимо учитывать всю совокупность факторов, влияющих на эти свойства: химическую природу полимерной матрицы и дисперсного наполнителя, возникающие между ними адгезионные взаимодействия, условия получения и многое другое [6].

Ранее нами были разработаны композиционные материалы с использованием в качестве полимерной матрицы водных дисперсий полимеров [5]. Механические и физико-химические свойства полученных материалов позволяют использовать их в производстве стелечных материалов для обуви, в качестве интерьерных панелей в строительстве. К сожалению, отечественной промышленностью эти разработки оказались не востребованными, несмотря на их достаточно высокие характеристики и экономические показатели. В то же время существуют такие области применения композитов, где наряду с другими факторами, решающим является стоимость материала, что может способствовать продвижению этой продукции на рынке.

Одной из основных проблем получения новых композиционных материалов с требуемыми характеристиками является установление взаимосвязи между составом и структурно-механическими свойствами композитов.

Целью данного исследования является разработка оптимального состава композиционного материала на основе хромовой стружки, который может быть

использован в различных отраслях промышленности, что позволит решить проблему утилизации хромосодержащих твердых отходов.

В работе использовали хромовую стружку, полученную в результате выравнивания толщины полуфабриката на кожевенном заводе АО «Труд» (г. Серпухов). В качестве связующего выбрана полиуретановая композиция производства ООО НПФ «Адгезив» (г. Владимир). Для пластификации композитов применяли ализаринное масло, Олеокс-7, катамин АБ, глицерин.

Физико-механические свойства композиционных материалов исследовали стандартными методами, принятыми при оценке качества материалов для верха и низа обуви [7]. Дополнительно исследовали влияние состава компонентов на намокаемость, значение pH водной вытяжки и присутствие в композите соединений хрома (6+) [7, 8].

Композиционные материалы получали путем смешивания предварительно увлажненной в присутствии пластификатора (ализаринное масло) хромовой стружки с полиуретановым связующим (ПС). Полученную композицию помещали в чашки Петри и после выдерживания в течение 2 часов при комнатной температуре высушивали в термощкафу при температуре 60 °С. Исследовали влияние массовой доли связующего на кинетику сушки и физико-механические свойства полученного композита. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

В ходе эксперимента было зафиксировано образование пены, причем интенсивность и длительность пенообразования увеличивались с ростом массовой доли ПС. Как следует из зависимостей, приведенных на рисунке 1, процесс удаления влаги из композитов с массовой долей ПС 30 и 40 % в начальный период времени практически не отличается, и только через 120 минут проявляются различия в их характере, обусловленные расходом связующего.

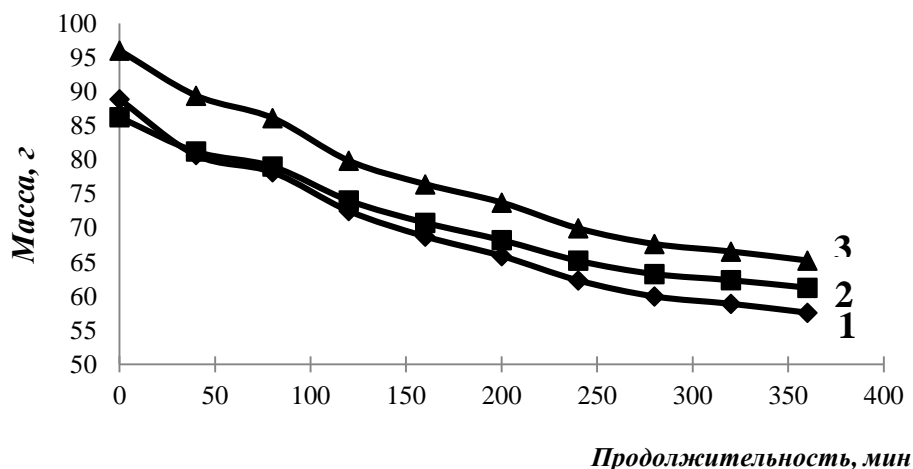


Рисунок 1 – Влияние расхода связующего АДВ-65 на кинетику сушки:
1 – 30 г АДВ-65; 2 – 35 г АДВ-65; 3 – 40 г АДВ-65

Таблица 1 – Влияние массовой доли ПС на свойства композитов

Показатель	Массовая доля связующего, %		
	30	35	40
Толщина, см	1,54	1,6	2,04
Масса, г	54,92	58,98	62,24
Плотность, г/см ³	0,525	0,543	0,431
Намокаемость, % за 6 часов	52,52	45,58	53,17
Водовымываемые, %	1,29	0,10	0,84

Анализируя данные, представленные в таблице 1, можно сделать вывод, что наименьшей плотностью обладает композит, полученный при увеличенном расходе ПС. С большой степенью вероятности можно предположить, что низкое значение плотности объясняется интенсивным пенообразованием и формированием структуры с высокой пористостью.

