

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛЯТА ВТОРИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА

MATERIALS FOR BOTTOM SHOES BASED ON SECONDARY POLYURETHANE GRANULATE

А.Н. Радюк, А.Н. Буркин
A.N. Radyuk, A.N. Burkin

Витебский государственный технологический университет, (Республика Беларусь)
Vitebsk State Technological University, (Republic of Belarus)
E-mail: ana.r.13@mail.ru, a.burkin@tut.by

Рассмотрен вариант использования отходов обувных полиуретанов. Проанализированы способы получения гранулята из отходов полиуретанов. Разработан состав для получения гранулята из отходов пенополиуретанов. Разработана принципиальная технологическая схема получения гранулята. Получены пробные отливки образцов материалов с целью подтверждения возможности изготовления из него материалов для подошв обуви. Разработана технологическая схема получения материалов для подошв обуви из гранулята отходов пенополиуретанов. Получены образцы подошв по разработанной схеме. Проведены исследования их свойств, анализ которых позволил выявить их соответствие требованиям нормативно-технической документации, и то, что их значения близки к используемым в настоящее время материалам в обувной промышленности – монолитной резине и полиуретанам.

Ключевые слова: отходы, пенополиуретан, гранулят, технология, состав, подошвы обуви, свойства

The variant of using waste of shoe polyurethanes is considered. Methods for producing granules from polyurethane waste are analyzed. A composition has been developed for obtaining granules from polyurethane foam waste. A process flow diagram for granulate production has been developed. Trial castings of samples of materials were obtained in order to confirm the possibility of manufacturing materials from it for shoe soles. A technological scheme has been developed for obtaining materials for shoe soles from polyurethane foam waste granulate. Samples of soles were obtained according to the developed scheme. Studies of their properties have been carried out. The analysis of the properties made it possible to identify their compliance with the requirements of the normative and technical documentation. The property values are close to the materials currently used in the footwear industry.

Keywords: waste, polyurethane foam, granulate, technology, composition, shoe soles, properties

Проблема переработки полимерных отходов является обязательным сопровождающим фактором развития химии высокомолекулярных соединений и промышленности пластических масс. В мире для производства пластмасс используется порядка 4% нефтепродуктов, при этом на уровень производства оказывает огромное влияние любое изменение стоимости энергоносителей на мировом рынке, что, в свою очередь, может создать для Республики Беларусь трудности в импорте полимерной продукции. Поэтому задача снижения ресурсо- и энергоемкости производств позволит существенно увеличивать жизненный цикл полимеров, многие из которых в стране не производятся.

На сегодняшний день общий объем производства различных полимерных материалов в Республике Беларусь составляет около 500 тыс. т., при этом образуется порядка 50 тыс. т. промышленных полимерных отходов, однако только не более 20% перерабатывается и применяется на предприятиях в конечные продукты [1].

В настоящее время производство любой продукции сопровождается образованием отходов, при этом одной из основных его задач является обеспечение непрерывного технологического процесса необходимыми сырьевыми ресурсами. Особенно важно это для предприятий, занимающихся производством обуви [2]. Специфика данной отрасли промышленности заключается в больших объемах перерабатываемых материалов и

полуфабрикатов с целью получения конечного товарного продукта – обуви. На сегодняшний день Республика Беларусь не располагает многими сырьевыми и материальными ресурсами для производства обуви, поэтому предприятия обувной промышленности вынуждены закупать сырье, материалы и комплектующие в странах ближнего и дальнего зарубежья, что является одной из основных статей затрат. Поэтому дефицит и высокая стоимость сырья для производства деталей обуви наряду с необходимостью постоянного обновления ассортимента изготавливаемой продукции способствуют поиску альтернативных сырьевых источников, одним из вариантов которых может быть использование отходов производства для изготовления новых материалов или так называемая переработка вторичного сырья в исходный продукт. Данное обстоятельство является одной из целей программы Постановления Совета Министров Республики Беларусь № 567 «Об утверждении Национальной стратегии по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами в Республике Беларусь на период до 2035 года» [3].

