

УДК 678.073.02

## Смесевые композиции с использованием вторичного полиуретана

М. В. АЛЬХОВИК; О. М. КАСПЕРОВИЧ, канд. техн. наук;

А. Ф. ПЕТРУШЕНЯ, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

*Раскрывается проблема использования полимерных отходов, сложных в повторной переработке, которые неблагоприятно влияют на окружающую среду. Дано представление об основных методах исследования свойств получаемых композиционных материалов. Изучено влияние вторичного полимерного материала на основные физико-механические характеристики композиционного материала. Разработана рецептура смесевой композиции с использованием полимерных отходов.*

**Ключевые слова:** полиуретан, вторичный полиуретан, этиленвинилацетат, износостойкость, прочность.

Высокие темпы производства и потребления полиуретанов приводят к накоплению неизбежно образующихся производственных отходов и изделий, вышедших из эксплуатации, что влечет за собой экологические и экономические проблемы. Традиционные способы утилизации отходов — депонирование и сжигание — для полиуретанов неприемлемы. В первом случае в результате воздействия воды образуются вредные аминосодержащие продукты, во втором выделяются токсичные газы, такие, как цианистый водород, оксиды азота и т. п. В то же время невозможность природных ресурсов и их высокая стоимость диктуют настоятельную необходимость использования вторичного сырья [1].

Между тем вторичные полиуретаны при их рациональном использовании могут служить источником расширения сырьевой базы, экономии денежных и трудовых ресурсов, так как способны снизить потребность в первичных материалах. Поскольку уничтожение полиуретановых отходов приводит к безвозвратным потерям ценных сырьевых ресурсов и возникновению экологических проблем, разработка способов их переработки приобретает особую актуальность, если к тому же исследования ориентированы на рециклизацию полимера. Используемые для различных целей полиуретаны характеризуются огромным многообразием физико-химических, физико-механических, эксплуатационных свойств: от эластичных до очень жестких, от высокопрочных монолитов до хрупких "твердых пен". Поэтому в каждом конкретном случае необходим специфический подход к их переработке.

Одним из основных способов получения материалов с заданными свойствами является создание композиций на основе известных широко используемых материалов путем их модификации. При этом необходимым требованием является создание нового материала с заданным комплексом свойств. Как известно, при производстве подошвы обуви чаще всего используются полиуретаны на основе сложных полиэфиров [2], которые обладают хорошей механической прочностью и износостойкостью. В то же время им присуща высокая эластичность, необходимая для выпускаемого изделия. Поскольку указанная группа относится к термопластичным полимерам, она может быть с успехом повторно переработана при достижении совместимости компонентов композиционного материала.

Целью данной работы являются разработка рецептур полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием вторичных полимеров и исследование свойств полученных композиций.

### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовались термопластичный полиуретан (ТПУ) марки NF-950 фирмы NANTICO, который представляет собой полиуретан общего назначения на основе сложных полиэфиров, предназначенный для изготовления высококачественных подошв и комплектующих повседневной, специальной, модельной и детской обуви, и вторичный ТПУ на основе простого полиэфира. В качестве компатибилизатора использовался этиленвинилацетат (ЭВА) марки Evathene UE638-04.

Экспериментальные образцы получали на термопластавтомате (ТПА) ВΟΥ 22А при давлении 90 МПа и температуре 160—175 °С.

Физико-механические характеристики образцов определяли согласно соответствующих ГОСТ. Статистическая обработка результатов исследований осуществлялась с помощью пакета прикладных программ Microsoft Excel 2010 по стандартным методикам.

**Альховик Мария Викторовна**, магистрант кафедры ТНС и ППМ.

E-mail: mari.dragun@yandex.ru

**Касперович Ольга Михайловна**, доцент кафедры ТНС и ППМ.

E-mail: kate\_k\_1984@tut.by

**Петрушеня Александр Федорович**, старший преподаватель кафедры ТНС и ППМ.

E-mail: petraf@belstu.by

Статья поступила в редакцию 29 марта 2017 г.

© Альховик М. В., Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., 2017

**Результаты исследования и их обсуждение**

В ходе работы с представленными материалами было установлено, что при литье под давлением смеси первичного полиуретана со вторичным образуются бракованные изделия, имеющие большие внутренние пузыри. Также происходит коробление полученных образцов. В целях решения этой проблемы изменяли технологические параметры литья: температуру материального цилиндра, температуру формующего инструмента, время выдержки и скорость впрыска. Но желаемый результат не был достигнут.