Данные о содержании водовымываемых, полученные в результате повторного высушивания композитов после определения намокаемости, свидетельствуют о том, что в раствор переходят вещества, содержащиеся в составе композитов, предположительно соединения несвязанного хрома, либо часть пластификатора. Из литературных данных известно, что максимальное поглощение соединений Cr (VI) и Cr (III) приходится на длины волн 540 нм и 580 нм соответственно. Результаты спектрофотометрии показали отсутствие полос поглощения на этих частотах. Для подтверждения отсутствия соединений хрома (6+) в водной вытяжке проведена качественная реакция с использованием

дифенилкарбазида [8], данные которой подтвердили ранее сделанные выводы.

Принимая во внимание комплекс показателей полученных композитов, а также стоимость ПС, наиболее оптимальной по составу следует признать композицию с массовой долей связующего 35 %.

На следующем этапе работы исследовали влияние вида и расхода пластификаторов на свойства композитов (рис. 2). Пластификаторы вводили во влажную стружку при интенсивном перемешивании на быстходной мешалке.

В ходе эксперимента установлено, что при использовании катамина АБ в процессе пластификации наблюдается образование пены, характерное для этого поверхностно-активного вещества. При добавлении ПС в композицию интенсивного вспенивания, в отличие от предшествующих экспериментов, не наблюдалось. Не происходило пенообразование и при использовании в качестве пластификатора олеокса-7.

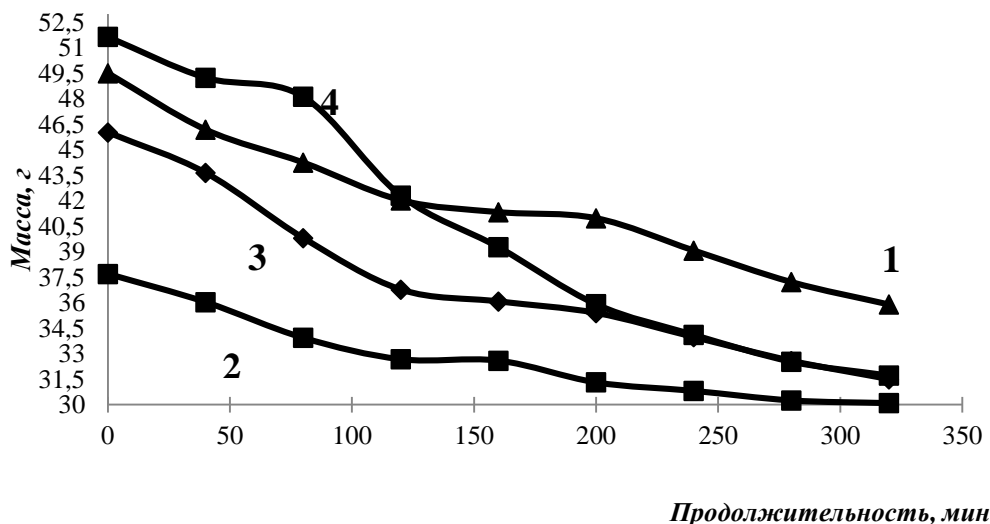


Рисунок 2 – Влияние типа пластификатора на кинетику сушки:
1 – катамин АБ; 2 – глицерин; 3 – ализариновое масло; 4 – Олеокс-7

Из рисунка 2 следует, что удаление влаги из полученных композитов происходит с различной степенью интенсивности. Наибольшее количество

влаги (около 40 %) удаляется при сушке композита, в составе которого использовался пластификатор Олеокс-7. Кинетика сушки практически одинакова

для композитов, приготовленных с применением катамина АБ и ализаринового масла. Наиболее прочно удерживается влага в композите, полученном в присутствии глицерина, который является структурным пластификатором белковых материалов [9].

Анализ представленных данных (табл. 2) показывает, что наименьшей плотностью характеризуются композиты, полученные с использованием ализаринового масла и Олеокса-7.

Однако композиты, пластифицированные Олексом-7, имеют более высокие показатели намокаемости и содержания водовываемых веществ.

