

**Тимофеев А.А.<sup>1</sup>, Радюк А.Н.<sup>2</sup>, Шаповалов В.М.<sup>1</sup>,  
Буркин А.Н.<sup>2</sup>, Зотов С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси,

<sup>2</sup>Витебский государственный технологический университет)

## **ОТХОДЫ ПОЛИУРЕТАНОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕЦИКЛИНГА**

Проблемы, связанные с накоплением трудно утилизируемых отходов пластиков, в последнее время являются предметом изучения не только экологов, но и материаловедов. Один из важных сегментов отходов полимеров – вторичные полиуретаны (ПУ). С одной стороны, они являются дорогостоящими импортными материалами, возвращение которых в производственный цикл является желательным по экономическим соображениям. С другой стороны, ПУ в процессе первичной переработки и эксплуатации претерпевают физико-химические изменения, компенсация которых – важная материаловедческая и технологическая задача.

Цель настоящей работы – обрисовать основные проблемы и перспективы целевого рециклинга полиуретанов.

**Полиуретаны в промышленности.** Анализ тенденций развития мирового рынка полимеров показывает, что потребление ПУ будет расти на 4,8 % ежегодно и, по прогнозам, составит к 2022 году 74 млрд. долл. [1]. Структура мирового потребления ПУ по сферам применения практически не меняется: на первом месте находится мебельная промышленность – около 5,6 млн. т., далее следуют строительство (4,6 млн. т.), транспортостроение (2,8 млн. т.), 1,7 млн. т. приходится на электронику и электротехнику, 1,3 млн. т. – на обувную промышленность, остальные сферы составляют примерно 2,8 млн. т. [2]. В Республике Беларусь основными секторами применения ПУ являются строительство и дизайн (утепляющие и шумоизолирующие элементы различных строительных конструкций), легкая промышленность (бытовые товары, обивочные материалы, элементы одежды и обуви), автомобильная промышленность (обивка салонов) и другие отрасли. Однако нигде не достигается 100%-ного преобразования материальных ресурсов в необходимую продукцию. В зависимости от специфики производства, назначения конечной продукции, мощности оборудования и т.п., на предприятии обувной промышленности в год образуется от 10 до 25 тонн отходов ПУ, при том что в Республике Беларусь таких предприятий более 10.

При производстве полиуретанового низа обуви существенной проблемой является образование выпрессовок, литников и бракованных подошв. Иногда практикуется использование вторичных ПУ для малоответственных изделий. Основные осложнения:

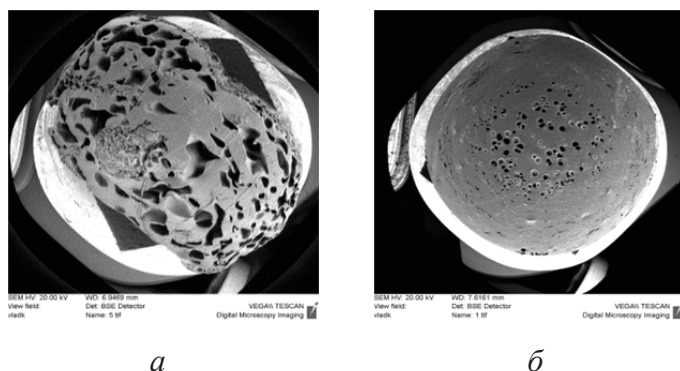
- наличие во вторичных ПУ пор, затрудняющих переработку;
- формирование в структуре вторичных ПУ продуктов термooкислительной и трибохимической деструкции, в значительной степени ухудшающих реологические свойства;
- наличие естественного предела повторной технологической переработки ПУ.

Все это диктует актуальность поиска новых рецептурно-технологических решений. Перспективным представляется введение целевых модифицирующих добавок, которые могли бы и компенсировать ухудшение свойств вторичного ПУ, и придать композициям новые характеристики, обеспечивающие возможность изготовления из них конкурентоспособных изделий.

**Пористые материалы для обуви.** Выполнена адаптация рецептур композиций на основе вторичных ПУ (отходов обувной промышленности) к получению пористых (вспененных) материалов для деталей низа обуви (облегченных подошв). Установлена необходимость грануляции для устранения остаточной нерегулярной пористости ПУ (таблица 1, рисунок 1).

