

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи

Медведев Георгий Викторович

Полиуретановые материалы для спортивных покрытий с улучшенными
динамическими и низкотемпературными свойствами на основе олигодиендиолов
и простых олигоэфирполиолов

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент
Ваниев Марат Абдурахманович

Волгоград – 2017

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение	5
Глава 1 Современное состояние исследований в области создания полиуретановых синтетических спортивных покрытий с регулируемыми амортизационными свойствами и улучшенной морозостойкостью (литературный обзор).....	11
1.1 Классификация спортивных покрытий	12
1.1.1 Виды синтетических спортивных покрытий.....	12
1.1.2 Синтетические спортивные покрытия рулонного типа	15
1.1.3 Синтетические покрытия, изготавливаемые непосредственно на спортивном объекте.....	17
1.2 Особенности формирования структуры эластичных полиуретанов в зависимости от природы компонентов и закономерностей химических превращений.....	21
1.3 Основные критерии оценки динамических свойств эластомерных покрытий спортивного назначения.....	26
1.4 Постановка задачи по материалам литературного обзора.....	43
Глава 2 Объекты и методы исследований	45
2.1 Объекты исследований.....	45
2.2 Методы исследований	49
Глава 3 Исследование влияния рецептурных факторов на температуру стеклования и динамические свойства эластичных полидиенуретанов	54
3.1 Особенности вязкоупругих свойств и специфика стеклования полиуретанов, полученных на основе гидроксилсодержащего сополимера бутадиена и изопрена ПДИ-1К.....	54
3.2 Исследование влияния соотношения реагирующих групп, количества АРЦ и содержания олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре на температуру стеклования, показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» отвержденных ЭПДУ	64

3.3 Изучение особенностей низкотемпературных и динамических свойств полиуретановых материалов на основе гомоолигомера бутадиена (Poly BD R45 HTLO).....	79
Глава 4 Исследование полиуретановых материалов на основе олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов.....	89
4.1 Изучение совместимости олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов... 89	
4.1.1 Оценка совместимости по методу Смолла.....	90
4.1.2 Расчет совместимости олигодиендиолов и лапролов по А.А. Аскадскому.....	94
4.1.3 Оценка совместимости олигодиендиолов и олигоэфирполиолов методом Добри и Бойер-Ковеноки	97
4.2 Исследование свойств полиуретановых эластомеров на основе олигодиендиолов и их смесей с олигоэфирполиолами.....	100
4.3 Особенности влияния типа и количества олигоэфирполиола на структуру и свойства наполненных и пластифицированных полиуретановых материалов	108
4.4 Исследование параметров вулканизационной сетки полиуретановых материалов, полученных отверждением смесей олигобутадиендиол-2 и олигоэфирполиол при различном соотношении NCO/ОН	116
Глава 5 Особенности термомеханического поведения и температура стеклования эластичных полиуретанов, полученных отверждением смеси ОДД и ОЭП.....	122
Глава 6 Направления практического использования разработанных ЭПУ на основе олигодиендиолов и их смесей с олигоэфирполиолами.....	129
Заключение	136
Список литературы.....	138
Приложения.....	161

Список сокращений и условных обозначений

ЭПУ – эластичный полиуретан

ЭПДУ – эластичный полидиенуретан

ОДД – олигодиендиол

ОЭП – олигоэфирполиол

ГС – показатель «гашение силы»

ВД – показатель «вертикальная деформация»

IAAF – Международная ассоциация легкоатлетических федераций

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДМА – динамический механический анализ

ТМА – термомеханический анализ

$T_{ст}$ – температура стеклования

E' – динамический модуль упругости

$\text{tg } \delta$ – тангенс угла механических потерь

ММ – молекулярная масса

АРЦ – агент разветвления цепи

ПИЦ – полиизоцианатный отвердитель

2,4- и 2,6-ТДИ – *n*- и *o*-изомеры толуиленизоцианата

Олигодиендиол – сополимер бутадиена и изопрена марки ПДИ-1К

Олигобутадиендиол-1 – гомополимер бутадиена марки Krasol LBH 3000V

Олигобутадиендиол-2 – гомополимер бутадиена марки Poly BD R – 45 HTLO

Введение

Создание нехрупких при низких температурах полиуретановых материалов, перерабатываемых по энергосберегающей свободно-литьевой технологии, относится к числу актуальных направлений современной химии и технологии высокомолекулярных соединений. Помимо сохранения эластичности при низких температурах (до минус 60 °С), такие материалы должны обладать достаточно высоким модулем упругости до температуры плюс 60 °С и выше. Совокупность обозначенных качеств важна с точки зрения эксплуатационных показателей при практическом применении эластичных полиуретанов (ЭПУ), например, в качестве синтетических спортивных покрытий.

Проведенный анализ литературных источников показал, что особенности вязкоупругих свойств ЭПУ (прежде всего в низкотемпературной области) во взаимосвязи со структурой и спортивно-техническими характеристиками практически не исследованы. Отсутствие данных, демонстрирующих специфику динамического и термомеханического поведения ЭПУ в расширенном температурном интервале, предопределило необходимость проведения исследований, направленных на выявление наиболее информативных показателей механических свойств полимеров - тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и динамический модуль упругости (E'). При этом, нами учитывалось, что уровень этих показателей может значительно изменяться в зависимости от природы используемого полиола, типа и количества изоцианатного отвердителя, а также агентов удлинения и разветвления цепей, что связано со свойственным химии полиуретанов многообразием химических превращений (образование уретановых, мочевиновых, аллофанатных и др. связей). Кроме того, при постановке задачи принимались во внимание возможные различия, обусловленные параметрами сформировавшейся после отверждения структуры, имея ввиду соотношение гибких и жестких блоков, степень сшивания, величины молекулярных масс отрезков цепи в виде M_c и т.п.).

Таким образом, тематика, направленная на нахождение значений динамических механических модулей и выявление совокупности имеющих место релаксационных процессов в широком интервале температур, **актуальна** в связи с необходимостью пополнения банка данных о динамических характеристиках полиуретановых покрытий во взаимосвязи с требованиями, в частности, Международной ассоциации легкоатлетических федераций (IAAF) на соответствие европейским стандартам (EN 1969, EN 12230, EN 14808, EN 14809, EN 13036-4) по показателям «гашение силы» (ГС), «вертикальная деформация» (ВД) и другим.

Исследования проводились в соответствии с тематикой проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6 "Физико-химические основы создания атмосферостойких резин, эластичных покрытий и пластиков с улучшенными низкотемпературными, противопожарными свойствами и топливостойкостью для применения в строительстве, нефтегазодобыче, специальном машино- и судостроении" и в рамках выполнения гранта РФФИ «Физико-химические основы создания композиций на основе реакционноспособных олигомеров для формирования покрытий с направленно регулируемым комплексом свойств» (код проекта 15-03-00437).

Цель работы состоит в создании на основе олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов полиуретановых материалов для спортивных покрытий с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить влияние рецептурных факторов на температуру стеклования, динамические и амортизационные свойства эластичных полидиенуретанов;
- исследовать совместимость олигодиендиолов (ОДД) с простыми олигоэфирполиолами (ОЭП) и провести комплексную оценку свойств ЭПУ, полученных на основе таких комбинаций в зависимости от соотношения реагирующих групп, типа и количества агента разветвления цепи;

– методами ДМА и ТМА исследовать динамические и низкотемпературные свойства полиуретановых материалов на основе смесей олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов.

Научная новизна. На основании впервые полученных данных температурных зависимостей фактора потерь, динамического модуля упругости и термомеханических свойств обоснованы подходы к созданию ЭПУ с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами, которые предусматривают использование в основе композиций олигодиендиола, а также их смеси с олигоэфирполиолами при определенных соотношениях изоцианатных и гидроксильных (или суммы гидроксильных и аминных) реагирующих групп.

Впервые изучено влияние количества ОДД и соотношения NCO/ОН на показатели ГС и ВД, нормируемые IAAF для спортивных покрытий. Установлено, что дозировка олигодиендиола в рецептуре, гарантирующая достижение необходимого минимального значения и допустимого интервала этих показателей (не менее 35 % и в пределах 0,6 – 2,5 мм, соответственно) при определенной степени наполнения, содержании пластификатора, количестве АРЦ (глицерина) и при условии эквимольного соотношения NCO / ОН, должна составлять не менее 37 масс. %.

Впервые предложены комбинации ОДД и ОЭП, базирующиеся на применении гомоолигомера бутадиена с молекулярной массой ~3000 и содержанием гидроксильных групп 1,4 % в смеси с продуктами полимеризации оксида пропилена (лапролами) различной молекулярной массы и функциональности. По результатам изучения совместимости полиольных компонентов, параметров вулканизационной сетки, термомеханических, упруго-прочностных и динамических свойств отвержденных материалов выявлены предпочтительные соотношения и рецептурные условия получения на основе таких комбинаций эластичных полиуретанов, характеризующихся температурой стеклования до $-61,4$ °С, что подтверждает целесообразность их использования в качестве покрытий, в том числе – в морозостойком исполнении.

Теоретическая значимость. Развита представления химии полиуретанов о влиянии полиольных компонентов олигодиеновой и олигоэфирной природы в условиях варьирования соотношения реагирующих между собой изоцианатных, гидроксильных и аминных групп на структуру и свойства синтезируемых ЭПУ.

Практическая значимость. Улучшенные динамические свойства и соответствие разработанных ЭПУ, в частности, по показателям ГС и ВД требованиям IAAF, предопределили возможность применения материала при устройстве легкоатлетических дорожек и секторов на стадионе г. Кисловодск, «Нижняя база» (акт от ФГБУ «Юг-Спорт»). Композиция в морозостойком исполнении использована при монтаже синтетических покрытий на спортивных объектах в г. Колпашево Томской области и на стадионе Сибирского федерального университета в г. Красноярске, который строится в рамках подготовки к Зимней Универсиаде 2019 года.

Методология и методы. Проведенные исследования базировались на эмпирических методах (операции и действия), включающих изучение литературы, экспертную оценку уровня техники по тематике работы, преобразование известных объектов путем проведения опытных работ и экспериментов.

Для исследования изучаемых объектов в работе были применены динамический механический анализ, термомеханический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, а также комплекс методов по определению спортивно-технических показателей, твердости, физико-механических свойств материалов, их стойкости к термоокислительному и гидролитическому старению.

Положения, выносимые на защиту. В рамках решения актуальной проблемы создания эластичных полиуретановых материалов для спортивных покрытий с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами автор выносит на защиту:

– теоретическое и экспериментальное обоснование эффективности использования олигодиендиолов в основе уретанообразующих композиций для

создания ЭПУ, которые отличаются улучшенными динамическими свойствами и сохранением эластичности в низкотемпературной области;

– теоретическое и экспериментальное обоснование целесообразности применения комбинаций олигодиендиола и простых олигоэфирполиолов, что выражается в возможности создания на их основе ЭПУ, обладающими низкими значениями температуры стеклования наряду с другими эксплуатационными свойствами;

– результаты исследований по разработке рецептур композиций для создания материалов, отвечающих нормативным требованиям IAAF по амортизационным и деформационным характеристикам.

Достоверность результатов обусловлена применением современных методов исследования и подтверждена результатами независимого тестирования разработанных материалов в сертифицированных лабораториях.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке задачи, проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных экспериментальных данных, подготовке публикаций, внедрении результатов исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: ежегодных внутривузовских конференциях ВолгГТУ в 2014 – 2017 годах; Восьмой Санкт-Петербургской конференции молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2012 г.); V международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2015» (г. Волгоград, 2015 г.); VI всероссийской конференции (с международным участием) «Каучук и Резина – 2016: традиции и новации» (г. Москва, 2016 г.); XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (г. Черноголовка, 16-21 октября 2017 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 4 статьи из рецензируемых журналов, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России для опубликования основных научных результатов, 1 патент РФ, 4 статьи в зарубежных сборниках и журналах, 1 статья в сборнике материалов конференций и 4 тезисов докладов. По базе данных РИНЦ автор имеет 6 публикаций и 4

цитирования, индекс Хирша 1. В наукометрической базе Web of Science зарегистрирована 1 публикация.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 171 странице, содержит 48 рисунков и 24 таблицы, включает введение, 6 глав, заключение, список литературы из 182 источников, 5 приложений.

Благодарности. Соискатель выражает глубокую благодарность академику РАН И.А. Новакову за всемерную поддержку при выполнении работы. Диссертант признателен всем соавторам публикаций, благодарит к.т.н., доцента Вас.П. Медведева и магистранта А.Ю. Баркаускайте за помощь при изучении смесевых образцов. Отдельная благодарность к. х. н., доценту Р. В. Брунилину, ст. преподавателю Д.О. Гусеву и к.т.н., доценту Н.В. Сидоренко за содействие в проведении исследований методами ТМА, ДМА и ДСК.

Глава 1 Современное состояние исследований в области создания полиуретановых синтетических спортивных покрытий с регулируемыми амортизационными свойствами и улучшенной морозостойкостью (литературный обзор)

В соответствии с международными стандартами плоскостные спортивные сооружения, в частности, легкоатлетические беговые дорожки и сектора, игровые площадки должны быть оснащены синтетическими покрытиями, что имеет ключевое значение для развития спорта высших достижений. Требования Международной федерации легкой атлетики (IAAF) и других видов спорта жестко регламентируют характеристики полимерного покрытия на соответствие европейским стандартам [1]. К основным регламентируемым показателям относятся: упругость в сочетании с эластичностью (вертикальная деформация), амортизация удара (гашение силы), трибологические свойства и другие характеристики [2 - 6].