С целью определения оптимального расхода этих пластификаторов были проведены дополнительные эксперименты, и исследованы основные характеристики полученных композитных материалов. Сопоставление результатов эксперимента, приведенных в таблице 3, позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 2 – Влияние вида пластификатора на свойства композитов

Показатель	Пластификатор			
	Катамин АБ	Глицерин	Ализариновое масло	Олеокс-7
Толщина, см	1,00	0,96	1,16	1,22
Масса, г	31,00	30,06	33,82	30,26
Плотность, г/см ³	0,617	0,552	0,514	0,408
Намокаемость, % за 6 часов	46,46	41,81	44,45	52,23
Водовываемые, %	0,71	8,07	0,23	3,0

Таблица 3 – Влияние массовой доли пластификаторов (%) на свойства композитов

Показатель	Ализариновое масло			Олеокс-7		
	5	10	15	2,5	5	7,5
Толщина, см	1,28	1,30	1,32	1,32	1,22	1,08
Масса, г	30,15	33,57	37,83	28,88	30,26	27,48
Плотность, г/см ³	0,415	0,476	0,517	0,386	0,408	0,419
Намокаемость, % за 6 часов	58,51	51,17	51,62	57,72	52,23	57,25
Водовываемые, %	3,65	4,60	5,65	3,69	3,00	4,57

Увеличение расхода ализаринового масла приводит к получению композита большей толщины, массы и плотности. При этом возрастает количество водовываемых веществ. Композиты, полученные в присутствии Олеокса-7, характеризуются меньшей плотностью, что позволяет говорить об их более высоких теплозащитных свойствах. Кроме того, пластификация композитов Олеоксом-7 проходит с минимальным пенообразованием, а сами композитные материалы достаточно легко извлекаются из чашек Петри.

На рисунке 3 представлен внешний вид композиционных материалов, полученных на основе хромовой стружки, полиуретанового связующего и Олеокса-7 в качестве пластификатора.

Как следует из рисунка 3, образцы композитов с массовой долей Олеокса-7 2,5 % и 5 % характеризуются более равномерной и плотной лицевой поверхностью. Кроме того, для этих образцов зафиксированы минимальные значения

плотности и низкие значения содержания водовываемых веществ (табл. 3), что позволяет отнести составы композитов на основе твердых хромсодержащих отходов с полиуретановым связующим и массовой долей Олеокса-7 в пределах 2,5–5 % к оптимальным.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили определить оптимальный состав композиционного материала на основе хромовой стружки, выбрать наиболее эффективный вид пластификатора и уточнить его массовую долю в составе композиции. Применение в составе композитов хромовой стружки позволит освоить производство новых экологически безопасных материалов с требуемыми физико-химическими характеристиками при минимальных сырьевых затратах. Указанные композиты могут найти применение в качестве тепло- и шумоизоляционных панелей в строительстве, для покрытий спортивных площадок, для изготовления стелечных материалов.

