

УДК 685.34.08

DOI: 10.37816/eeste-2024-1-331-335

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF FIBER-FILLED POLYURETHANE COMPOSITES  
ON THE BASIS OF INDUSTRIAL WASTES**

**Анастасия Николаевна Радюк, Александр Николаевич Буркин  
Anastasia Radyuk, Alexander Burkin**

*Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»,  
Республика Беларусь, Витебск  
Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus, Vitebsk  
(e-mail: ana.r.13@mail.ru)*

*Аннотация:* Рассмотрено получение волокнисто-наполненных полиуретановых композитов, позволяющих заменить материалы типа кожволон, приведены результаты экспериментального исследования свойств полученных материалов, проанализирована их структура.

*Abstract:* The production of fiber-filled polyurethane composites, which allow to replace the materials of leatherwoolon type, is considered; the results of experimental study of the properties of the obtained materials are given, their structure is analyzed.

*Ключевые слова:* древесные волокна, наполнитель, композит, технология, свойства, структура.

*Keywords:* wood fibers, filler, composite, technology, properties, structure.

Одно из приоритетных направлений развития промышленности Республики Беларусь состоит в том, чтобы обеспечить выпуск качественной и конкурентоспособной продукции за счет снижения ресурсоемкости изделий и создания современных инновационных полимерных материалов. Снижение ресурсоемкости изделий возможно в результате рационального использования вторичных ресурсов.

В настоящее время в связи с быстрым развитием современной науки и техники необходимо применение новых полимерных материалов со специальными свойствами. В связи с этим основным вариантом решения возникающих материаловедческих проблем является разработка и получение полимерных композитов.

Согласно [1] одним из основных видов полимерных композитов являются материалы, содержащие полимер и любые твердые частицы или волокна, в том числе наночастицы. Поэтому одним из путей расширения ассортимента полимерных композиционных материалов можно рассматривать различные варианты их варианты.

Применительно к легкой промышленности и, в частности, к обувной отрасли композиции с волокнистыми наполнителями можно относить к кожеподобным материалам, наиболее известным из которых являются материалы типа кожволон, релак. Согласно [2] кожволон или кожеподобная резина представляет собой полимерную матрицу, армированную вискозными волокнами до 5 мас. % и обладает высокими показателями физико-механических свойств.

На сегодняшний день особый интерес для использования в качестве армирующих волокон, благодаря своей низкой плотности, высоким значениям удельной прочности и модуля Юнга, а также низкой стоимости, представляют волокна, получаемые из древесины [3].

Как известно на предприятиях деревообрабатывающей отрасли древесина используется не на 100 %, поэтому в ходе технологического процесса образуются отходы деревообработки разной конфигурации и размера, в том числе коротковолокнистые. Использование малоразмерных волокон (с размером частиц до 1210 мкм) в качестве наполнителя для

получения полимерных композиционных материалов позволит решить проблему их утилизации и получить материалы типа кожволон.

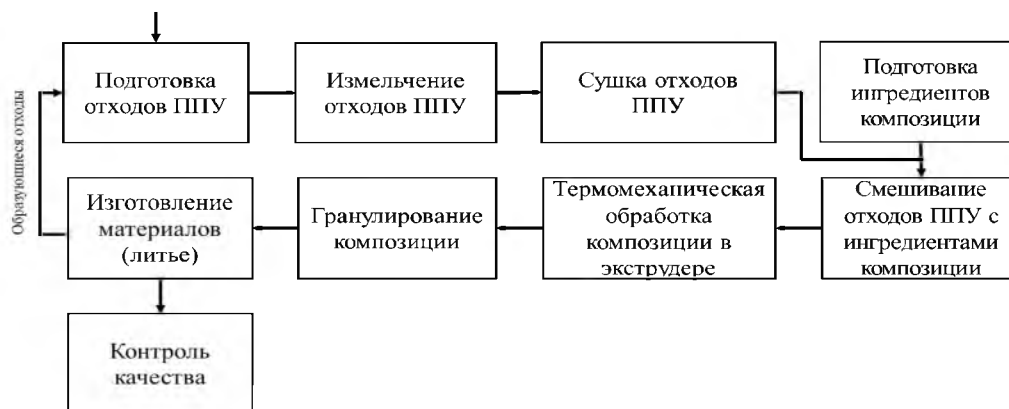
Необходимо отметить, что в Республике Беларусь отсутствуют предприятия, выпускающие материалы типа кожволон и другие полимерные материалы для низа обуви, весь объем материалов либо закупается в дружественных странах, либо изготавливается из приобретенного сырья. Научные сотрудники УО «ВГТУ» уже не одно десятилетие занимаются разработкой рецептурных составов и технологий получения материалов и подошв обуви, используя в качестве основного компонента – матрицы композиции – отходы обувных пенополиуретанов (ППУ) [4–6].