На предприятиях концерна «Беллепром» в среднем образуется 20–23 тыс. т. отходов, около 70 % из которых составляют отходы кожевенно-обувной отрасли [4]. Из них одним из самых трудно-утилизируемых отходов являются отходы пенополиуретанов (ППУ). Эти отходы запрещено вывозить на полигоны для захоронения, поэтому до сих пор не удается полностью решить проблему использования отходов ППУ, которых в год на обувных предприятиях Республики Беларусь образуется около 50 тонн.

Проведенные ранее исследования и работы касались возможности и целесообразности переработки отходов ППУ в материалы и изделия для обувной промышленности, однако их физико-механические и эксплуатационные свойства имели большой размах варьирования при одних и тех же режимах, и условиях изготовления.

В связи с вышесказанным данная работа направлена на получение более однородного по свойствам гранулята и изделий с заданным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств.

Гранулят из отходов – это сырье, которое позволяет существенно снизить себестоимость товаров без ущерба их качеству. Эксплуатационные свойства этого сырья не отличаются от характеристик первичного пластика, поэтому его можно считать универсальным. Использование такого материала позволяет не только удешевить затраты на изготовление товаров, но и решить вопрос по утилизации полимерной продукции, способной навредить экологии. Одним из вариантов для получения гранулята могут быть отходы пенополиуретанов (ППУ).

В Республике Беларусь на сегодняшний день отсутствуют нормативные документы (ГОСТы), регламентирующие свойства вторичного полимерного сырья. До 1990 г. существовал отраслевой стандарт «Сырье вторичное, полимерное», сейчас существуют различные Технические условия на вторичные гранулы из полимеров как общие – сырье полимерное вторичное или отходы полимерные, так и специализированные [5, 6]. Однако полиуретан как вторичное сырье не выделяется, это связано с тем, что данный полимер не имеет однозначного класса опасности и является токсичным полимером.

В данной работе основным компонентом является вторичное полимерное сырьё в виде отходов производства обувных предприятий г. Витебска – литники, облой, бракованные подошвы и прочее.

В настоящее время известны несколько способов производства гранулята из полиуретана – способ, предусматривающий дробление уретанового эластомера ножами, способ экструзии расплава эластомера и непрерывной резки в воде с последующим разделением гранул и воды и способ изготовления гранул из полиуретана путем совмещения реакционной композиции с инертной по отношению к композиции жидкостью. Остальные способы касаются производства гранулята из термопластичного полиуретана путем экструдирования расплава полиуретана. Основываясь на операциях способов производства гранулята из полиуретана и термопластичного полиуретана, была разработана принципиальная технологическая схема получения гранулята, которая включает

нижеследующие стадии: измельчение отходов пенополиуретанов (ППУ), сушку, гранулирование, контроль качества и упаковку [7]. Первые 3 стадии относят к основным операциям технологического процесса, их основные аспекты отражены на рисунке 1.

С целью повышения технологичности переработки материала применяли технический вазелин, благодаря которому обеспечивается функция пластификации полимерной матрицы с целью регулирования течения расплава, а также смазывание компонентов композита с целью облегчения их взаимного агломерирования.



Рис. 1. Технологическая схема основных операций получения гранулята

По представленной технологии на рисунке 1 получали гранулят из отходов обувного ППУ. Далее из гранулята изготавливали пробные отливки образцов материалов (при температурах 160–190 °C) с целью подтверждения возможности изготовления из него материалов для подошв обуви. Исследование физико-механических характеристик при растяжении литых образцов на основе полученного гранулята проводили по ГОСТ 11262-80 [8]. Средние значения свойств образцов из гранулята составляют: ϵ – 260 %, σ – 8 МПа, E – 20 МПа.

На основе имеющихся способов переработки отходов обувных полимерных материалов и применяемого для этого оборудования была разработана технологическая схема получения подошв обуви из гранулята отходов ППУ, которая представлена на рисунке 2 и включает в себя следующие этапы: подготовку ингредиентов, смешивание, гранулирование и литье.