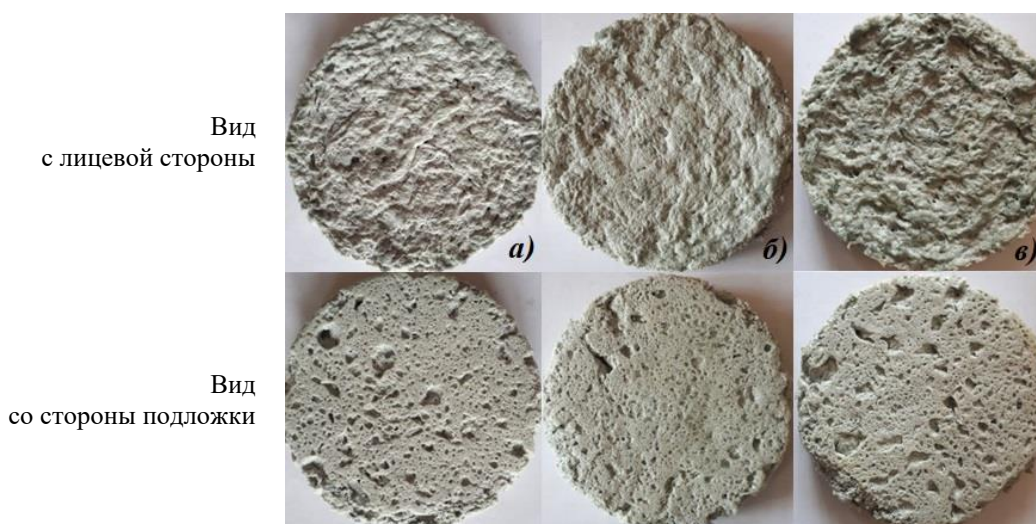


Рисунок 3 – Образцы композитов, полученных при высушивании при температуре 60 °С и массовой доле Олеокса, %: а) 2,5; б) 5; в) 7,5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданова, И. Е. Современные направления переработки коллагенсодержащих отходов кожевенного производства // Кожевенно-обувная промышленность. – 2007. – № 2. – С.30–31.
2. Ozgunay, H., Colak, S., Mutlu, M.M., Akyuz, F. Characterization of Leather Industry Wastes // Polish Journal of Environmental Studies. – 2007. –V. 16. – P. 867–873
3. Мишкин, С. И., Тихонов, Н. Н. Армированные натуральными волокнами композиционные материалы на основе полимолочной кислоты // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 3. – С. 92–96
4. Богданов, Н. В. Оценка свойств полуфабриката, вспомогательных материалов и процессов в меховой промышленности. Сборник методик. – М.: ОАО «НИИ меховой промышленности». – 2004. – 66 С.
5. Чурсин, В. И., Маллашахбанов, Ш. А., Сафронов, Д. А. Новые композиционные материалы из отходов кожевенного производства // Кожевенно-обувная промышленность. – 2005. – № 6. – С. 45–47.
6. Ambrosio, J. D., Lucas, A. A., Otaguro, H., Costa, L. C. Preparation and characterization of poly (vinyl butyral) – leather fiber composites // Polymer Composites. – 2011. – V. 32. – P. 776–785.
7. Данилкович, А.Г., Чурсин, В.И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. – М.: ИНФРА-М. – 2016. – 175 С.
8. Sivakumar, V, Swathi, T., Mohan, R., Mandal, A. Preparation and Characterization of Nano reinforced Leather Waste Fiber-epoxy Nano Composite // Journal of American Leather Chemist Association. – 2015. – V. 110. – P. 401–408.

REFERENCES

1. Bogdanova, I. E. Modern trends in the processing of collagen-containing wastes of leather production // Leather and footwear industry – 2007. – No. 2. – P.30–31.
2. Ozgunay, H., Colak, S., Mutlu, M.M., Akyuz, F. Characterization of Leather Industry Wastes // Polish Journal of Environmental Studies. – 2007. –V. 16. – P. 867–873.
3. Mishkin, S. I., Tikhonov, N. N. Reinforced with natural fibers composite materials based on polylactic acid // Advances in chemistry and chemical technology. 2013. – Т. 27. – № 3. – P.92–96.
4. Bogdanov, N. V. Assessment of the properties of semi-finished products, auxiliary materials and processes in the fur industry. Collection of techniques. – М.: JSC "Research Institute of the Fur Industry". – 2004. – 66 p.
5. Chursin, V. I., Mallashakhbanov, Sh. A., Safronov, D. A. New composite materials from leather wastes // Leather and footwear industry. – 2005. – No. 6. – P. 45–47.
6. Ambrosio, J. D., Lucas, A. A., Otaguro, H., Costa, L. C. Preparation and characterization of poly (vinyl butyral) – leather fiber composites // Polymer Composites. – 2011. – V. 32. – P. 776–785.
7. Danilkovich, A. G., Chursin, V. I. Analytical control in the production of leather and fur. – М.: INFRA-M. – 2016. – 175 P.
8. Sivakumar, V, Swathi, T., Mohan, R., Mandal, A. Preparation and Characterization of Nano reinforced Leather Waste Fiber-epoxy Nano Composite // Journal of American Leather Chemist Association. – 2015. – V. 110. – P. 401–408.

SPISOK LITERATURY

1. Bogdanova, I. Y. Sovremennyye napravleniya pererabotki kollagensoderzhashchikh otkhodov kozhevennogo proizvodstva // *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'*. – 2007. – № 2. – S. 30–31.
2. Ozgunay, H., Colak, S., Mutlu, M.M., Akyuz, F. Characterization of Leather Industry Wastes // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2007. – V. 16. – P. 867–873.
3. Mishkin, S. I., Tikhonov, N. N. Armirovannyye natural'nymi voloknami kompozitsionnyye materialy na osnove polimolochnoy kisloty // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. – 2013. – T. 27. – № 3. – S.92–96.
4. Bogdanov, N. V. Otsenka svoystv polufabrikata, vspomogatel'nykh materia- lov i protsessov v mekhovoy promyshlennosti. Sbornik metodik. – M.: OAO "NII mekhovoy promyshlennosti". – 2004. – 66 S.
5. Chursin, V. I., Mallashakhbanov, SH. A., Safronov, D. A. Novyye kompozitsionnyye materialy iz otkhodov kozhevennogo proizvodstva // *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'*. – 2005. – № 6. – S.45–47.
6. Ambrosio J. D., Lucas A. A., Otaguro H., Costa L. C. Preparation and characterization of poly (vinyl butyral) – leather fiber composites // *Polymer Composites*. – 2011. – V. 32. – P. 776–785.
7. Danilkovich, A. G., Chursin, V. I. Analiticheskiy kontrol' v proizvodstve kozhi i mekha M. INFRA-M. – 2016. – 175 S.
8. Sivakumar, V, Swathi, T., Mohan, R., Mandal, A. Preparation and Characterization of Nano reinforced Leather Waste Fiber-epoxy Nano Composite // *Journal of American Leather Chemist Association*. – 2015. – V. 110. – P. 401–408.

Статья поступила в редакцию 05.07.2020