В связи со сказанным выше целью данной работы является получение материала типа кожволон, представляющего собой полиуретановую матрицу, армированную древесными волокнами до 5 мас. % и исследование его структуры и свойств.

В качестве основного компонента композитов использовали вторичное полимерное сырье – отходы пенополиуретана (ППУ) обувных предприятий г. Витебска, в качестве наполнителя – просушенное древесное волокно, полученное путем разделения измельченной и пропаренной технологической щепы на отдельные волокна. Для повышения технологичности переработки в композицию добавляли масло трансмиссионное TAD17 и стеарат кальция.

На основании данных, приведенных в [7], полиуретановую матрицу модифицировали отходами стелечного картона, взятом в минимальном количестве 3 мас. %. Это позволило предположить использовать такое же количество наполнителя, так как точного состава материала типа кожволон нет.

На основе анализа вариантов технологий производства материалов и изделий для деталей низа обуви с использованием отходов полиуретанов, основанных на многочисленных исследованиях сотрудников УО «ВГТУ» по данной проблеме, разработана технология получения материалов (пластин обуви) на полимерной матрице из полиуретана, армированной древесными волокнами (рисунок 1).



**Рисунок 1** — Технология получения материалов (пластин обуви) на полимерной матрице из полиуретана, армированной древесными волокнами

Первый этап проводится с целью сортировки отходов ППУ по внешнему виду либо разделения по группам, а также включает взвешивание отходов ППУ.

Второй этап позволяет унифицировать свойства разнообразных по форме, размерам и специфическим характеристикам отходы ППУ и осуществляется с помощью дробилки роторно-ножевого типа до размеров частиц 10–15 мм.

Далее измельченный ППУ сушили в сушильной камере или термошкафу с принудительной конвекцией воздуха при температуре 80 °С в течение 3 часов до влажности 0,2–0,3 %.

Одновременно с предыдущей операцией подготавливали ингредиенты композиции – пластификатор, стабилизатор и наполнитель, а также проводили их взвешивание согласно рецептурному составу.

Высушенные частицы отходов ППУ и ингредиенты композиции смешивали между собой в лопастной мешалке.

Полученную композицию подвергали термомеханической переработке в двухшнековом экструдере SUPLAST 25/2 мм (ООО «СуПласт», РБ) при температуре переработки 110–185 °С и скорости вращения шнека 50 об/мин с получением стренгов диаметром 3 мм.

Непосредственно перед гранулированием полуфабрикат охлаждали в ванне и измельчали до получения гранул длиной 2–4 мм.

Заключительным этапом технологического процесса использования отходов является изготовление композиционных материалов на термопластавтомате «ТП EN30» («Hengsen», Китай) при температуре 170–190 °С.

Контроль качества включал проверку материалов (пластин) по внешнему виду, а также их сортировку и упаковку.

Полученные материалы (пластины) исследовали по показателям свойств, представленным в таблице 1. Также в таблице представлены результаты проведенных испытаний.