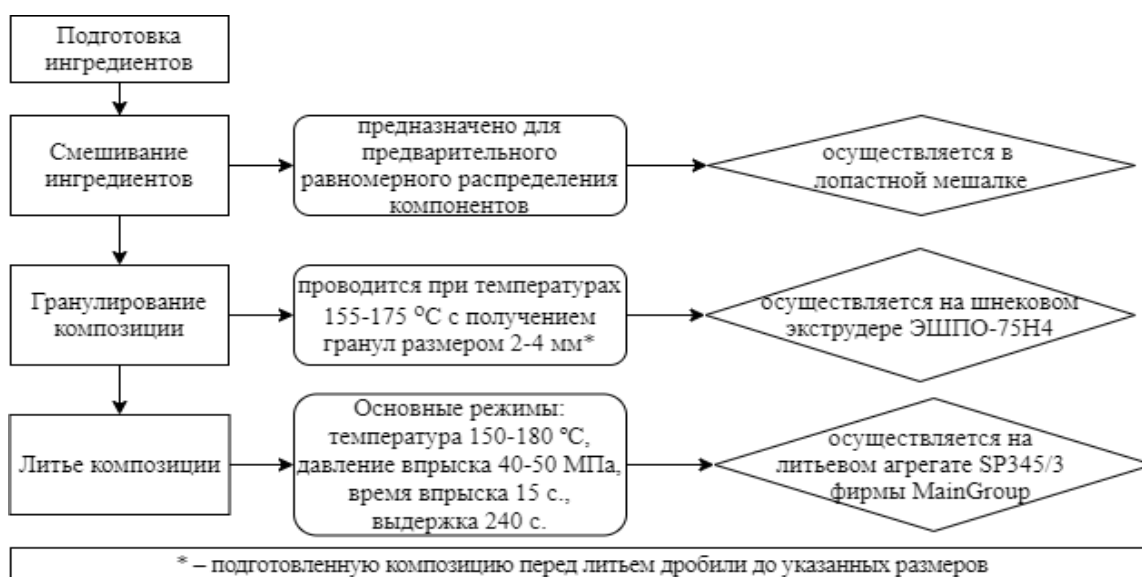


Рис. 2. Технологическая схема получения подошв обуви из гранулята отходов ППУ

Подготовка ингредиентов включает в себя подготовку гранулята (перед использованием подвергают сушке), пластификатора и стабилизатора, а также взвешивание ингредиентов согласно рецептурному составу.

Далее измельченные отходы смешивают в лопастной мешалке с другими ингредиентами. Рецептурный состав композиции включал несколько вариантов:

- гранулят на основе отходов ППУ (100 мас.ч.) + масло индустриальное (пластификатор композиции) 1 мас.ч. + стеарат кальция (стабилизатор композиции) 1 мас.ч.;
- гранулят на основе отходов ППУ (50 мас.ч.) + первичный ППУ (50 мас.ч.) + масло индустриальное (пластификатор композиции) 1 мас.ч. + стеарат кальция (стабилизатор композиции) 1 мас.ч.

Гранулированию подвергали высушенный дробленый материал с размером частиц менее 15 мм в любом направлении, при отсутствии видимых следов загрязнений, без инородных включений. Переработку полимерного термопластичного материала осуществляли с помощью шнекового экструдера ЭШПО-75Н4 с 4 зонами терморегуляции, механическим приводом с мощностью 5,0 кВт. Гранулирование по данной технологии для получения подошв осуществляется при температурах от 155°C до 175°C.

Непосредственно перед литьем полуфабрикат дробили до размеров гранул 2-4 мм. Высушенные гранулы упаковали в герметичную приемную тару.

Заключительным этапом технологического процесса использования отходов является переработка гранулята в изделия. Для литья изделий использовали трехпозиционный статический литьевой агрегат SP 345-3 фирмы Main Group, подошвы получали при следующих режимах: температура 150-180 °С, давление впрыска 40-50 МПа; время впрыска 15 с.; выдержка 240 с.