До настоящего времени в практике проектирования рецептур покрытий доминировали требования доступности и экологичности исходных материалов. Рецептура существующих эластомерных материалов для покрытий зачастую разрабатывалась без учета специфики последующей эксплуатации, особенностей и динамики функционирования опорно-двигательного аппарата человека на эластичном покрытии. В связи с этим, в процессе эксплуатации эластомерных покрытий нередко возникают непредвиденные побочные явления, отрицательно сказывающиеся на состоянии спортсменов, и даже появлении травм суставов, мышц, сухожилий.

Имеющиеся сведения о методах формирования отечественных синтетических спортивных покрытий недостаточны для решения конкретных задач по созданию высокоэффективных и травмобезопасных покрытий, отвечающих заданным упруго-релаксационным свойствам. Учитывая, что структура материалов существенным образом различается в зависимости от химической природы компонентов, ниже рассмотрены основные аспекты,

касающиеся проблематики составления рецептур полиуретановых композиций для синтетических спортивных покрытий, обладающих заданным комплексом динамических свойств.

1.1 Классификация спортивных покрытий

Известны три основных типа покрытий, которые применяли для проведения официальных мероприятий по легкой атлетике [7]. До начала 1960 годов абсолютное большинство соревнований высокого уровня проводились на стадионах, оснащенных несвязанными минеральными покрытиями (теннисит, гаревые и грунтовые беговые дорожки). В тоже время во многих частях мира национальные соревнования проводились на естественных травяных беговых дорожках.

Синтетические системы были разработаны не только для минимизации технического обслуживания, но и для предоставления комплекса необходимых динамических характеристик покрытий по сравнению с ранее эксплуатируемыми материалами упомянутыми выше. На сегодняшний день синтетические покрытия практически вытеснили два других типа покрытий на всех крупных соревнованиях, проводимых под эгидой федераций легкой атлетки различного уровня. В этой связи, информация о несвязанных минеральных и естественных травяных покрытиях в данном обзоре не приводится. При построении структуры литературного обзора акцент делается на синтетических покрытиях.

1.1.1 Виды синтетических спортивных покрытий

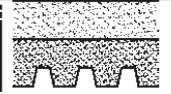
Современные синтетические покрытия для легкоатлетических беговых дорожек представляют собой высокоэффективные системы, разработанные для обеспечения их долговечности и оптимальной комбинации динамических свойств для спортсменов. Очевидно, что требования к покрытию у спортсменов, занимающихся различными дисциплинами легкой атлетки, будут разными. Так,

например, виды нагрузок у спортсменов-спринтеров отличаются от таковых у бегунов на длинные дистанции или прыгунов. Существуют технологии, позволяющие изменить динамические характеристики покрытий с целью их адаптации к тем или иным спортивным дисциплинам. Очевидно, что при проведении крупных легкоатлетических соревнований, включающих множество дисциплин, такая "настройка" свойств дорожки в пользу какой-либо группы спортсменов является не приемлемой [8]. По этой причине, синтетические покрытия должны обеспечивать "баланс" динамических свойств, который представляет собой компромисс между потребностями различных спортсменов, использующих сооружение.

Технические требования к синтетическим покрытиям, предусмотренные Международной и Всероссийской федерациями легкой атлетики, основаны на потребностях всех спортсменов и создают условия для демонстрации высоких спортивных результатов и обеспечения условия травмобезопасности. На стадионах, предназначенных для проведения крупных международных соревнований, покрытие тренировочных беговых дорожек должно иметь такие же динамические характеристики, как и покрытие соревновательной арены. Вместе с тем, покрытия с достаточно широким диапазоном упруго-релаксационных свойств с успехом можно использовать и в тренировочном процессе.

Действующий стандарт IAAF выделяет, главным образом, две разновидности синтетических покрытий - водопроницаемые и водонепроницаемые, а также целый ряд различных видов синтетических покрытий (табл. 1.1), предназначенных для легкой атлетики [1, 8, 9].

Таблица 1.1 – Основные типы покрытий и сферы их применения

	Водопроницаемые покрытия			Водонепроницаемые покрытия			
	1	2	3	4	5	6	7
Схема конструкции покрытия							
Обозначение	Спрей системы	Пористые покрытия, два слоя	Пористые покрытия, один слой	Сэндвич системы	Монолитные покрытия типа FullPUR	Монолитные покрытия - полуфабрикаты	Рулонные покрытия - полуфабрикаты
Текстура	Зернистая	Плоская	Плоская	Утопленные гранулы			Тисненая
Поверхностный слой	Напыляемый, полиуретановое однокомпонентное связующее с гранулами из EPDM-эластомера	Пористый, эластомерные гранулы с ПУ связующим наливное или в виде готовых рулонов	Пористый, эластомерные гранулы с ПУ связующим наливное или в виде готовых рулонов	Монолитный, полиуретановая композиция с гранулами EPDM-эластомера			Каландрованные вулканизированные резиновые листы на основе высокомолекулярных каучуков
Базисный слой	Резиновые гранулы с полиуретановым связующим	Резиновые гранулы с полиуретановым связующим	-	Резиновые гранулы с полиуретановым связующим	Наливные полиуретановые системы, содержащие резиновый гранулят	-	
Сфера применения	Легкоатлетические беговые дорожки	Маленькие игровые площадки, беговые дорожки для занятий физкультурой, для комбинированных сооружений		Легкоатлетические беговые дорожки высокого уровня (повышенные требования к долговечности)			Легкоатлетические беговые дорожки высокого уровня

Большинство этих систем предлагается значительным числом различных изготовителей и укладчиков. Отсюда следует, что количество и качество производимых покрытий не всегда стабильно. Для успешной укладки покрытия и для его долговечности важным фактором является качественное основание.

Синтетические покрытия разделяются также на две большие группы: изготовленные на фабрике и системы, изготавливаемые на месте укладки [10].

Покрyтия, изготовленные в заводских условиях, поставляются на место проведения работ в виде рулонов, которые затем крепятся к основанию клеевыми материалами. Вторая группа покрытий изготавливается на месте, с помощью механизмов, перемешивающих компоненты, укладываются в жидком виде и отверждаются на месте укладки, создавая монолитное покрытие, которое адгезионно связано с основанием.

Каждый из этих типов обладает преимуществами и характерными недостатками, которые рассмотрены ниже.

1.1.2 Синтетические спортивные покрытия рулонного типа

Данный тип синтетических покрытий изготавливается в заводских условиях из резиновых смесей на основе высокомолекулярных каучуков (рис. 1.1). Покрyтия почти не имеют пор и обладают рельефной или текстурированной поверхностью, что способствует увеличению силы трения. Одним из преимуществ, по мнению ряда производителей подобных покрытий [11, 12], является отсутствие изнашиваемого верхнего слоя, содержащего гранулы EPDM каучука, наличие которого характерно для наливных покрытий.

Помимо этого, благодаря тому, что производство материала осуществляется в контролируемых заводских условиях, которые не зависят от условий окружающей среды, покрытия имеют равномерную толщину и однородные свойства на всей площади спортивного сооружения [13, 14].

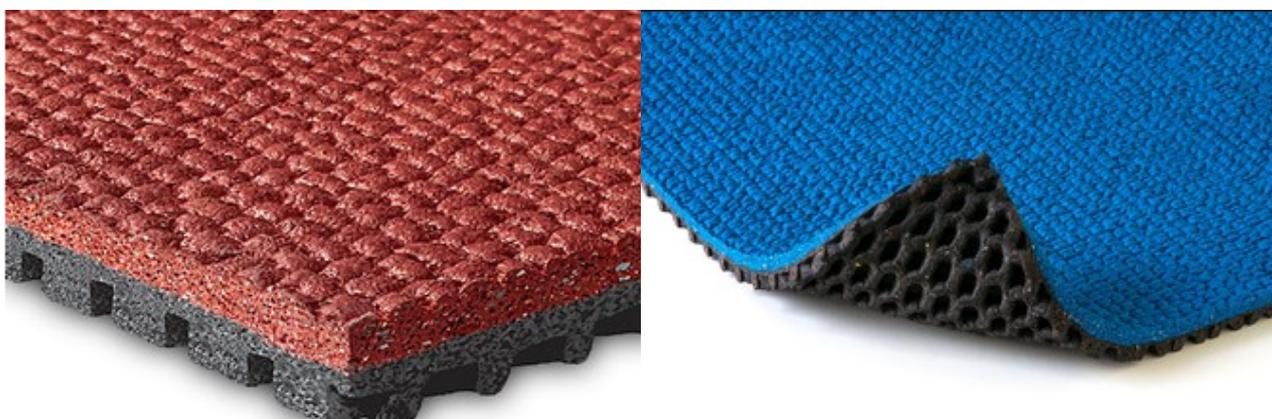




Рисунок 1.1 – Рулонные спортивные покрытия

В тоже время, монтаж рулонных покрытий предусматривает использование чувствительных к погодным условиям клеев, хотя укладка всех синтетических покрытий в некоторой степени зависит от погоды. Кроме того, все изготовленные рулонные покрытия могут характеризоваться наличием остаточных напряжений в материале. В этом случае после монтажа рулона путем приклеивания возможно появление швов склейки, отслаивание покрытия от основания и загибания кромок рулонов, как это показано, в частности, на фотографиях рисунка 1.2.



а



б



в

г

Рисунок 1.2 – Фотографии характерных дефектов рулонных покрытий:
а – наличие видимых стыков между рулонами; б – повторение покрытием неровностей основания и расхождение стыка; в – отслаивание покрытия от основания; г – загибание кромок рулонов

Таким образом, представленные фотографии иллюстрируют общие недостатки рулонных покрытий. Несмотря на то, что предварительно изготовленные рулоны имеют одинаковую толщину, это не позволяет нивелировать дефекты основания без использования дополнительных материалов. Это не характерно для синтетических покрытий, формируемых непосредственно на спортивных объектах с использованием наливных композиций и систем, базирующихся на влагоотверждаемых форполимерах, наполненных резиновой крошкой.

1.1.3 Синтетические покрытия, изготавливаемые непосредственно на спортивном объекте

Покрытия, изготовленные непосредственно на объекте, можно разделить на несколько основных типов: системы из полиуретанового связующего с резиновым гранулятом, композитные системы и монолитные полиуретановые покрытия [15].

Первый тип покрытий включает в себя основной слой из влагоотверждаемого форполимера на основе олигоэфира и диизоцианата, наполненного большим

количеством резинового гранулята. Данная разновидность покрытий является наиболее бюджетной и относится к типу 3 по классификации IAAF (см. табл. 1.1). Такие покрытия представляют собой пористые влагопроницаемые системы, формируемые в один слой. Однако они не предназначены для проведения соревнований по легкой атлетике, а используются лишь как тренировочные.

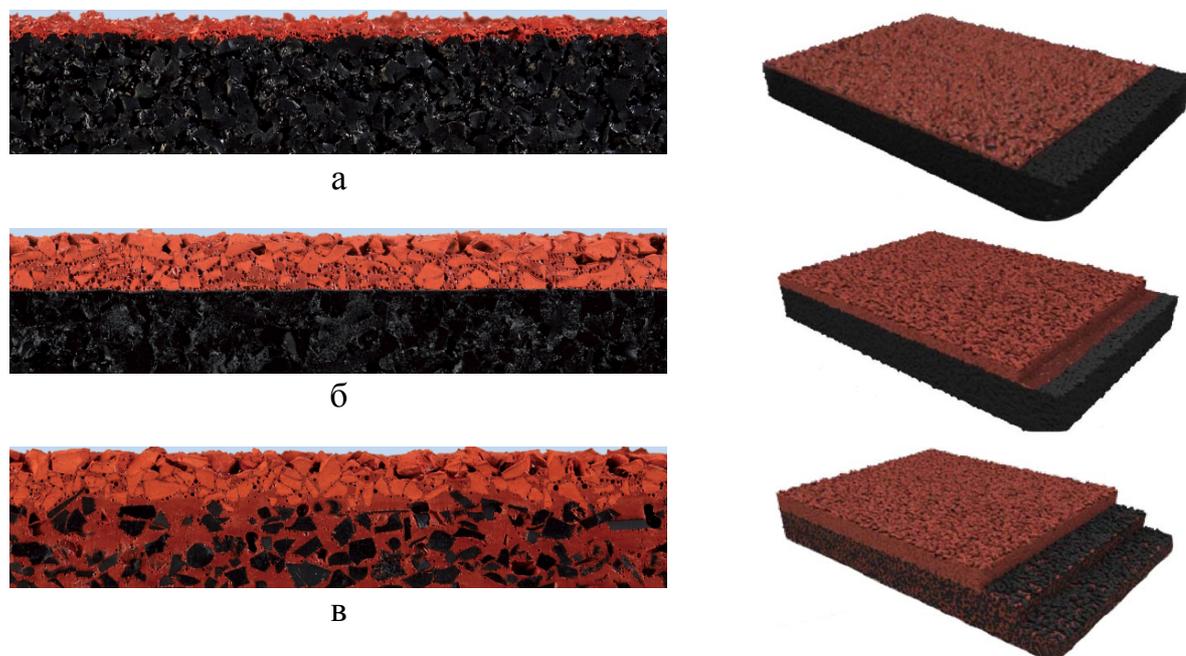


Рисунок 1.3 – Разновидности эластичных полиуретановых покрытий:
а – водопроницаемые «спрей-системы»; б – водонепроницаемые «сендвич-системы»; в - монолитные водонепроницаемые покрытия

В варианте конструкции такого покрытия, оснащенного верхним слоем толщиной 0,5 - 2 мм, сформированного путем дополнительного нанесения напыляемой полиуретановой композиции с мелкой фракцией резиновой крошки, обеспечиваются минимально необходимые требования для допуска покрытия к проведению соревнований (см. тип покрытия 1 в табл. 1.1, а также фото «а» на рисунке 1.3).