**Таблица 1** — Физико-механические показатели свойств материалов для низа обуви

Наименование показателя, обозначение, ед. измерения	ТНПА	Применяемые средства измерения, оборудование	Физический смысл показателя	Результат	
Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	ГОСТ 267-73	Аналитические весы XS204, Mettler Toledo, США	отношение массы образца к объему вытесненной им жидкости	К, n=3	1,19
Твердость (Н), усл. ед.	ГОСТ 263-75	Твердомер ТМ-2	сопротивление образцов погружению в них индентора	К, m=3	91
Абразивный износ ( $V_i$ ), мм <sup>3</sup> /м	ГОСТ 11012-2017	Тестер абразивного износа APG-300, «Fritz Heckert», ГДР	уменьшение объема образца	К, n=3	1,167
Относительное удлинение ( $\epsilon$ ), %	ГОСТ 11262-80	Измерительный комплекс Instron 5567 программным обеспечением Merlin, «Instron», Великобритания	–	К, m = 5	263,02
Предел прочности ( $\sigma$ ), МПа					12,60
Модуль упругости (E), МПа					12,04

К – среднее арифметическое, n – количество образцов, m – количество определений

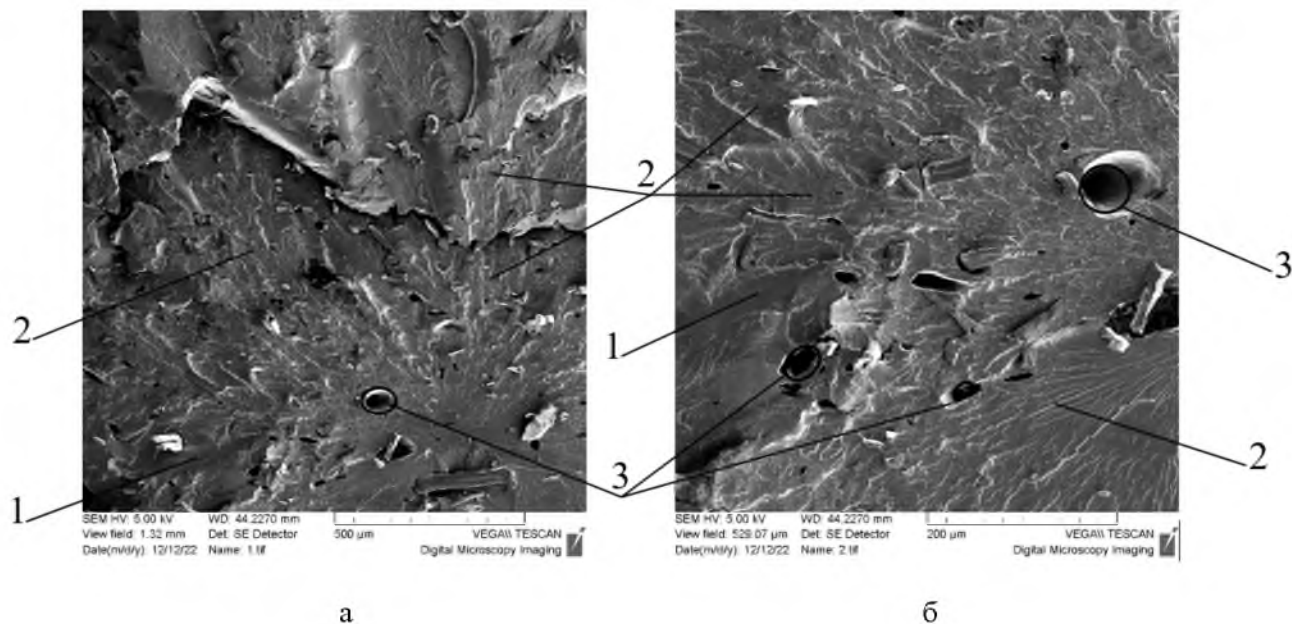
Сравнивая полученные результаты с исходным гранулятом отходов ППУ необходимо отметить, что наполнение и модификация отходов обувных ППУ позволяет незначительно увеличить упруго-прочностные характеристики, повысить изноустойчивость материалов и их твердость, при этом способствуя снижению плотности материала.

