

## Разработка композиционного материала на основе хромосодержащих отходов и полиуретанового связующего

### Development of composite materials based on chrome-containing waste and polyurethane binder

*В.И. ЧУРСИН, К.А. ГРОМОВА*

*V. I. CHURSIN, K.A. GROMOVA*

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.), Москва, Россия  
Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art.), Moscow, Russia  
mars8848@rambler.ru

Представлены результаты исследования влияния вида и расхода связующего и пластификаторов на физико-химические характеристики композиционных материалов, полученных с использованием хромосодержащих волокнистых отходов кожевенного производства. 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, хромосодержащие отходы, композиты, переработка, водовымываемые, связующее, пластификатор, плотность

The results of a study of the effect of the type and consumption of binder and plasticizers on the physicochemical characteristics of composite materials obtained using chromium-containing fibrous wastes from leather production are presented. The absence of chromium compounds in water extracts of composites has been established, which confirms the environmental safety of new composite materials.

*Keywords:* leather industry, chrome-containing waste, composites, recycling, water treatment, binder, plasticizer, density

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-39-41

#### *Введение*

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 недубленные, дубленные, окрашенные и отходы готовой кожи [1]. К первым можно отнести сырьевую обрезь, мездру, гольевую обрезь, некачественный спилок. К дубленным отходам относятся 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 недубленных отходов составляет 250 кг, а дубленных – 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 хромосодержащих отходов при изготовлении композиционных материалов [3, 5]. Композиционные материалы – это материалы, состоящие из двух или нескольких компонентов, отличающихся по своей природе или химическому составу, оп-

тимальное 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, экологические аспекты использования композиционных материалов [6, 7].

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 не востребованы, 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.

Объекты и методы исследования

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 ализариновое масло, Олеокс-7, катамин АБ, глицерин.

Физико-механические свойства композиционных материалов исследовали стандартными методами, принятыми при оценке качества материалов для верха и низа обуви [8]. Дополнительно исследовали влияние состава компонентов на намокаемость, значение pH водной вытяжки и присутствие в композите соединений хрома (6+) [8, 9].

Экспериментальная часть

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

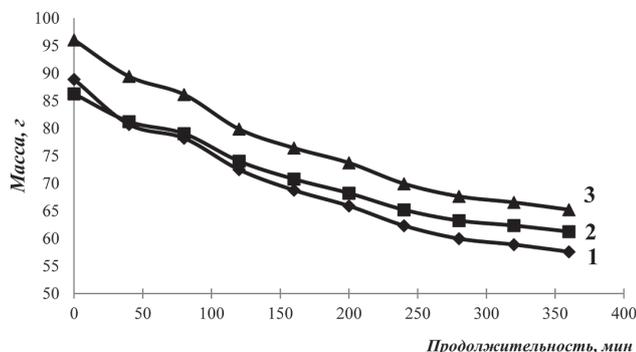


Рис. 1. Влияние расхода связующего АДВ-65 на кинетику сушки: 1 – 30 г АДВ-65; 2 – 35 г АДВ-65; 3 – 40 г АДВ-65.

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

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/см³	0,525	0,543	0,431
Намокаемость, %, за 6 часов	52,52	45,58	53,17
Водовываемые в-ва, %	1,29	0,10	0,84

Анализируя данные, представленные в табл. 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 водовываемых, 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, оптимальной по составу следует признать композицию с массовой долей связующего 35%.

На следующем этапе работы исследовали влияние вида и расхода пластификаторов на свойства композитов. 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.

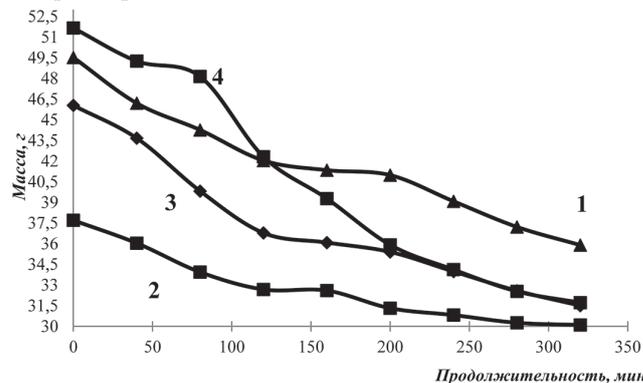


Рис. 2. Влияние типа пластификатора на кинетику сушки: 1 – катамин АБ; 2 – глицерин; 3 – ализариновое масло; 4 – Олеокс-7.

Из рис. 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.

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/см³	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

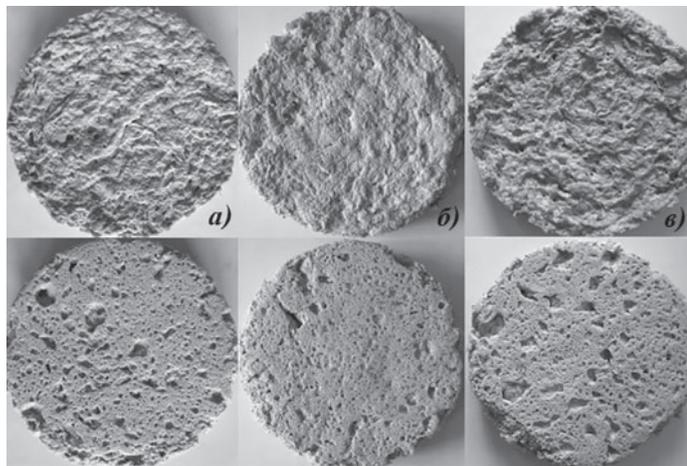
Таблица 3. Влияние массовой доли пластификаторов (%) на свойства композитов.

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/см³	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

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 (табл. 3). Сопоставление результатов экспериментов, приведенных в табл. 3, позволяет сделать следующие выводы.

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



**Рис. 3.** Образцы композитов, полученных при высушивании при температуре 60°C и массовой доле Олеокса, %: а) 2,5; б) 5; в) 7,5 (верхний ряд – вид с лицевой стороны, нижний – со стороны подложки).

Как следует из рис. 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.

#### Выводы

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 ос-

воить 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 обувных материалов.

#### Литература

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., Маллашаханов 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. Разиньков Е.М., Королева К.А. Проблема использования композиционных материалов на карбамидоформальдегидных олигомерах в жилых помещениях. Пластические массы. 2020, №5–6, с. 60–64. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-60-64>.
8. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха М. ИНФРА-М. 2016. 175 с.
9. 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.