Ввиду наличия дополнительного верхнего слоя удастся достичь улучшенной износостойкости и более благоприятных эстетических качеств покрытия в целом. Вместе с тем, отметим, что нанесение такого верхнего слоя не решает главной проблемы водопроницаемых покрытий типа «спрей систем» на основе олигоэфиров, заключающейся в их низкой морозостойкости. Это существенно

ограничивает географию укладки покрытий и исключает из сферы практического применения сооружения северных и других регионов, для которых характерны температурные переходы через «ноль». Как следствие, это выражается в недостаточной долговечности – от одного года до пяти лет [16].

Спортивное покрытие, изображенное на фотографии «б» рисунка 1.3 (водонепроницаемая «сэндвич-система») представляет собой гибрид двух типов покрытий. Нижний слой, изготовленный из влагоотверждаемого изоцианатсодержащего форполимера, наполненного резиновой крошкой. Поверх этого слоя формируется дополнительный слой толщиной от двух до трех миллиметров на основе двухупаковочной наливной уретанообразующей композиции.

В силу того, что легкоатлеты при проведении тренировочного процесса и на соревнованиях используют шипованную обувь, длина шипов которых достигает 9 мм, работоспособность верхнего слоя ограничена во времени и вопрос влагоемкости покрытий решен лишь частично. При механических повреждениях верхнего слоя влага проникает в базовый слой, вызывая впоследствии ощутимые повреждения покрытий в виде трещин, отслаивания и др. При соблюдении правил эксплуатации, имея в виду ограничения в типе шипованной обуви, срок службы таких покрытий может составлять от 5 до 7 лет [17, 18].

Полностью монолитные полиуретановые покрытия (рис. 1.3, фото «в») формируются из двухупаковочных литевых композиций. Одна из них представляет собой наполненный и пластифицированный компонент (в химии полиуретанов принято обозначение «компонент А») на основе полиола. Второй компонент включает отверждающий агент (полиизоцианат). После перемешивания дополнительно вводится агент разветвления цепи и, при необходимости, катализатор уретанообразования.

При получении монолитных покрытий используется следующая последовательность технологических операций. Нижний слой уретанообразующей композиции укладывается на основание беговых дорожек толщиной 4 – 5 мм и посыпается резиновой крошкой, которая частично погружается в

уретанообразующую композицию. После отверждения избыточная крошка сметается, и следующий слой укладывается таким же образом. После отверждения второго слоя, при необходимости аналогичным образом укладывается третий, а затем формируется финишный поверхностный слой путем окончательного нанесения уретанообразующей композиции и посыпки цветного EPDM-гранулята.

Наливные монолитные покрытия не имеют пор, являются водонепроницаемыми, и, следовательно, важно, чтобы при устройстве твердого основания соблюдались предусмотренные уклоны и проектные требования к уровням, иначе может происходить скапливание воды. В окончательном виде покрытие не имеет видимых стыков и адгезионно прочно связано с основанием [15, 17].

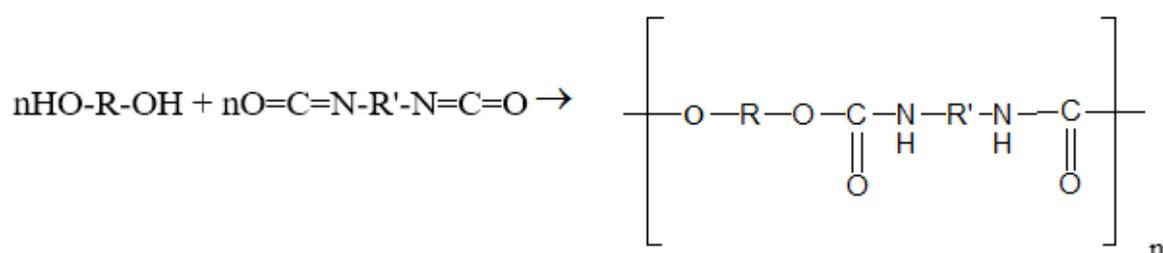
Таким образом, при прочих равных условиях наливные монолитные покрытия лишены недостатков рулонных, обладают более высокой прочностью и долговечностью. При модификации рецептур обоснованно выбранными противостарителями удается существенным образом повысить атмосферостойкость и термостабильность полиуретановых материалов [19]. Как следствие, это позитивно отражается на сроке службы отвержденных покрытий, который может достигать 15 и более лет. По этой причине, в последнее время монолитные покрытия на основе эластичных полиуретанов являются наиболее востребованными для легкой атлетики и игровых видов спорта. Учитывая сказанное, нами для изучения проблематики разработки рецептур материалов с заданным комплексом динамических, а также низкотемпературных свойств, в качестве базового выбран именно этот тип синтетических спортивных покрытий. Одновременно принималось во внимание, что структура и обозначенные свойства во многом могут определяться физико-химической природой используемых компонентов.

1.2 Особенности формирования структуры эластичных полиуретанов в зависимости от природы компонентов и закономерностей химических превращений

Наибольший интерес при выборе связующего для эластомерных покрытий представляют олигомерные продукты. Преимущества композиций на основе олигомеров заключается в их способности перерабатываться методом свободного литья и отверждаться без нагрева. В частности, это относится к системам полиуретанового типа.

Полиуретаны представляют собой весьма обширный класс полимеров, сильно отличающихся строением цепи и надмолекулярной структурой, обусловленной наличием функциональных фрагментов разной химической природы. Химия полиуретанов детально рассмотрена в монографиях и обзорах [20 - 25].

Получение полиуретанов основано на реакции полиприсоединения диизоцианата или полимерного изоцианата с полиолом в присутствии соответствующих катализаторов и добавок и протекает по следующей общей схеме:



Известно [26 - 33], что химия эластичных полиуретанов многогранна и имеет значительные возможности в части синтеза материалов с различным строением цепи и приобретаемым комплексом эксплуатационных свойств. Кроме того, в зависимости от физико-химической структуры исходных олигомеров и способов их отверждения возможно получение полимерных материалов на их основе, отличающихся широким спектром физико-механических свойств, что особенно важно для разработки различных типов покрытий. Уровень показателей может

значительно изменяться и в зависимости от компонентного состава композиции, что связано со свойственным химии полиуретанов многообразием химических превращений, а именно - с образованием уретановых, мочевиновых, аллофанатных и др. связей. Кроме того, вероятно различие свойств также может быть обусловлено параметрами сформировавшейся после отверждения структуры (соотношением гибких и жестких блоков, концентрацией поперечных связей, величинами молекулярных масс отрезков цепи в виде M_c и т.п.).

Таким образом, для создания литьевых полиуретанов необходимо осуществить синтез, обеспечивающий получение пространственно сшитых гибких полимерных цепей. Гибкость цепям придается понижением в них концентрации сильнополярных полиуретановых групп путем применения при синтезе олигомерных диолов с неполярной природой цепи, или содержащих менее полярные, чем функциональные уретановые группы простые или сложные эфирные группы [34 - 40].

Структурной особенностью полиуретановых эластомеров является тот факт, что они состоят из многократно чередующихся олигомерных эластичных блоков А (остаток простого или сложного олигоэфирдиола или олигодиендиола) и жестких уретаномочевинных блоков Б (продукт взаимодействия диизоцианата, диола и (или) диамина и функциональных групп олигомера). Из-за наличия водородных связей жесткие блоки связаны в твердые домены, действующие как физические поперечные связи (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Схема блочной структуры полиуретанов

Из-за несовместимости (разной полярности и химической природы) между жесткими и гибкими блоками в большинстве полиуретанов происходит разделение фаз. Степень фазового разделения и образования доменов зависит от характера и размеров жестких и гибких блоков, от типа диизоцианата и полиола, используемого для получения преполимеров, от типа удлинителя цепи, а также от молекулярной массы гибкого блока. Кроме того, значение имеет формирование водородной связи между уретановыми группами в процессе синтеза, а также условий проведения реакции [41 - 46].

Как правило, микрофазное разделение является неполным и фазы содержат определенное количество другого сегмента. Фазовое поведение сегрегации в полиуретанах было изучено с помощью различных методов определения характеристик, в том числе электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, инфракрасного дихроизма, динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии [47 - 49]. Чем больше эластичные и жесткие блоки полиуретанов различаются по полярности, а соответствующие фазы по совместимости, тем выше «чистота» эластичной и жесткой фаз. По степени разделения фаз эластичные полиуретаны на основе олигомеров различной природы располагаются в следующий ряд:

диеновые > на основе простых олигоэфирдиолов > сложноэфирные

В работе [50] показано, что фазовое разделение жестких и гибких сегментов с образованием доменной структуры заметно влияет на твердость, эластичность и сопротивление раздиру. Домен жестких блоков, являясь физическим узлом, выполняет функцию упрочняющего элемента. Чем больше таких элементов, тем выше твердость материала и сопротивление раздиру, меньше гистерезисные потери. Однако способность доменов жестких блоков перестраиваться под длительным действием нагрузки и высоких температур ухудшает релаксационные свойства полиуретана. Поэтому уменьшение степени фазового разделения и увеличение степени химического сшивания способствуют снижению остаточной деформации и степени релаксации осевого сжатия.

Уретановые группы связывают жесткие и гибкие блоки с помощью ковалентных и водородных связей. Они, как правило, расположены на границе между доменами. Уретановые группы известны своей способностью к самоассоциации через водородные связи. Это обстоятельство оказывает существенное влияние на кинетику формирования уретановых групп.

Из вышесказанного следует, что свойства полиуретановых эластомеров в основном зависят от природы, структуры и молекулярной массы основного компонента – полиола. В качестве таковых при синтезе полиуретанов применяют простые и сложные олигоэфиры, а также олигомеры диеновой природы. В работе [51] показано, что общий уровень свойств материалов основе сложных полиэфиров существенно выше, чем у полиуретанов на основе простых полиэфиров. Это говорит о большом влиянии сложноэфирных групп на механические свойства полиуретанов. В тоже время свойства ПУ существенно зависят от молекулярной массы полиэфира. При молекулярной массе сложного полиэфира 1000 прочность ПУ невелика, так как эффективная плотность сетки настолько высока, что препятствует ориентационным взаимодействиям. Оптимальное значение ММ находится в пределах 2000 - 2500. В ряду ПУ на основе простых бифункциональных олигооксипропиленгликолей (лапролов) с увеличением молекулярной массы полиэфира наблюдается тенденция снижения прочностных показателей вследствие роста средней молекулярной массы цепи, заключенной между соседними поперечными связями (M_c).

Для получения литевых полиуретанов спортивного назначения в последнее время широко используются и олигомеры диеновой природы, содержащие концевые гидроксильные группы [52]. В качестве таковых использовали жидкие каучуки с молекулярной массой 2000 - 5000 (предпочтительно 2500 - 3500) с определенным содержанием гидроксильных групп, в частности, сополимеры бутадиена с пипериленом (СКДП-Н) и с изопреном (ПДИ-1К), а также другие олигомеры, синтезируемые в соответствии со способами [53 - 59]. В целом, по комплексу свойств литевые полиуретаны на основе СКДП-Н на определенном этапе перестали отвечать возрастающим требованиям, что предопределило

необходимость его замены на другой олигомер [60 - 75]. В этой связи, внимание исследователей и разработчиков сконцентрировалось на каучуке ПДИ-1К с концевыми гидроксильными группами, который является сополимером бутадиена и изопрена в соотношении 80:20, характеризующийся молекулярной массой 3000 - 3500 и содержанием гидроксильных групп около 1,0 %. Получению литевых полиуретанов на основе ПДИ-1К и свойствам материалов посвящены работы [76 - 82].

Влияние строения олигодиендиолов и их молекулярной массы на свойства полидиенуретанов (ПДУ) изучено в работе [83]. Показано, что увеличение молекулярной массы олигодиендиолов снижает прочностные показатели эластичных полиуретанов. Физико-механические свойства определяются структурными параметрами сеток, а также величиной межмолекулярных взаимодействий. На эти параметры влияют количество функциональных групп в олигомере, место их расположения, ММР и распределение по типам функциональности [84]. Структура сетки и механические свойства эластомеров на основе олигодиендиолов различной молекулярной массы и функциональности, близкой к двум, исследована в работе [85]. Показано, что для достижения оптимальных прочностных показателей эластичных полиуретанов необходимо определенное соотношение химических и физических связей в сетке, которые можно регулировать молекулярной массой олигодиендиолов и количеством сшивающего агента.

Таким образом, в зависимости от природы компонентов и особенностей химических превращений при синтезе полиуретанов путем варьирования физико-химической природы полиольного и полиизоцианатного компонентов, а также агентов удлинения и разветвления цепи и типа катализатора, возможно получение трехмерно сшитых материалов, характеризующихся различной степенью микрофазового разделения. В результате, это приводит к различиям в формирующейся структуре и, следовательно, к возможности целенаправленно регулировать комплекс свойств полиуретанов. Следовательно, наибольший интерес представляет установление взаимосвязи между структурой

полидиенуретанов и динамическими свойствами покрытий спортивного назначения, в том числе, в условиях воздействия низких температур.