Указанный вид брака может возникать вследствие повышенной влажности материала или выделения летучих продуктов при переработке. Для выяснения причин образующегося брака был проведен термogrавиметрический анализ каждого материала по отдельности. На термограммах отчетливо видно, что материалы не содержат влаги.

Таким образом, были сделаны следующие выводы:

- в смеси не достигается полного совмещения компонентов вследствие их различных молекулярной массы и вязкости, что и приводит к указанному виду брака;

- возможно, что непосредственно в процессе переработки происходит взаимодействие функциональных групп первичного полиуретана с функциональными группами вторичного полиуретана, в результате образуются газообразные продукты.

В целях увеличения совместимости полимер-полимерной системы в нее могут вводиться компатибилизаторы. Компатибилизатор — это соединение, которое помогает двум фазам несовместимых полимеров прочно связаться друг с другом.

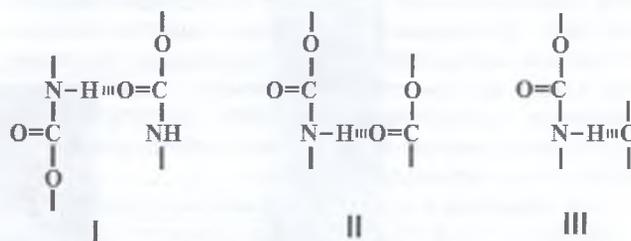
В результате синтеза полиуретанов первичные продукты присоединения изоцианатов к олигоэфирам имеют в мочевиновых, уретановых, амидных и других группах реакционно-способные атомы водорода, которые при повышенных температурах взаимодействуют с различными функциональными группами, находящимися в реакционной среде, с образованием новых групп.

Как было отмечено, полиуретаны в зависимости от химического строения исходных компонентов могут содержать различные группы. К этим группам следует отнести углеводородную (—CH<sub>2</sub>—), простую эфирную (—O—), сложноефирную (—COO—), ароматическую (—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—), амидную (—CONH—), уретановую (—OCONH—), которые отличаются степенью полярности, а следовательно, и прочностью образованных ими физических связей. Прочность этих связей определяется энергией когезии, величина которой для перечисленных групп приведена в таблице.

**Энергия когезии для различных групп**

Группа	Энергия когезии, кДж/моль
—CH <sub>2</sub> —	2,85
—O—	4,19
—COO—	12,15
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	16,34
—CONH—	35,61
—OCONH—	36,62

В полиуретанах следует выделить три основных типа Н-связей (рис. 1).



**Рис. 1. Основные типы Н-связей**

Какой из типов Н-связей реализуется в наибольшей степени зависит от химического строения цепи полиуретанов [3, 4].

Скорее всего, происходит взаимодействие атома водорода с гидроксильной группой с образованием воды. Если взаимодействующие молекулы полиуретанов получены при избытке диизоцианата, то они имеют концевые изоцианатные группы, при взаимодействии которых с водой происходят удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиновые связи, с выделением диоксида углерода, который и может быть причиной образования воздушных пузырей [5].

Также возможно, что взаимодействия воды с концевыми изоцианатными группами не происходит, а воздушные включения в изделиях образуются в результате испарения этой воды.

Для связывания воды применяются различные аминоксодержащие соединения, например:

- полиметилсилазан (торговое название МСН 7-80), который, взаимодействуя с водой, образует силоксановые связи и аммиак. Аммиак активнее воды в отношении изоцианата и, вступая с ним в реакцию, образует аминоксодержащие группы, которые, в свою очередь, реагируя с другими изоцианатными группами, образуют мочевиновую сшивку;

- 4,4'-метилен-бисортохлоранилин или бисфенол-С (торговое название МОКА);

- этиленполиамин или этилендиамин.

Так как указанные соединения представляют собой жидкие вещества, их не очень удобно применять в процессе переработки уже синтезированных полимеров. Кроме того, поскольку данные добавки вводятся в полимерные композиции в небольших количествах, не представляется возможным равномерное распределение их по всему объему смеси.

В качестве компатибилизаторов также могут использоваться полимерные соединения, обладающие активными функциональными группами, различные сополимеры, олигомеры, которые находятся в твердом агрегатном состоянии.