В результате проведенной апробации были получены образцы подошв и проведены испытания по определению их физико-механических и эксплуатационных свойств. Для этого были определены твердость (ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А»), плотность (ГОСТ 267-73 «Резина. Методы определения плотности»), условная прочность и удлинение (ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении»), сопротивление истиранию (ГОСТ 426-77 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении»), сопротивление многократному изгибу (ГОСТ ISO 17707-2015 «Обувь. Методы испытаний подошв. Сопротивление многократному изгибу»). Объем выборки составлял не менее 5 образцов.

Таблица 1

Физико-механические и эксплуатационные свойства подошв обуви

Показатель	Подошва			Полиуретановые подошвы из первичного сырья	Монолитные резины
	Гранулят на основе отходов ППУ	Гранулят на основе отходов ППУ + первичный ППУ			
ρ , г/см ³	≈1,10	≈1,05		0,8–1,0	не >1,3
H, усл. ед.	45–50	55–60		40–60	75,0–85,0
f_p , МПа	3,7–4,5	4,1–5,0		>3,0	не <2,5
ε_p , %	160–200	180–220		>200	не <160
Θ , %	9	12		не >15	не >20
β , Дж/мм ³	3,0–3,6	4,0–4,8		не <3,0	не <2,5
N, тыс. циклов	>30	>30		>30	не <30

ρ – плотность, H – твердость, f_p – условная прочность при разрыве, ε_p – относительное удлинение при разрыве, Θ – остаточное удлинение после разрыва, β – сопротивление истиранию, N – сопротивление многократному изгибу

Из данных таблицы 1 видно, что физико-механические и эксплуатационные свойства подошв с использованием отходов ППУ имеют достаточно близкие значения к материалам, применяемым в обувном производстве, а именно к монолитной резине и первичному полиуретану. Поэтому полученные материалы могут быть использованы для изготовления материалов и деталей для низа обуви, а именно для производства подошв, каблуков и набоек для мужской и женской повседневной обуви весенне-осеннего периода носки.

Научная значимость работы заключается в разработке новых материалов и деталей для низа обуви с использованием отходов производства, а также в возможности прогнозирования их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Практическая значимость исследования заключается в:

- получении стабильного по свойствам гранулята и изделий с заданным комплексом свойств;
- снижении себестоимости обуви (социальный эффект);
- снижении количества ввозимого из-за рубежа полиуретана (импортозамещение);
- частичной утилизации отходов полиуретанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшебельская, Л. Ю. Инновационный потенциал производства изделий из полимерных материалов / Л. Ю. Пшебельская // Управление в социальных и экономических системах : материалы XXI международной научно-практической конференции, г. Минск, 15 мая 2012 г. / Минский ин-т управления ; редкол.: Н.В. Суша [и др.]. – Минск, 2012. [Электрон. ресурс] – Режим доступа: <http://elibrary.miu.by/conferences/item.uses/issue.xxi/article.21.html>. – Дата доступа: 02.02.2020.
2. Обувные материалы из отходов пенополиуретанов / А. Н. Буркин [и др.]; – Витебск: УО "ВГТУ", 2001. – 173 с.
3. Национальная стратегия по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами в Республике Беларусь на период до 2035 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.government.by/upload/docs/filea1a9a20a06fc7fe5.PDF>. – Дата доступа: 20.02.2020.
4. Концерн «Беллепром» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bellegprom.by/>. – Дата доступа: 21.10.2017.
5. Перечень нормативно-технических документов на отходы [электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=329> – дата доступа 20.02.2020.
6. Нормативные документы [электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://vtoroperator.by/content/normativnye-dokumenty> – дата доступа 20.02.2020.
7. Радюк А.Н. Получение гранулята из отходов пенополиуретанов / А.Н. Радюк, М.А. Козлова, А.Н. Буркин // Якість та товарознавча характеристика товарів різного функціонального призначення»: матеріали Всеукр. наук.-практ. Інтернетконф. студентів і молодих учених, 26-27 травня 2020 р., м. Херсон / Під ред. Л.А. Чурсіної. – Херсон: Видавництво ФОП Вишемирський В.С., 2020. – С. 49–52.
8. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Введ. 01.12.1980. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 16 с.