1.3 Основные критерии оценки динамических свойств эластомерных покрытий спортивного назначения

Известны теоретические и экспериментальные исследования процессов, возникающих в системе «эластомерное покрытие – стопа спортсмена», образованной на время опорного периода и находящейся в напряженном состоянии [86]. Специфические условия эксплуатации покрытия обуславливают режим однократного ударного нагружения, т.е. динамический режим работы исследуемой системы. В этой системе после однократного нагружения на время опорного периода возникают затухающие гармонические колебания, которые описываются классическим уравнением затухающих гармонических колебаний, вытекающим из решения уравнения движения:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + cx + b \frac{dx}{dt} = 0 \quad (1)$$

Члены левой части уравнения представляют собой последовательно силы инерции, упругости и внутреннего трения (динамической вязкости).

Теоретическое рассмотрение процесса удара по покрытию, основанное на модельном представлении и допущении, что приложенное усилие линейно нарастает с деформацией, позволяет представить уравнение движения в следующем виде:

$$\frac{d^2 V}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \times \frac{dV}{dt} + \frac{G^* \times S}{H \times M} = 0 \quad (2)$$

где V – скорость деформации,

τ – время релаксации,

G^* – динамический модуль упругости,

H – толщина покрытия.

Решение этого уравнения также соответствует уравнению затухающего колебательного движения.

Анализ уравнений 1 и 2 и их частных решений показывает, что при характеристике механического поведения эластомеров в реализуемом на практике динамическом ударном режиме эксплуатации покрытий первоочередным является вопрос о соотношении высокоэластической и пластической составляющих общей деформации. Истинно упругая деформация устанавливается мгновенно и ее величина по сравнению с высокоэластической пренебрежительно мала.

С учетом вышеизложенного, было установлено, что для оценки качеств эластичных покрытий наиболее целесообразно использовать показатели динамических упруго-гистерезисных и релаксационных свойств. Упругость эластичного покрытия, то есть удельную величину опорной реакции, предложено оценивать показателем динамического модуля упругости (E'), а вязкие свойства, характеризующие внутренние механические потери – показателем тангенса угла механических потерь ($\operatorname{tg} \delta$), а также значениями динамической внутренней вязкости (η) и коэффициента затухания (δ) колебаний в материале покрытия. Одновременно, было определено, что необходимо учитывать и временные факторы проявления опорных реакций покрытия, которые, как показала практика, являются основной особенностью эластомерных спортивных покрытий. От характера опорных реакций во многом зависит, в частности, совпадение максимума вертикальной составляющей опорной реакции покрытия с началом фазы отталкивания опорной ноги спортсмена, что является ключевым условием обеспечения высокой эффективности работы опорно-двигательного аппарата (ОДА) спортсмена и его физиологической комфортности. Фактически развитие высокоэластической обратимой деформации после приложения внешней силы (давления опорной ноги), также, как и ее исчезновение после разгрузки (отрыв опорной ноги от покрытия), происходит во времени.

Анализ результатов проведенных исследований [86] ударного сжатия эластичных покрытий в реальных условиях их нагружения позволил установить

специфику релаксационного процесса. Как и для большинства технических резин, фиксируемый релаксационный процесс имеет физическую природу (физическая релаксация), обусловленную перегруппировкой цепей, входящих в структуру сетки трехмерно-сшитого материала. Время, необходимое для развития соответствующих перегруппировок, тем больше, чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия.

Было установлено, что, во-первых, приемлемым показателем, количественно характеризующим скорость развития высокоэластической деформации, а, следовательно, и скорость нарастания опорной реакции эластомерного покрытия, является значение времени релаксации (τ). Во-вторых, определено, что показатель τ не может служить исчерпывающей временной характеристикой взаимодействия элементов в системе «стопа человека – эластичное покрытие». Это связано с тем, что показатель τ характеризует только скорость развития усилия опорной реакции покрытия, т.е. только одного из элементов данной системы, не учитывая при этом скоростной режим развития внешних по отношению к системе усилий, а именно, усилий мышц ОДА спортсмена, оказывающих противодействие опорной реакции. В-третьих, отмечена определенная ограниченность этого критерия, поскольку проявление релаксационных процессов в полимерах зависит от частоты возмущающей силы и температуры, вследствие чего значения времени релаксации для одного и того же полимера от испытаний к испытанию могут изменяться.

Временной характеристикой работы мышц ОДА при контакте с покрытием является время опорного периода (T), величина которого зависит от техники выполнения опоры на покрытие, вида легкой атлетики и квалификационной подготовленности спортсмена. В связи с этим, было предложено оценивать степень совпадения внешних и внутренних усилий элементов исследуемой системы, а именно совпадения максимума усилия опорной реакции с началом отталкивания стопы человека от покрытия, показателем отношения времени релаксации к периоду динамического нагружения (τ/T), являющегося эмпирической константой резин, имеющих одинаковый рецептурный состав. Установлено, что этот показатель может служить одним из основных критериев качества эластомерных

материалов, характеризующих релаксационные свойства спортивных покрытий. Исследования показали высокую информативность этого показателя при оценке своевременности проявления опорной реакции покрытия, комфортности опорного периода, при прогнозировании одного из вариантов взаимодействия элементов в системе «опорно-двигательный аппарат человека – эластичное покрытие».

Упругие эластомерные покрытия эксплуатируются, как правило, в диапазоне температур от -20 до 50 °С, в котором время релаксации и время ударного деформирования покрытия соизмеримы. Вместе с тем, в этой области температур наблюдается различный уровень отношения времени релаксации к периоду динамического нагружения. Если $\tau/T \sim 1$, то деформация успевает частично развиться под действием давления опорной ноги спортсмена. Энергия накопленной деформации начнет высвобождаться при отталкивании, что будет содействовать поддержанию скорости и способствовать достижению высокого результата. В этом случае обеспечивается оптимум энергетического взаимодействия и ОДА спортсмена.

Если $\tau/T > 1$, то высокоэластичная деформация не успевает развиться и материал ведет себя как жестко-упругий. В данном варианте опорная реакция покрытия, вызванная воздействием ноги спортсмена, будет проявляться преждевременно, т.к. время фазы амортизации сокращается, и будет направлена навстречу движению. Это вызывает перенапряжение мышц и связок ОДА, что создает предпосылки возникновения травм или иного патологического воздействия на организм спортсменов.

При $\tau/T < 1$ высокоэластическая деформация успевает развиться при любом времени воздействия. Следствием этого является запаздывание опорной реакции по отношению к началу фазы отталкивания ноги спортсмена, что не способствует достижению высоких результатов в беге или в прыжковых видах спорта из-за поглощения энергии покрытием, однако не вызывает травм ОДА. Такой уровень τ/T допускается для тренировочных покрытий и покрытий спортплощадок, предназначенных для занятий общей физической подготовкой населения, не имеющего высокой степени тренированности.

В настоящее время испытания спортивных покрытий можно разделить на те, с помощью которых измеряют отдельные параметры, такие как сила, ускорение или деформации в результате ударной пробы, и те, которые изучают соотношение характеристик напряжений и деформаций этих материалов. Эти тесты имеют некоторые недостатки. Один из них – это то, что сила, ускорение и деформации, измеряемые во время воздействия, могут зависеть от массы сбрасываемого груза, высоты его падения и площади контакта с поверхностью [87]. В большинстве тестов учитываются только пиковые показатели, в чем также имеется недостаток - потеря информации, которая может быть полезной для понимания демпфирующей способности материалов. Тесты, которые определяют характеристики напряжения и деформации материалов, в большинстве случаев проводятся с нагрузкой за большой временной интервал, чем те, которые происходят в реальных ситуациях. Благодаря вязкоупругим свойствам материалов их динамическая жесткость может возрастать с ростом частоты. Это означает, что если этот параметр изучается с нагрузками при более низких частотах, чем в реальности, материал может показаться мягким, тогда как на самом деле в реальных условиях он жесткий [88-90].

В настоящее время для спортивных покрытий одним из самых распространенных стандартизированных тестов является тест - ударная проба, в котором имитируется частотный спектр, проявляющийся в воздействии, которое спортсмены обычно производят при ударе пяткой по покрытию. В этом тесте используется прибор «искусственный атлет» и фиксируется максимальная сила в качестве параметра, который определяет соответствие ряда параметров, например, гашения силы (ГС) и вертикальной деформация, требованиям международных федераций [91].

При определении показателя ГС ударная нагрузка с помощью пружины передается испытательной ногой со сферической основой, опирающейся на синтетическое покрытие. Нога оснащена преобразователем, позволяющим зарегистрировать пиковую силу в процессе удара. Эта пиковая сила сравнивается с результатом, полученным на твердом (бетонном) полу, и рассчитывается процент

уменьшения силы для синтетического покрытия. Согласно требованиям стандарта IAAF значения ГС должны быть в пределах 35 – 50 %.

В другой комплектации этого же прибора возможно определение параметра «вертикальная деформация» (далее по тексту ВД), когда груз с массой 20 кг падает на пружину, которая передает нагрузку испытательной ноге с плоской основой, опирающейся на покрытие [92]. Посредством датчиков, установленных с левой и правой сторон испытательной ноги, регистрируется деформация в миллиметрах. Допустимый интервал от 0,6 до 2,5 мм.

«Искусственный атлет» был предложен Европейской комиссией по стандартизации спортивных покрытий в качестве будущего европейского стандарта и был принят IAAF [1, 4, 5, 93] как обязательный прибор при сертификации легкоатлетических дорожек для международных соревнований. Однако, параметр максимальной силы не раскрывает до конца все свойства материала. Зачастую, складывается ситуация, что относительно покрытий, не отвечающих требованиям IAAF по показателю «гашение силы» 35 %, спортсмены имеют о нем положительное мнение [94].

Два параметра – жесткость и способность поглощать энергию – представляют особый интерес при изучении демпфирующих свойств материалов. Эти параметры не обязательно коррелируют между собой. Например, довольно мягкий материал может быть очень эластичным (не поглощающим энергию) и, напротив, достаточно жесткий материал может быть вязкоупругим (поглощающим энергию) [91].

В технической и научной литературе сведения о том, как показатель гашения силы зависит от свойств материала, структуры и толщины покрытия и характера основания отрывочны [1]. Это предопределяет необходимость выявления корреляции между гашением силы и вязко-эластичными свойствами составляющих материалов, поскольку это помогло бы выбрать или разработать оптимальные материалы для таких спортивных сооружений. К тому же, нахождение такой корреляции позволило бы предсказать, как поведение материала зависит от внешних условий, таких как температура и влажность воздуха. Эти два

параметра могут значительно изменяться в процессе эксплуатации и существенно влиять на вязкоупругие характеристики материалов.

В работе [95] предположено, что должна существовать связь между ГС, динамическими и механическими свойствами материалов. В этом исследовании были измерены динамо-механические свойства трех материалов, используемых в качестве спортивных покрытий, и была установлена взаимосвязь с соответствующими значениями ГС. Исследовалась корреляция между способностью материалов для легкоатлетических покрытий к поглощению удара и присущими им механическими свойствами. Показатель гашения силы в соответствии с международными стандартами был выбран как репрезентативный показатель этой способности. Было установлено, что толщина образца покрытия существенным образом влияет на значение ГС. Эти данные представляют существенный практический интерес для специалистов, занимающихся укладкой и эксплуатацией спортивных покрытий.

Отмечено [95, 96], что с увеличением толщины значение ГС возрастает и стремится к предельному значению, которое действительно связано с динамической жесткостью материала. Испытания материалов, позволили выявить обратную связь между предельным значением ГС и динамической жесткостью, отражаемой значением E' . Показано, что предельное значение ГС имеет менее четкую корреляцию с диссипативными свойствами материалов, характеризуемыми коэффициентом потерь, в диапазоне вариативности свойств. Рассеивающие свойства должны оказывать влияние на амортизирующие характеристики спортивных покрытий с важным демпфирующим воздействием на высоких пиках частот, генерируемых в самые первые моменты удара, тем самым, увеличивая комфорт и безопасность спортсмена.

На основании полученных результатов авторы сделали вывод о необходимости дальнейшего изучения зависимости показателя ГС во взаимосвязи с вышерассмотренными факторами. М. Бенанти с соавторами отмечают, чтобы полностью охарактеризовать упруго-релаксационные и амортизационные свойства материала, целесообразно рассмотреть и другие аспекты, имея в виду

необходимость создания новых рецептур композиций, которые позволили бы сочетать безопасность и достигаемый спортивный результат.

Результаты испытаний в виде протокола, цитируемого в статье [95], показывают, как, соблюдая стандарты IAAF и европейские стандарты [2 - 6], можно получить те же результаты ГС с материалами, имеющими различный тангенс угла потерь и динамических значений жесткости. Авторы объяснили этот факт, отметив, что почти идентичное значение ГС может быть достигнуто за счет сочетания высоких значений жесткости и коэффициента потерь, или низкого значения обоих. Таким образом, эти два свойства - жесткость и коэффициент потерь - непосредственно влияют на значения гашения силы. Данные динамического механического анализа в сочетании с измерениями ГС направлены на более полное понимание влияния типа материала.

В работах [97, 98] показано, что в вязкоупругих материалах поглощение энергии и жесткость зависят от частоты. Высокие частоты связаны с быстрым воздействием, которое считают наиболее вредным для ОДА. Кроме того, если жесткость и амортизирующие характеристики анализируются как функция частоты, можно узнать, какие частоты преимущественно поглощаются. В случае костно-мышечной системы человека при времени реакции около 30 мс частота может считаться высокой в пределах 25 - 30 Гц или более [99].

Информацию о динамической жесткости и амортизирующих характеристиках материала можно получить из его комплексного импеданса (полного сопротивления) с использованием вязкоупругой линейной модели и анализа Фурье [100].