Для повышения совместимости компонентов ПКМ нами был выбран ЭВА, так как он обладает функциональными группами, за счет которых у него имеется повышенная адгезия ко многим полимерным материалам. При проведении испытаний мы обнаружили, что введение незначительных количеств ЭВА (от 3 до 10 мас. %) уменьшает коробление, приводит к исчез-

новению больших пузырей. При этом материал становится непрозрачным.

На основе полученных результатов было выдвинуто предположение о том, что происходит взаимодействие функциональных групп, содержащихся в первичном материале, с функциональными группами вторичного материала с выделением газообразных продуктов. Добавление ЭВА либо препятствовало протеканию реакции между ними, либо приводило к поглощению летучего компонента.

При введении вторичного полимерного материала в первичный наблюдается закономерное снижение прочностных характеристик. Введение ЭВА также приведет к увеличению эластичности композиции и снижению ее прочностных характеристик (рис. 2, 3), поэтому мы придерживались минимальной концентрации вводимого компатибилизатора, при которой композиция обладала бы достаточной прочностью для получения конечного изделия.

Максимальной твердостью обладает ПКМ, содержащий 20 мас. % вторичного полимерного материала и 5 мас. % ЭВА. По-видимому, добавление ЭВА способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия, однако введение большего количества вторичного полиуретана приводит к неравномерному его распределению, что снижает прочность и твер-

дость вследствие дефектности образующейся структуры (рис. 4).

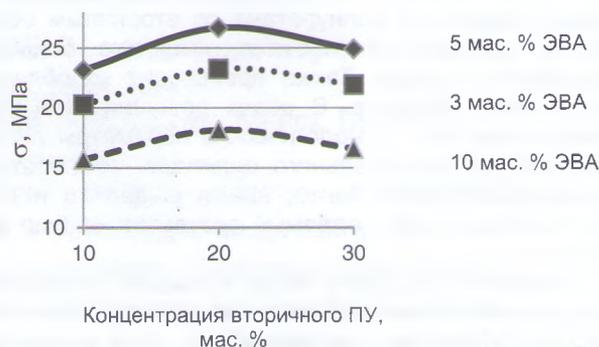


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве  $\sigma$  от содержания ЭВА и вторичного ПУ

Для определения оптимального содержания вторичного ПУ были также проведены испытания на абразивный износ, т. к. истираемость является важной характеристикой при эксплуатации подошвы.

Композиция 2 обладает наибольшей устойчивостью к абразивному износу (рис. 5) и твердостью, о чем свидетельствует диаграмма твердости.

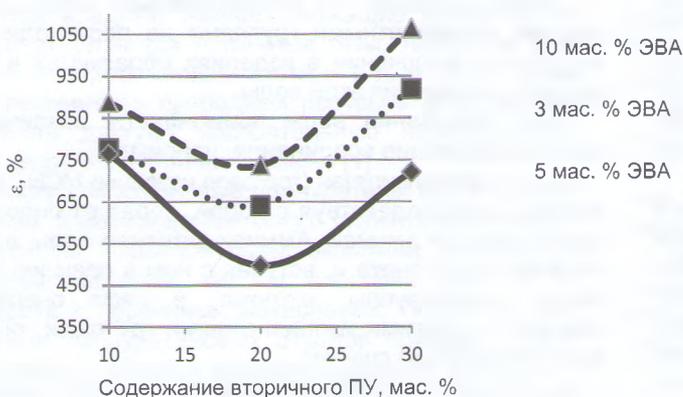


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения  $\varepsilon$  от содержания ЭВА и вторичного ПУ