Сравнивая полученные материалы с материалами типа кожволон можно заметить, что в некоторых источниках данных отличаются требования их физико-механических свойств [8, 9]. Верхний предел плотности составляет 1,2 г/см<sup>3</sup> (для кожеподобной резины релак – 1,3 г/см<sup>3</sup>), предел прочности должен быть не менее 6,5 МПа, нижний предел относительного

удлинения при разрыве составляет 180 %, твердость по Шору А должна быть 80–95 усл. ед., модуль упругости и абразивный износ не входят в перечень регламентированных показателей. Согласно этим данным, полученные материалы соответствует требованиям верхних границ показателей и значительно превосходят нижние пороговые значения.

Результаты анализа свойств дополнены анализом структуры полученных материалов.

Структуру поверхности композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на срезах образцов на микроскопе «Vega II» («Tescan», Чехия). На рисунке 2 представлены две фотографии СЭМ-изображения волокнисто-наполненного полиуретанового композита, выбранные случайным образом.



**Рисунок 2** — СЭМ-изображения композита: а – при увеличении 500 нм, б – при увеличении 200 нм; 1 – полиуретановая матрица, 2 – древесные волокна, 3 – оставшиеся поры

СЭМ-анализ срезов исследуемых композитов показывает, что волокна распределены случайным образом в хаотическом направлении. На поверхности образцов можно заметить отдельные участки волокон, их скопление, пустоты материала и оставшиеся поры исходного ППУ. Несмотря на это установлена адгезия между волокнистым наполнителем и исходной матрицей, что говорит о возможности такого применения компонентов композиции.

В заключение статьи следует отметить, что наполнители в виде древесных волокон можно рассматривать как модифицирующие добавки к полиуретановым матрицам. Это позволяет получить материалы волокнисто-наполненной структуры, повысить показатели некоторых физико-механических характеристик и открыть путь к широкому повторному использованию (т.е. рециклингу) отходов обувных полиуретанов. Оптимальная степень наполнения может быть разной для разных видов отходов ППУ. В работе представлено наполнение вт. ППУ в количестве 3 мас. % древесного волокна практически не отличаются по комплексу физико-механических характеристик от исходного вт. ППУ.

### **Выводы**

Проведено экспериментальное исследование получения волокнисто-наполненного полиуретанового композита, исследована его структура, физико-механические и триботехнические характеристики и сделан вывод о его соответствии по структуре и свойствам материалам типа кожволон.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гольдаде В.А. [и др.] Материаловедение и технология полимерных композиционных материалов: учебное пособие. Гродно: ГрГУ, 2018. 351 с.
2. Буркин, А.Н. [и др.] Материаловедение кожевенно-обувного производства. М.: Беларус. Энцыкл. імя П.Броўю, 2011. 310 с.
3. Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications. / Ed. by J. Mussig. Chichester: Wiley, 2010.
4. Буркин А.Н. [и др.] Переработка твердых отходов обувных предприятий г. Витебска: монография. Витебск: УО «ВГТУ», 2000. 118 с.
5. Буркин А.Н. [и др.] Обувные материалы из отходов пенополиуретанов: монография. Витебск: УО «ВГТУ», 2001. 173 с.
6. Материалы для подошв обуви на основе отходов производства: монография / Под общ. ред. Буркина А.Н. Витебск: УО «ВГТУ», 2022. 319 с.
7. Композиция для деталей низа обуви : пат. ВУ 5190 / А. Н. Буркин, Г. С. Энтин, К. С. Матвеев. – Оpubл. 30.06.2003.
8. Морозова Л.П. [и др.] Справочник обувщика (Проектирование обуви, материалы). Москва.: Легпромбытиздат, 1988. 432 с.
9. Карабанов П.С., Жихарев А.П., Белгородский В.С. Полимерные материалы для деталей низа обуви. Москва.: КолосС, 2008. 167 с.