В настоящее время одним из наиболее точных методов исследований, используемых для получения информации о структуре высокомолекулярных соединений и ее влиянии на свойства полимеров и композитов на их основе является динамический механический анализ (ДМА). Так, например, именно с помощью ДМА осуществляют определение температур стеклования в материалах на основе реакционноспособных олигомеров [101].

Ранее был проведен ряд систематических исследований на несерийных приборах, действие которых основывалось на возбуждении в материалах затухающих колебаний с помощью измерительных систем на базе крутильных маятников. Большая часть накопленных данных касается термопластов и резин на основе широкого ассортимента каучуков [102].

Современные приборы реализуют принцип вынужденных колебаний в различных измерительных геометриях (сжатие, растяжение, трехточечный, одноплечевой и двухплечевой изгиб и др.), позволяющих определять изменение механических свойств под воздействием малой периодической, чаще всего, синусоидальной динамической нагрузки как функцию температуры, времени и/или частоты. Основными определяемыми величинами являются следующие:

1) Модуль упругости (E'), представляет собой меру жесткости вязкоупругого материала. Данная величина пропорциональна максимуму сохраненной упругой работы за время одного колебания.

2) Модуль потерь (E'') пропорционален работе, диссипирующей в материале, совершенной за время одного колебания. Модуль характеризует превращение энергии (например, в тепло) и является мерой потерянной энергии колебания.

3) Коэффициент (тангенс угла) потерь ($\tan \delta$) является отношением между модулем потерь и модулем упругости; характеризует механическое демпфирование или внутреннее трение вязкоупругой системы. Высокое значение $\tan \delta$ характеризует материал с высокой вязкой долей деформации; низкое значение $\tan \delta$ характеризует более эластичный материал.

Необходимо отметить, что в области применения динамического механического анализа существует достаточно большое количество публикаций, однако подавляющее большинство исследований сосредоточено на сравнительно узком перечне выявляемых характеристик; в основном, используется высокая чувствительность метода, позволяющая определить температуры стеклования в полимер-полимерных композитах. Так, например, в работе [103] изучали взаимопроникающие сетки (ВПС), образованные полиуретаном и ненасыщенной

полиэфирной смолой стирольного типа, в [104] исследовали полу-ВПС, образованные сшитым полиуретаном и линейным поли(гидроксиэтилметакрилатом), в [105] охарактеризовывали фазовый состав полу-ВПС на основе полиуретана и поливинилпироллидона, для ВПС эпоксидная смола, отвержденная этилендиамином-полиуретан на основе метилendifенилдииизоцианата(МДИ), 1,4-бутандиола (БД) и полиола с помощью мультчастотных измерений на ДМА удалось определить энергию активации релаксационных процессов [106].

Метод ДМА незаменим в разработке материалов с эффектом памяти формы, которого удается достичь с помощью соответствующего сочетания жестких и эластичных блоков [107-111]; позволяет выявлять изменения комплекса свойств немонолитных материалов, так, например, в работе [112] характеристики композитов на основе каучуков общего назначения, содержащих в качестве наполнителя частицы пенополиуретана, полученные с применением криогенных технологий. Следует отметить, что авторам не удалось обнаружить на кривых вторую температуру стеклования, характеризующую ППУ-фазу, несмотря на значительное содержание ППУ (20-30 масс. ч.). При этом в системе, состоящей из ППУ на базе соевого и других масел [113], контролируя закрытость пор, удалось не только определить T_c в соответствии с ASTM E1640-99, но и выявить два пика на кривой модуля потерь, свойственных только образцам на основе соевого масла.

В работе [114] на примере взаимопроникающих сеток ПУ-ПММА показана зависимость значений определяемых величин от типа и количества метакрилатного мономера.

Более сложной методологически является задача выявления специфических свойств материалов на основе полиуретанов в случае образования сетчатой или линейной структуры без резко отличающихся элементов.

Как правило, в работах, направленных на выявление специфики образования связей, свойственных полимерным материалам на основе ПУ, или же структуры сетки, с их участием образованной, используют специальным образом подобранные компоненты, не имеющие отношения к хоть сколько-нибудь

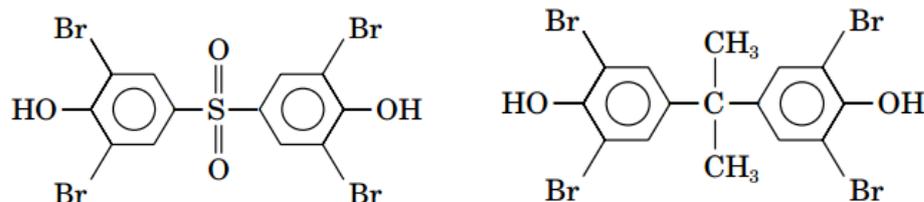
масштабному применению конечных продуктов на практике. Вместе с тем, даже такие модельные системы в сочетании с классическими компонентами полиуретановой технологии, позволяют извлечь полезную информацию. На примере полидиметилсилоксана в качестве гидроксилсодержащего компонента в [115, 116] показано, что посредством измерений на ДМА оценке поддается даже вклад водородных связей.

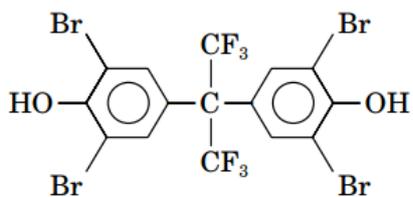
Применение в качестве гидроксилсоставляющей диолов на основе полиоксиметиленкарбоната [117] в сочетании с МДИ и 1,4-бутандиолом при измерении в геометрии трехточечного изгиба, позволило выявить не только начало плавления кристаллической фазы, но и реакцию физической сетки на приложение периодической нагрузки; а на примере составов с поли – и ди-сахаридами [118] рассчитана E_a релаксации.

Выявлены [119] области температурных переходов в зависимости от длины спейсера полиола на примере полиэтиленоксида (600, 1450, 8000), показана возможность расчета степени кристалличности у одного из сегментов в случае, если получаемый полиуретан сегментированный [120].

Достаточное большое число работ посвящено исследованию зависимости свойств получаемых полиуретанов от структуры полиолов, изоцианатного компонента, удлинителя и разветвителя цепи. Необходимо отметить, что данные эти не систематизированы.

В работе [121] в качестве полиолов использованы поликапролактон (диол, ММ 2000), политетраметилэтиленгликоль (ММ 2000), МДИ, ДБДЛО в качестве катализатора, а также бромированные производные бисфенолов (А, АF, S) в качестве удлинителей цепи:





Использование ДМА позволило выявить отличия в динамических характеристиках полимеров, для синтеза которых использовали удлинители цепи различной химической структуры (рисунок 1.5).

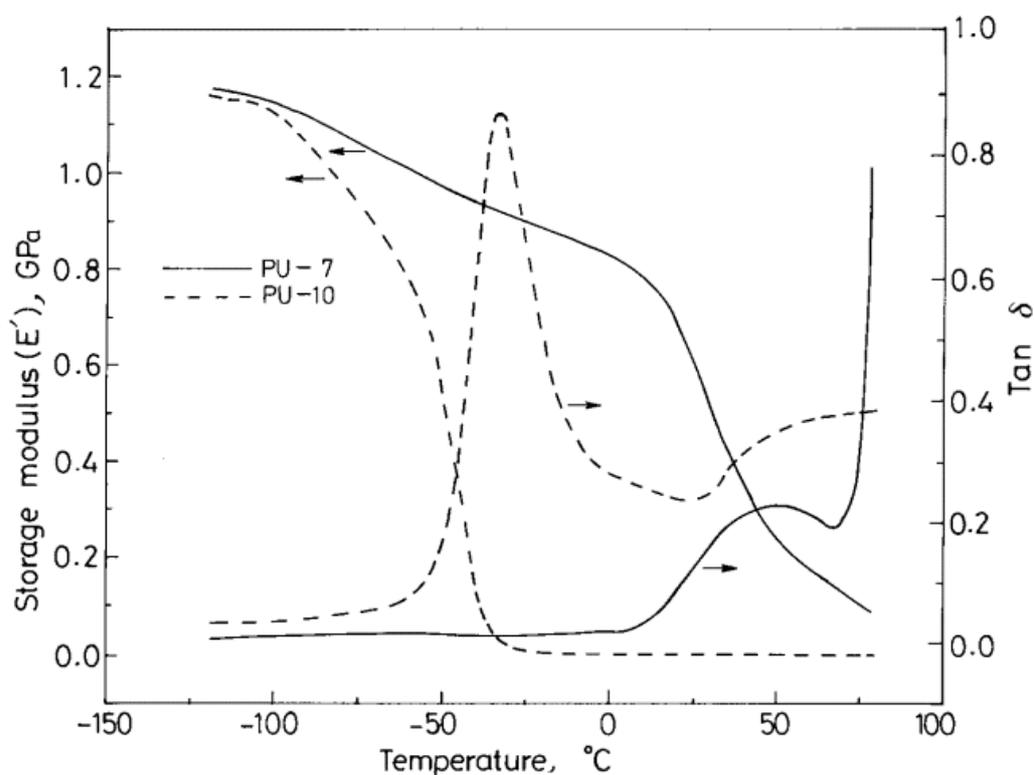


Рисунок 1.5 – Влияние бромирования удлинителя цепи на свойства полиуретанов (PU-7 – бисфенол S, PU-10 – бромированный бисфенол S)

Смещение температур стеклования бромированных полиуретанов авторы объясняют внутримолекулярными взаимодействиями в соответствии со схемой (рисунок 1.6).

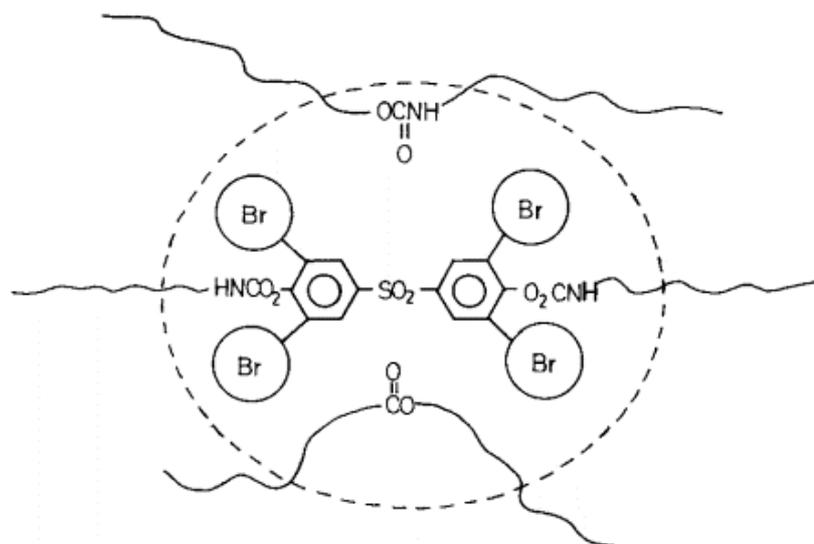
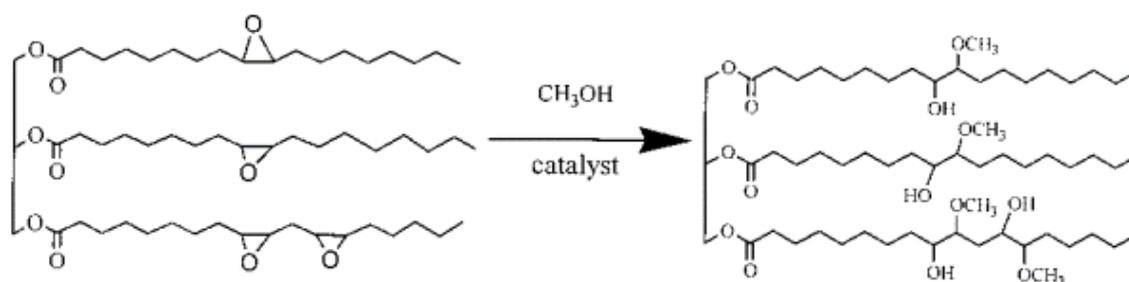


Рисунок 1.6 – Внутримолекулярные взаимодействия в полиуретанах, содержащих фрагменты бромированного бисфенола S

Структурные эффекты, имеющие определяющее влияние на комплекс эксплуатационных динамических характеристик определены также для полиуретанов на основе полиолов-производных растительных масел [122]. В соответствии с нижеприведенной схемой получены шесть производных соевого, подсолнечного и др. крупнотоннажных масел.



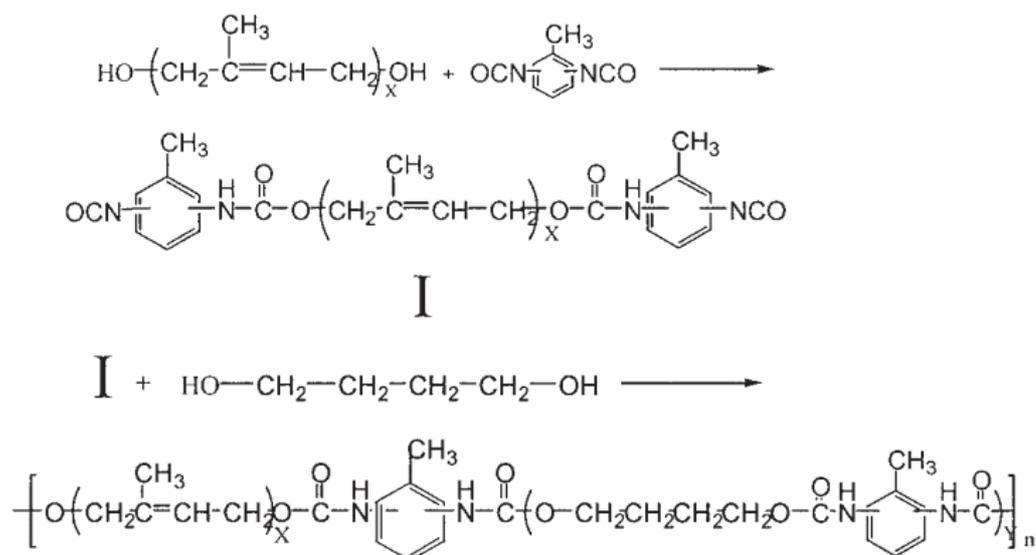
Температуру стеклования определяли по максимуму на кривой модуля потерь.