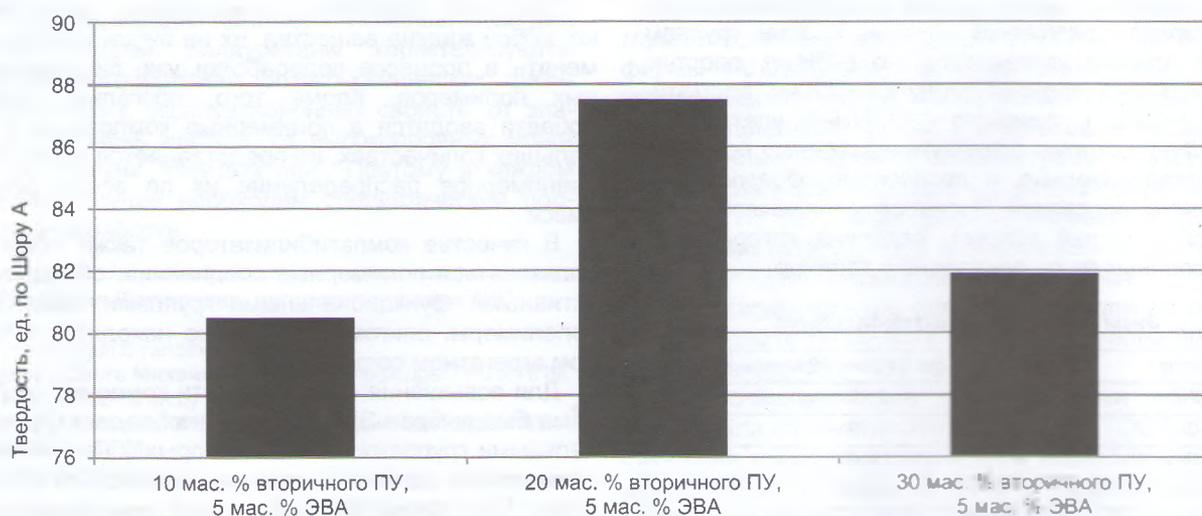


Рис. 4. Твердость ПКМ по Шору А

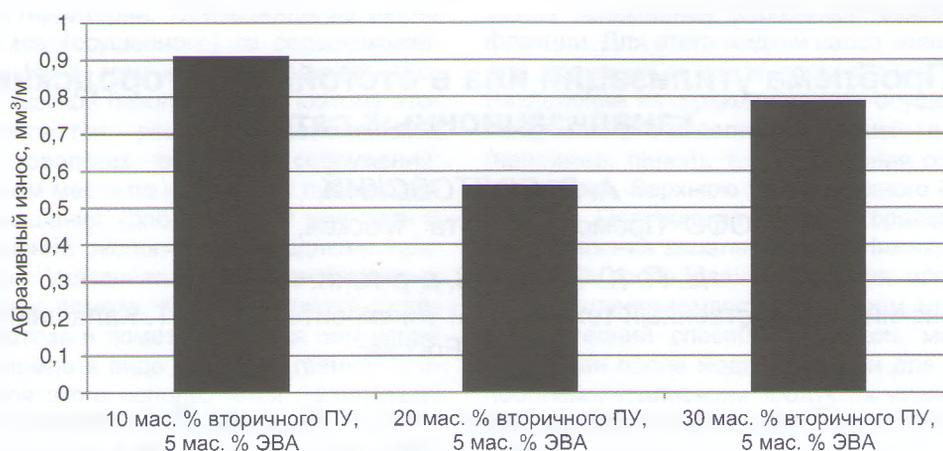


Рис. 5. Абразивный износ ПКМ

### Выводы

По результатам экспериментальных исследований было выявлено, что совместности первичного и вторичного ТПУ можно добиться введением компатибилизатора, в качестве которого можно использовать ЭВА. При этом введение до 5 мас. % компатибилизатора позволяет добавлять в композицию до 20 мас.% вторичного ПУ, получая композиционный материал с необходимым комплексом свойств для изготовления подошвы обуви, набоек и других элементов обувного производства.

Это даст возможность сократить потери от брака в обувном производстве, увеличить выпуск продукции и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов. — Минск: БГТУ, 2006.
2. Бьюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. — М.: Химия, 1982.
3. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. — Киев, 1979.
4. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеев Л. М. Структура и свойства полиуретанов. — Киев, 1970.
5. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. — Киев, 1974.

## Blend compositions using recycled of polyurethane

M. V. ALHOVIK, O. M. KASPEROVICH, A. F. PETRUSHENYA  
Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

*The article reveals the problem of use of plastic waste, which adversely affect the environment. It gives an idea of the basic methods of investigation of the properties of composite materials. Influence of a secondary polymeric material on basic physical — mechanical characteristics of a composite material has been studied. The compounding of blend compositions with use of a polymeric waste has been developed.*

**Keywords:** polyurethane, secondary polyethylene, ethylene vinyl acetate, wear resistance, strength.

Bibliography — 5 references.

Received March 29, 2017