**Таблица 1 – Свойства композиционных материалов**

Показатель	Значение
<sup>А</sup> Относительное удлинение при растяжении, %	256
<sup>А</sup> Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	8,3
<sup>А</sup> Модуль упругости при растяжении, МПа	21,3
Твердость по Шору А, усл.ед. (ГОСТ 263-75)	80–85
Плотность, г/см <sup>3</sup> (ГОСТ 267-73)	0,7–1,0
Толщина, мм (ГОСТ 11358-89)	6,0–6,5
<sup>Б</sup> Условная прочность, МПа	5,3–5,7
<sup>Б</sup> Относительное удлинение при разрыве, %	250–265
<sup>Б</sup> Остаточное удлинение после разрыва, %	16–20
Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup> (ГОСТ 426-77)	4,8–5,2
А – физико-механические характеристики определяли на измерительном комплексе «INSTRON 5567» по ГОСТ 11262-80, Б – упруго-прочностные характеристики – по ГОСТ 270-75	



**Рисунок 1 – Поры во вторичном ПУ (а) и в отливке из гранулята (б)**

Определены оптимальные рецептурные составы гранулированной композиции, содержащей смесь вторичных ПУ, пластификатор (масло вазелиновое в смеси со стеаратом кальция), пигмент (углерод технический) и модифицирующий компонент – концентрат вспенивающихся добавок с температурой разложения агента-порообразователя не ниже 180 °С. Полиуретановый компонент в условиях литья под давлением обеспечивает формирование эластичной полимерной матрицы, сохраняющей основные свойства исходных ПУ обувного назначения. «Носителем» вспенивающих добавок выступает расплав вторичного полиэтилена, улучшающий условия течения вязко-текучей композиции (малое содержание полиэтилена нивелирует его низкую термодинамическую совместимость с ПУ). Агенты-порообразователи равномерно распределяются в объеме композита, а в условиях литья под давлением в бункере термопласт-автомата инфильтруются в микрообъемы полимерной матрицы. Масло вазелиновое реализует функцию пластификации полимерной матрицы (т.е. участвует в регулировании течения расплава). Стеарат кальция реализует функцию твердой смазки, а также повышает устойчивость вторичных полимеров к термоокислению.

Разработанные рецептуры позволяют в некоторой степени преодолеть сложности, связанные с низким уровнем свойств вторичных ПУ, за счет обеспечения комплексного целевого действия введенных в композицию функциональных добавок. Физико-механические и эксплуатационные свойства отливок, содержащих вторично переработанный ПУ, имеют показатели выше нормируемых значений, приведенных в ГОСТ 10124-76 для материалов, применяемых в обувном производстве. Достигнута плотность пористых подошв 0,7 г/см<sup>3</sup>, снижена себестоимость деталей обуви на 10–15 %, а также показано, что значительные объемы дорогостоящего ПУ могут быть возвращены в производственный цикл [3].

**Упрочненные материалы для обуви.** Ряд изготавливаемых из ПУ элементов обуви (набойки, каблуки, «профилактика», вкладыш) должен демонстрировать прочность, твердость и износостойкость. По результатам лабораторных исследований перспективными компонентами для введения во вторичный ПУ признаны:

– волокнистые системы (полипропиленовый knob, арселон, стекловолокно, базальтовое волокно), обеспечивающие эффект армирования полимерной матрицы;

– ультрадисперсные системы с высокой поверхностной энергией частиц (кварц, аэросил, наноглины, шлифпыль), интенсифицирующие межфазные взаимодействия в микрообъемах композиции;

– химически активные олигомеры, инициирующие взаимодействие вторичного ПУ с другими полимерами, что позволит получить смесевые полимерные композиции.

**Заключение.** Проблема утилизации отходов ПУ может быть решена путем научно обоснованного целевого рециклинга, предполагающего применение технологических и модифицирующих добавок. Практическая реализация этой идеи явится вкладом как в повышение эффективности производств по получению полимерных изделий, так и в экологию и охрану окружающей среды.

#### Литература

1. Мировой рынок полиуретана составит \$74 млрд к 2022 году [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2016-02-22-mirovoy-ryinok-poliuretana-sostavit-74-mlrd-k-2022-godu/>.

Дата доступа: 21.08.2019.

2. Полиуретан – вечно молодой и востребованный в свои 80 лет / Р.Б. Палыга // Полимерные материалы, 2018, № 2 [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: <http://polymerbranch.com/366f0bc7bd1d4bf414073cabbadfdcd/284418c94849e63d5d8098a7160df6fc/magazineclause.pdf>. Дата доступа: 21.08.2019.

3. Перспективные материалы для деталей низа обуви / В.М. Шаповалов [и др.] // Тезисы докладов Международной научной конференции «Полимерные композиты и трибология» (ПОЛИКОМТРИБ-2017), Гомель (Беларусь), 27–30 июня 2017 г. – С. 106.

4. Тимофеевко, А.А. Композиционные материалы на основе отходов полиуретанов / А.А. Тимофеевко, А.Н. Радюк // Тезисы докладов Международной научной конференции «Полимерные композиты и трибология» (ПОЛИКОМТРИБ-2019), Гомель (Беларусь), 25–28 июня 2019 г. – С. 120.