Обнаружено, что метод ДМА дает несколько завышенные значения по сравнению с ДСК. Авторами рассчитана энергия активации перехода стеклования, а также показано, что эта величина линейно зависит от плотности сшивания, которая, в свою очередь, определяется подвижностью цепей.

Помимо энергии активации процесса стеклования метод ДМА позволяет получить исходные данные для определения времен релаксации, такая работа выполнена [123] на примере полиуретана на основе полиоксипропилентриола.

Значимо различающиеся характеристики деформации [124] делают возможным выявление и полиуретанов и полимочевин, которые в определенных условиях ведут себя как эластомеры или же как аморфные стеклообразные полимеры.

Для ПУ, способных к кристаллизации вследствие использования соответствующего диольного компонента, например, транс-1,4-полиизопрена [125] в сочетании с 2,4-ТДИ и 1,4-бутандиолом и получаемых по следующей двухстадийной схеме



выявлено отличие в характере кривых тангенса угла потерь в зависимости от содержания транс-1,4-полиизопрена. При фиксированной ММ эластичного сегмента модуль при температуре плавления увеличивается с содержанием жесткого сегмента. Такое поведение характерно для полимеров с эффектом памяти (рисунок 1.7).

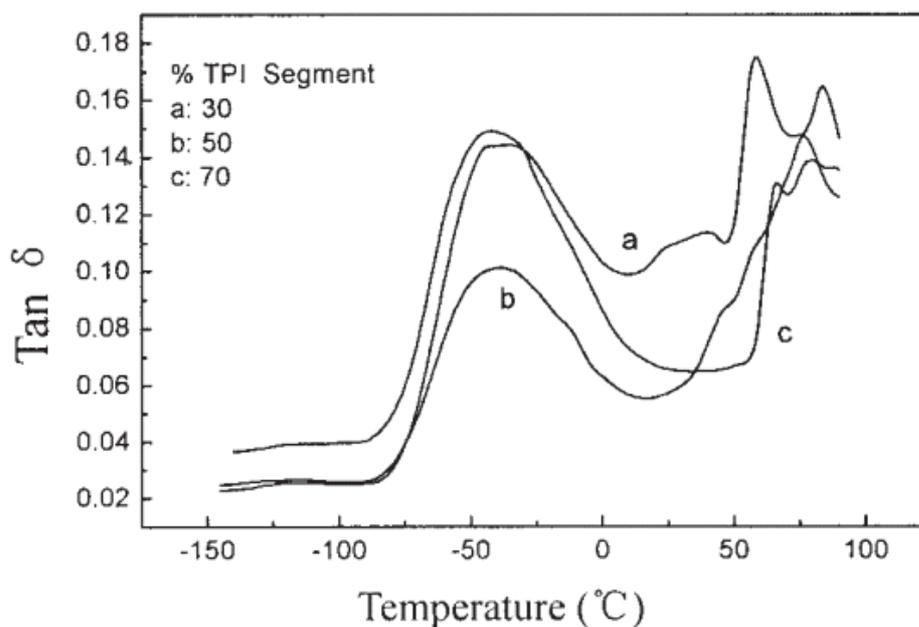


Рисунок 1.7 – Зависимость тангенса угла потерь от содержания транс-1,4-полиизопрена

Необходимо отметить, что работы в области исследований полиуретанов на основе полибутадиендиолов, включая их гидрированные аналоги, проведены в 80 годах прошлого века с применением вибрационных приборов динамического механического анализа [126, 127]. Несмотря на несовершенство приборной базы, авторам удалось определить температуры стеклования полимеров на воздухе и в атмосфере азота, а также рассчитать энергию активации процесса, выявить специфику альфа-релаксационного перехода и поведения кристаллической фазы. Поздние исследования, например в работе [128] фактически воспроизводят ранние работы, с измененным соотношением компонентов и на ином оборудовании.

В исследовании компании Байер [129] показано, что соотношение геометрических изомеров транс, транс-4,4'-диизоцианатоциклогексилметана (Desmodur W) в системах на основе полипропиленгликоля и полифурита в сочетании с бутандиолом значительно влияет на значение модуля упругости (рисунок 1.8).

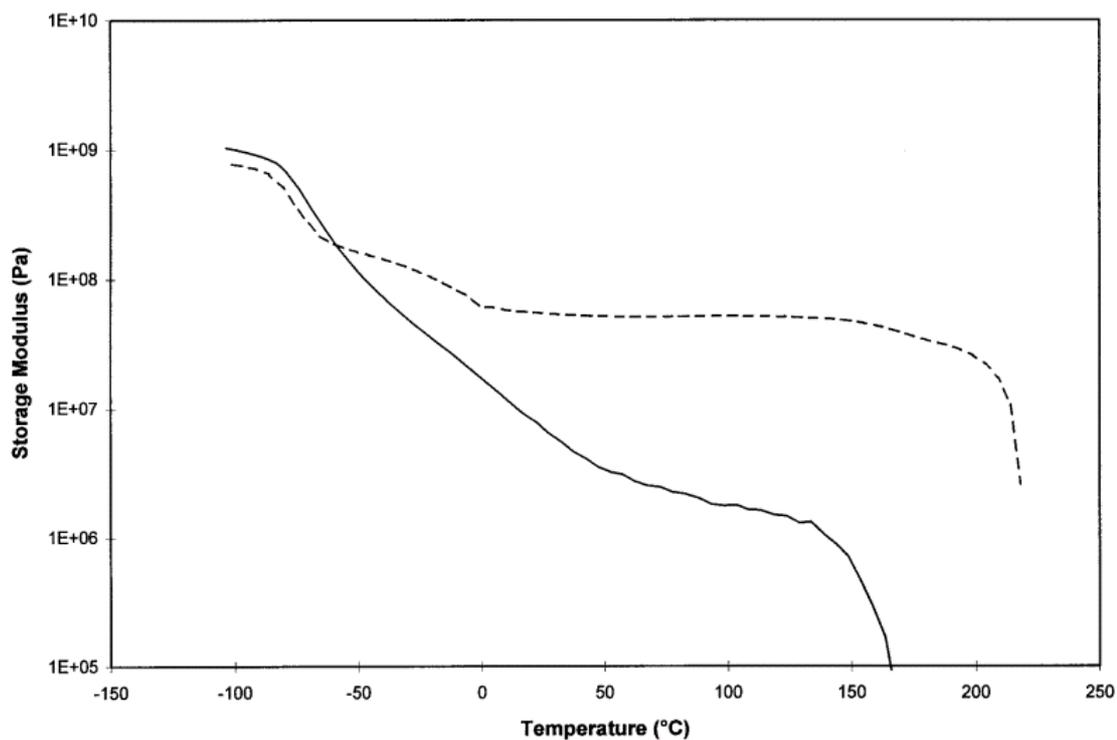


Рисунок 1.8 – Сравнение модулей упругости полиуретанов на основе (—) 20% t,t-Rmdi и (---)97% t,t-rMDI

При этом в полимерах, содержащих одновременно полиуретановые и полимочевинные связи данное различие не столь велико.

Динамические характеристики литевых полиуретановых материалов в связи с областью их применения исследованы в [130]. На рисунке 1.9 показана зависимость тангенса угла механических потерь от температуры в температурном диапазоне эксплуатации.

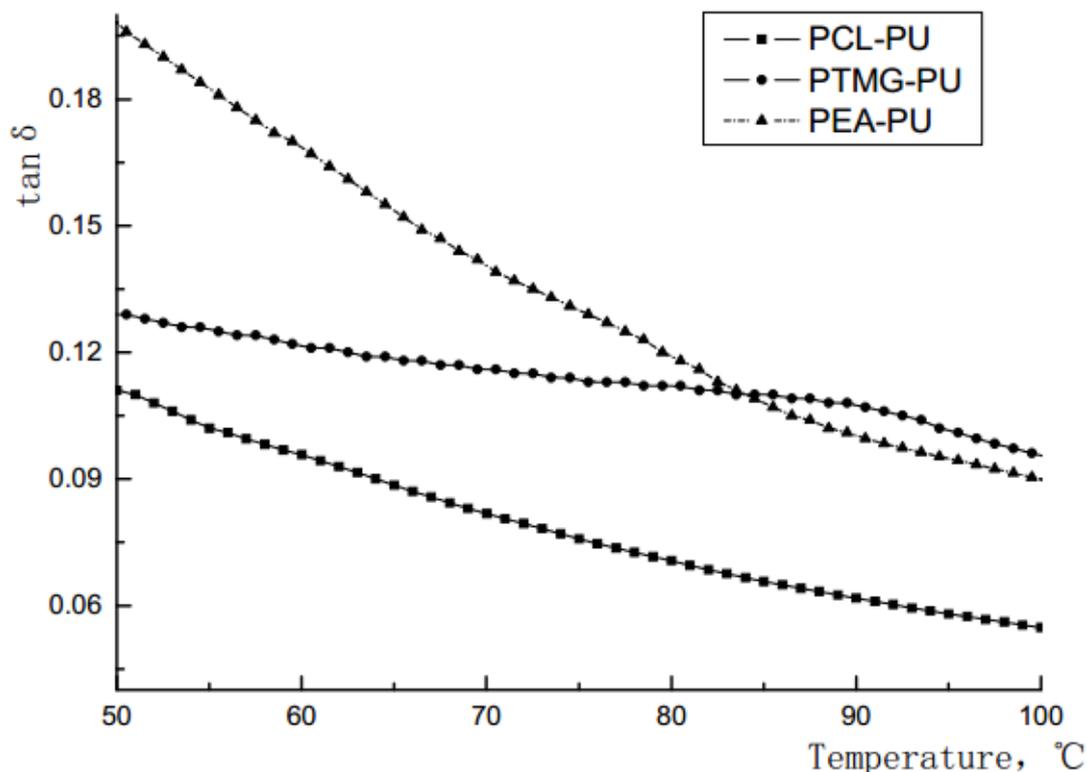


Рисунок 1.9 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры (PCL-PU – ПУ на базе поликапролактона, PTMG-PU политетрамэтиленгликоля, PEA-PU – полиэтиленадипината)

Чем меньше значение тангенса угла механических потерь при схожих значениях модуля упругости, тем меньше энергии динамического воздействия расходуется на теплообразование в материале. Таким образом, по графикам, аналогичным рисунку 1.9, можно выявить материалы с хорошими динамическими характеристиками.

К таким же выводам пришли исследователи [131]. Авторы отмечают, что, если известны значения тангенса угла механических потерь, зависящие от особенностей химической структуры полиуретана, возможно предсказание целесообразности применения полимера в качестве демпфера при выбранных температурах. При этом полученные данные позволяют прогнозировать – какой компонентный состав необходимо использовать для получения композита с нужной выраженной составляющей деформации – пластической или эластической.

Несмотря на очевидную практическую применимость результатов, полученных в рамках вышеописанной методологии исследований, в литературе отсутствуют сведения об изучении динамических характеристик полиуретановых многокомпонентных материалов. Исключением является лишь определение температур стеклования и особенностей кристаллизации в наномодифицированных системах [132]. В современном издании по химии и технологии полиуретанов [133], сведения о рекомендациях по условиям проведения измерений также отсутствуют. Имеется лишь перечень стандартов ASTM и ISO, распространяемых преимущественно на эластичные материалы в виде вулканизированных резин на основе высокомолекулярных каучуков.

1.4 Постановка задачи по материалам литературного обзора

Проведенный анализ литературных источников показал, что особенности вязкоупругих свойств ЭПУ (прежде всего в низкотемпературной области) во взаимосвязи со структурой и спортивно-техническими характеристиками практически не исследованы. Отсутствие данных, демонстрирующих специфику динамического и термомеханического поведения эластичных полиуретанов на основе олигодиендиолов, а также их смесей с олигоэфирполиолами в расширенном температурном интервале, предопределило необходимость проведения исследований, направленных на выявление наиболее информативных показателей механических свойств полимеров - тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и динамический модуль упругости (E'). При этом, нами учитывалось, что уровень этих показателей может значительно изменяться в зависимости от природы используемого полиола, типа и количества изоцианатного отвердителя, а также агентов удлинения и разветвления цепей, что связано со свойственным химии полиуретанов многообразием химических превращений (образование уретановых, мочевиновых, аллофанатных и др. связей). Кроме того, при постановке задачи принимались во внимание возможные различия, обусловленные параметрами сформировавшейся после отверждения структуры, имея ввиду соотношение

гибких и жестких блоков, степень сшивания, величины молекулярных масс отрезков цепи в виде M_c и т.п.).

Таким образом, задачами работы является:

- изучение влияния рецептурных факторов на температуру стеклования и динамические свойства эластичных полидиенуретанов;
- исследование совместимости олигодиендиолов с простыми олигоэфирполиолами и оценка физико-механических свойств полиуретановых материалов, полученных на основе таких комбинаций в зависимости от соотношения реагирующих групп, типа и количества агента разветвления цепи;
- исследовать динамические и низкотемпературные свойства полиуретановых материалов на основе смесей олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов методами ДМА и ТМА.

Глава 2 Объекты и методы исследований

2.1 Объекты исследований

Для решения поставленных в работе задач в качестве олигодиендиолов использовались:

1) сополимер бутадиена и изопрена ПДИ-1К (соотношение мономеров 0,8:0,2) с молекулярной массой 3000 – 3500. В соответствии с ТУ 38.103342-88 содержание гидроксильных групп 0,8 – 1,1 масс. %. Динамическая вязкость 3,25 Па·с (25 °С).

2) гомоолигомер бутадиена марки Krasol LBH 3000V (далее по тексту олигобутадиендиол-1). Молекулярная масса 2800 – 3200, содержание гидроксильных групп 1,4 %. Динамическая вязкость 20,0 Па·с (25 °С).

3) гомоолигомер бутадиена марки Poly BD R – 45 HTLO (далее по тексту олигобутадиендиол-2). Молекулярная масса 2800, содержание гидроксильных групп 1,4 %. Динамическая вязкость 5,00 Па·с (30 °С).

В качестве простых олигоэфирполиолов применялись продукты торговой марки «Лапрол», получаемые щелочной полимеризацией оксида пропилена (в том числе в комбинации с глицерином). Перечень лапролов и их основные характеристики приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1– Перечень и основные показатели использованных ОЭП

Наименование лапрола*	Молекулярная масса	Содержание гидроксильных групп, %	ТУ
373	370	13,8	ТУ 2226-017-10488057-94
1052	1050	3,2	ТУ 2226-411-05761784-95
2102	2100	1,6	ТУ 2226-411-05761784-95
3003	3000	1,7	ТУ 2226-022-10488057-9
4503	4500	1,3	ТУ 2226-017-10488057-94
5003	5000	1,1	ТУ 2226-017-10488057-94

Примечание* - последняя цифра в обозначении лапрола свидетельствует о функциональности продукта по гидроксильным группам

Объектами сравнения при оценке низкотемпературных и динамических свойств являлись образцы ЭПУ, полученные из следующих представленных на рынке уретанообразующих композиций:

- Эластекс-601ЭП (Россия) на основе смеси простого олигоэфирполиола марки Лапрол 5003 с диэтиленгликолем. Плотность при 20 °С 1450 кг/м³. Гидроксильное число 30 – 33 мг КОН / г, функциональность - 3.

- полиуретановая композиция Stobielast S154 (Германия), изготовленная на основе простого олигоэфирполиола, наполнителя, пигмента и тиксотропирующей добавки.

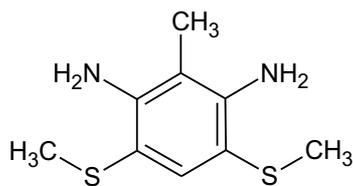
- полиуретановая композиция AveniR ZEVS (Россия), состоящая из смеси простых олигоэфирполиолов (лапролов 5003 и 373), наполнителей, пигментов и тиксотропирующей добавки. Плотность при 20 °С 1500 кг/м³.

Для отверждения композиций на основе олигодиендиолов, а также их смесей с простыми олигоэфирполиолами применяли:

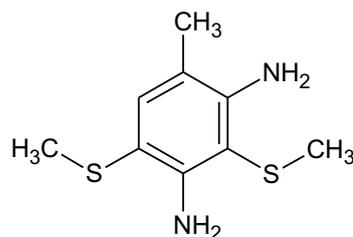
- полиизоцианатный отвердитель (ПИЦ) торговой марки Desmodur 44V20L с содержанием изоцианатных групп 30-32 % и динамической вязкостью при 25 °С 134 мПа·с (производитель Bayer International S.A., Германия);

- изоцианатный форполимер ФП – 2102 с содержанием NCO – групп 10 %, полученный взаимодействием толуилنديизоцианата с олигоксипропиленгликолем молекулярной массы 2100.

Агентом разветвления цепи служил глицерин, показатели которого соответствовали ГОСТ 6259-75, а также удлинители цепи – ароматические диамины торговых марок Ethacure 300 и МОСА. Ethacure 300 представляет собой смесь 2,4- и 2,6-изомеров 3,5-диметилтиотолуилен-диамина в соотношении 80/20 (см. нижеприведенные формулы). Молекулярная масса 214. Плотность при 20°С 1208 кг/м³. Содержание NH₂-групп – 12 %. Далее по тексту обозначается как Этакюр - 300.



3,5-диметилтио-2,6-толуолдиамин



3,5-диметилтио-2,4-толуолдиамин

Ароматический диамин МОСА – 4,4' метилен – бис – (о – хлоранилин) является продуктом конденсации о-хлоранилина с формальдегидом. Молекулярная масса 133. Далее по тексту МОСА.

Наполнителем служил мел природный марки МТД-1, соответствующий ТУ 21-020350-06-92.

В качестве влагопоглотителя использовалась обожженная известь марки А. Согласно ТУ 5744-411-05763458-2007 суммарная массовая доля оксидов кальция и магния находилась в пределах 50-90 %.

В качестве пластификаторов применяли продукты, свойства которых соответствовали НТД производителя:

- 1) масло-мягчитель для резиновой промышленности Нетоксол (ТУ 38. 101999-84);
- 2) хлорпарафин марки ХП-470 (ТУ 6-01-16-90).

Этилсиликат марки 40, показатели которого соответствовали ГОСТ 26371-84, вводился в компонент А как поверхностно-активное вещество.

В качестве катализатора реакции уретанообразования использовали 5 % раствор дибутилдилаурината олова (содержание олова 19 %) в уайт-спирите.

На основании проведенных исследований методом ДСК по выявлению наиболее эффективных термостабилизаторов [152 - 155, 181] использовали Irganox 1010 (пентаэритритол тетракис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил) пропионат). Содержание основного вещества 99,8%, массовая доля влаги не более 0,1%. Номер CAS 6683-19-8. Производитель BASF Chemical.

Для изучения низкотемпературных и динамических свойств полиуретанов в трудногорючем исполнении изготавливали образцы ЭПДУ, модифицированные

добавками антипиренов и замедлителей горения, перечень которых с указанием НТД представлен ниже:

- 1) Оксид алюминия с показателями, соответствующими ТУ 6-09-426-75
- 2) Полифосфат аммония серии APP-2. Номер CAS 68333-79-9. Производитель WellChem.
- 3) Тетрафтороборат аммония. Номер CAS 13826-83-0. Производитель ОАО ПТО Агропромсервис.
- 4) бура пятиводная Neobor (тетраборат натрия пентагидрат). Номер CAS 12179-04-3. Производитель Вогех.

В зависимости от необходимого цвета при изготовлении наполненного и пластифицированного компонента А в качестве пигментов применяли оксиды железа, хрома, цинка, титана и других элементов, а также органические азо-, и фталоцианиновые пигменты.

Наполненный компонент А, включающий олигодиендиол или его смесь с олигоэфирполиолом, пластификатор, влагопоглотитель, ПАВ, противостаритель и пигмент, готовили в шаровой мельнице с поэтапным дозированием наполнителя в течение 12-14 часов до степени перетира по прибору «Клин» не менее 80.

Для получения образцов ЭПДУ в навеску компонента А вводили расчетное количество изоцианатсодержащего отвердителя, агента разветвления цепи и катализатора уретанообразования. После тщательного перемешивания реакционную массу заливали в формы, поверхность которых предварительно была обработана антиадгезивом в виде раствора полиизобутилена в гексане. Отверждение композиции осуществлялось при комнатной температуре в течение 72 часов. Используемые при исследованиях растворители соответствовали требованиям нормативно-технической документации.

2.2 Методы исследований

Особенности динамических свойств ЭПДУ в расширенном температурном интервале и в условиях различного частотного воздействия исследовали путем выявления наиболее информативных показателей механических свойств полимеров - тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и динамический модуль упругости (E'). Для этого применяли метод динамического механического анализа и прибор Netzsch DMA 242E. В качестве режимов измерения использовали пенетрацию при различных частотах и, главным образом, режим растяжение при фиксированной частоте 1 Гц и амплитуде 30 мкм. Скорость нагрева образца составляла 1 К/мин.

Термомеханический анализ отвержденных образцов полиуретановых материалов проводили на анализаторе TMA 402 F1 Нурегіон (производства компании NETZSCH) в режиме проникновения (пенетрации) толкателем из кварцевого стекла с плоским концом \varnothing 1мм. Приложенная сила – 0,5 Н. Скорость нагрева (подъема температуры) – 5 К/мин, температурный диапазон измерений – -150 ÷ +150 °С. Размер образца: (\varnothing) – 9,5 мм, толщина – 1÷5 мм. Измерительная система в течение эксперимента продувалась инертным газом (гелий). Расход продувочного газа 20 мл/мин, защитного 20 мл/мин. Охлаждение системы осуществляли жидким азотом.

Оценку совместимости олигодиендиола с олигоэфирполиолами проводили следующими тремя методами:

1) Расчет параметров растворимости компонентов из условных величин энергий взаимодействия различных групп атомов, входящих в состав основного звена молекулярной цепи гидроксилсодержащих компонентов по уравнению Смолла:

$$\delta = \rho \sum F \cdot M^{-1} \quad (3)$$

где ρ – плотность олигомера, F – энергия взаимодействия определённой группы атомов, M – молекулярный вес повторяющегося звена.

2) В соответствии с методиками, описанными в [171 - 173], расчет параметр растворимости ОДД и ОЭП по методу А.А. Аскадского проводился по формуле:

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i}, \quad (4)$$

где ΔE^* - энергия когезии повторяющегося звена полимера, уменьшенный во столько раз, во сколько Ван-дер-Ваальсовский объем звена меньше мольного объем;

ΔV_i - инкремент объема рассматриваемого атома вычисляется как объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами

N_A - число Авогадро;

3) Визуальным методом экспериментального определения совместимости смеси олигодиендиол - олигоэфирполиол по появлению границы раздела расслаивающейся системы или помутнения при определенном соотношении компонентов (метод Добри и Бойер – Ковеноки). Суть метода заключается в том, что оба компонента тщательно перемешивают и переливают в пробирку. Если при этом раствор остается прозрачным, то полимеры считают совместимыми. При помутнении или расслоении смеси на два слоя, каждый из которых содержит в основном один из компонентов, данную комбинацию ОДД и ОЭП считают несовместимой. Расслоение смеси полимеров наблюдается при определенных для каждой пары соотношениях полимеров. Эксперимент проводили в течение 30 суток.

Свойства образцов ЭПДУ исследовали в соответствии с действующей нормативно-технической документацией: твердость (условные единицы Шор А) по ГОСТ 263-75; условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 270-75 на разрывной машине производства Zwick Roell при

скорости движения верхнего зажима 500 мм/мин; стойкость к термоокислительному старению в воздушной среде по ГОСТ 9.024-74.

Термоокислительную стабильность ЭПДУ изучали также методом ДСК в режиме регистрации времени индукционного окисления (ОИТ, ИВО). Отвержденные полиуретановые образцы тестировали с применением дифференциально-сканирующего калориметра теплового потока Netzsch DSC 204 F1 Phoenix в открытых алюминиевых тиглях. Нагрев до температуры испытания осуществляли со скоростью 10 К/мин в условиях постоянной продувки инертным газом (аргон). По достижении температуры испытания подачу инертного газа прекращали и начинали подавать кислород со скоростью 50 мл/мин. Все данные фиксировались и обрабатывались с использованием специализированного программного обеспечения Netzsch Proteus 6.

Испытания на гидролитическую стойкость образцов полиуретанов осуществляли путем их экспозиции в кипящей воде в течение заданного промежутка времени. После сушки образцов определяли физико-механические показатели и соотносили их с исходными значениями.

Определение параметров вулканизационной сетки ЭПДУ на основе смеси олигобутадиендиола-2 и олигоэфирполиолов проводилось следующим образом:

1. Определение количества золь-фракции осуществлялась набуханием отвержденных образцов полиуретанового материала в растворителе (толуоле) до достижения равновесной степени набухания с последующим их высушиванием и определением разницы масс исходного и высушенного после набухания образца.

Содержание золь-фракции (S , %) вычисляли по формуле:

$$S = \frac{m_{НАЧ} - m_{ВЫС}}{m_{НАЧ}} \cdot 100\% \quad (5)$$

где $m_{нач}$ – начальная масса образца; $m_{выс}$ – масса высушенного после достижения равновесной степени набухания образца.

2. Расчет равновесной степени набухания Q_p производится по формуле:

$$Q_p = \frac{\rho_k \left(\frac{P_{наб}}{P_{нач}} - 1 \right) + S}{\rho_p (F - S)} \quad (6)$$

где $P_{наб}$ – масса набухшего образца; $P_{нач}$ – масса исходного образца; $P_{выс}$ – масса высохшего образца; F – массовая доля ОДД и ОЭП; ρ_k и ρ_p – плотность гидроксилсодержащего компонента и растворителя, соответственно.

3. Степень сшивания молекул вычислялась по формуле:

$$\gamma = (S + \sqrt{S})^{-1} \quad (7)$$

4. Число химических узлов сетки рассчитывали по формуле:

$$N_c = \rho \cdot N_A / M_c \quad (8)$$

где ρ – плотность гидроксилсодержащего компонента; M_c – молекулярная масса среднего участка цепи между двумя соседними узлами пространственной сетки; N_A – число Авогадро.

Сравнительные испытания образцов спортивных покрытий с целью определения таких ключевых динамических показателей как «гашение силы» и «вертикальная деформация» проводились в соответствии с действующими нормативными стандартами EN 14808:2005 Surfaces for sports areas - Determination of shock absorption и EN 14809:2005 Surfaces for sports areas - Determination of vertical deformation, соответственно. Данный вид тестирования образцов синтетических покрытий осуществляли с помощью прибора «искусственный атлет» производства компании Deltec Equipment. При измерении показателя «гашение силы» ударная нагрузка с помощью пружины передается испытательной ногой со сферической основой, опирающейся на синтетическое покрытие. Нога оснащена преобразователем, позволяющим зарегистрировать пиковую силу в процессе удара. Эта пиковая сила сравнивается с результатом, полученным на твердом неэластичном (бетонном) полу, и рассчитывается процент уменьшения силы для синтетического покрытия. Согласно требованиям стандарта IAAF значения ГС должны быть в пределах 35 – 50 %. В другой комплектации этого же прибора возможно определение параметра «вертикальная деформация, когда груз с массой 20 кг падает на пружину, которая передает нагрузку испытательной ногой»

с плоской основой, опирающейся на покрытие. Посредством датчиков, установленных с левой и правой сторон испытательной ноги, регистрируется деформация в миллиметрах. Допустимый интервал от 0,6 до 2,5 мм.

Глава 3 Исследование влияния рецептурных факторов на температуру стеклования и динамические свойства эластичных полидиенуретанов

3.1 Особенности вязкоупругих свойств и специфика стеклования полиуретанов, полученных на основе гидроксилсодержащего сополимера бутадиена и изопрена ПДИ-1К

Специфика климата северных регионов предопределяет повышенные требования к работоспособности полимерных материалов. Прежде всего, это относится к нижнему температурному пределу их эксплуатации. В связи с этим, создание нехрупких при низких температурах полиуретановых материалов, перерабатываемых по энергосберегающей свободно-литьевой технологии, относится к числу приоритетных направлений современной химии и технологии высокомолекулярных соединений [134]. Помимо сохранения эластичности при низких температурах (до минус 60 °С), получаемые пространственно-структурированные полиуретаны должны обладать достаточно высоким модулем упругости до температуры плюс 60 °С. Совокупность обозначенных качеств является важным фактором с точки зрения эксплуатационных показателей при практическом применении таких материалов, например, в качестве синтетических спортивных покрытий.

На основании анализа научно-технических источников информации для получения морозостойких эластичных полидиенуретанов (ЭПДУ) нами за базовые были взяты олигодиендиолы (ОДД), у которых температура стеклования лежит в диапазоне ниже - 40°С. Данный выбор обусловлен спецификой химического строения молекул ОДД, линейностью их цепей и углеводородной природой, а также наличием двойных связей. Последние, соседствуя с простыми углерод-углеродными связями (см. модели звеньев олигомеров на рис. 3.1), понижают барьер вращения и уменьшают размер статистического сегмента. Как следствие, гибкость молекулярных цепей повышается, что отражается на снижении температуры стеклования.

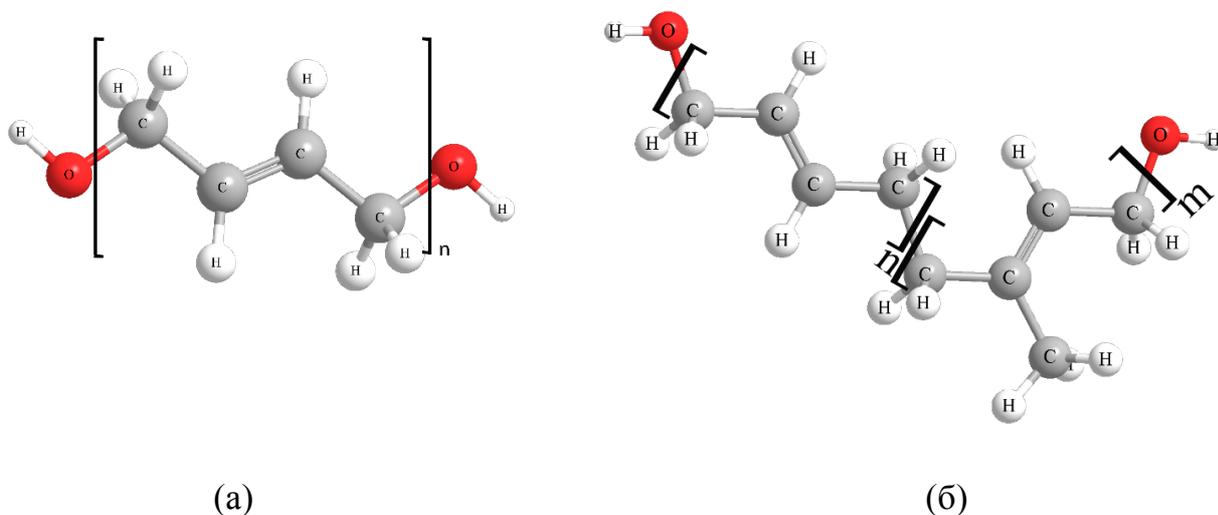


Рисунок 3.1 – трехмерные модели звеньев гидроксилсодержащих олигомеров: гомоолигомер бутадиена (а); сополимер бутадиена и изопрена (б)

Исходя из сказанного выше и с учетом объема производства, в качестве одного из основных объектов исследований был использован ОДД российского производства марки ПДИ-1К. Данный продукт представляет собой сополимер бутадиена и изопрена (соотношение мономеров 0,8:0,2) с молекулярной массой 3000-3500 и содержанием гидроксильных групп 0,8 – 1,1 масс. %. Именно такие величины ММ, содержание ОН-групп и бифункциональность молекул по гидроксильным группам предпочтительны для получения полиуретанов эластичного типа.

Ранее, с использованием ПДИ-1К, было изучено влияние состава отверждающей и катализирующей системы, температурно-концентрационных факторов в зависимости от ингредиентного состава на реологические характеристики, кинетику отверждения, закономерности сеткообразования и комплекс свойств материалов, в основе которых авторы использовали уретанообразующие композиции на базе этого олигомера в различных вариантах модификации рецептуры [66, 75, 135 - 144]. Полученные экспериментальные данные обсуждены в статьях [145 – 158], а также представлены в диссертационных

работах, выполненных под научным руководством академика РАН И.А. Новакова [159 – 162]. Вместе с тем, особенности вязкоупругих свойств таких материалов (прежде всего в низкотемпературной области) во взаимосвязи со структурой и их спортивно-техническими характеристиками практически не исследованы. Отсутствие данных, демонстрирующих специфику динамического и термомеханического поведения ЭПДУ в расширенном температурном интервале, предопределило необходимость проведения исследований, направленных на выявление наиболее информативных показателей механических свойств полимеров - тангенс угла механических потерь и динамический модуль упругости. Поскольку измерения посредством ДМА, а также ТМА, выполняются при малых напряжениях и деформациях (то есть в области линейной вязкоупругости), то это не приводит к разрушению образцов или изменению структуры исследуемых материалов. При этом, как отмечают авторы статьи [163], возможно получение не только абсолютных значений динамических механических модулей, но и выявление совокупности имеющих место релаксационных процессов исследуемого материала в широком интервале температур. Это представляет наибольший интерес в связи с необходимостью пополнения банка данных о динамических характеристиках полиуретановых покрытий.

Все вышесказанное требовало детализированного исследования структуры в широком интервале температур с выявлением фазовых переходов, температуры стеклования и других процессов, связанных с качественными преобразованиями ЭПДУ, как в «чистом» виде, так и в высоконаполненных и пластифицированных вариантах таких материалов, предназначенных для практического использования. Первичными объектами изучения явились «чистые» образцы ЭПДУ на основе ПДИ-1К, не содержащие пластификатора, наполнителя, пигмента, противостарителя и других добавок. Иначе говоря, олигомер с определенным количеством реакционноспособных гидроксильных групп отверждали расчетным количеством ПИЦ в присутствии глицерина в качестве АРЦ в условиях эквимольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп под действием оловоорганического катализатора уретанообразования. В соответствии с

имеющимися представлениями о блочной (сегментированной) структуре полиуретанов [23] они содержат эластичные (гибкие) блоки, определяемые природой и ММ полиола, а также жесткие сегменты, природа которых зависит от типа удлинителя и/или агента разветвления цепи и использованного изоцианатсодержащего компонента. В получаемых в нашем случае при вышеобозначенных условиях ЭПДУ должны преобладать уретановые группы. Схематично структура таких материалов представлена на рис. 3.2.

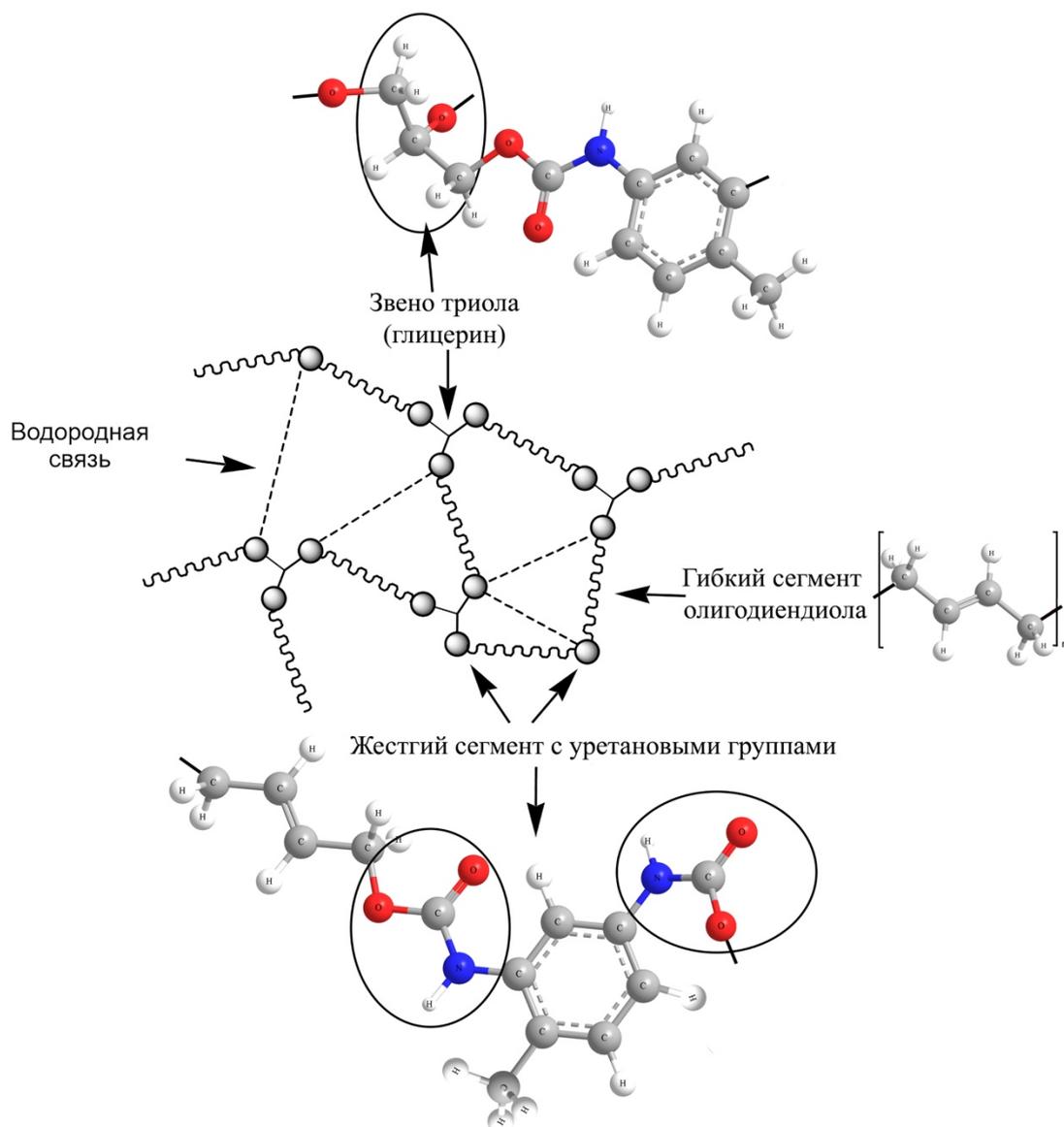


Рисунок 3.2 – Схематическое изображение пространственной сетки полиуретанового материала, полученного взаимодействием олигодиендиола, полиизоцианата и агента разветвления цепи (глицерина)

Другими словами, в таком варианте синтеза ЭПДУ (т.е при эквимольном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп и использовании триола в качестве АРЦ) его структура характеризуется микрофазовым разделением из-за наличия жестких и эластичных блоков. Особенностью материалов этого типа является также образование физических (водородных) связей. Следует отметить, что нами учитывалось, что от соотношения таких блоков и уровня межмолекулярного взаимодействия, обусловленного количеством физических связей, будут зависеть свойства ЭПДУ. Применительно к настоящей работе, акцент делается, главным образом, на выявление особенностей динамических и низкотемпературных свойств.

Исходя из сказанного выше, методом динамического механического анализа на приборе Netzsch DMA 242E были определены температуры стеклования, фактор потерь (тангенс угла) и динамический модуль упругости полиуретанов. В качестве базовой измерительной геометрии использован режим пенетрации при различных температурах и частотах. Скорость нагрева образца составляла 1 К/мин. Результаты испытания таких («чистых») ЭПДУ методом ДМА представлены на рис. 3.3.

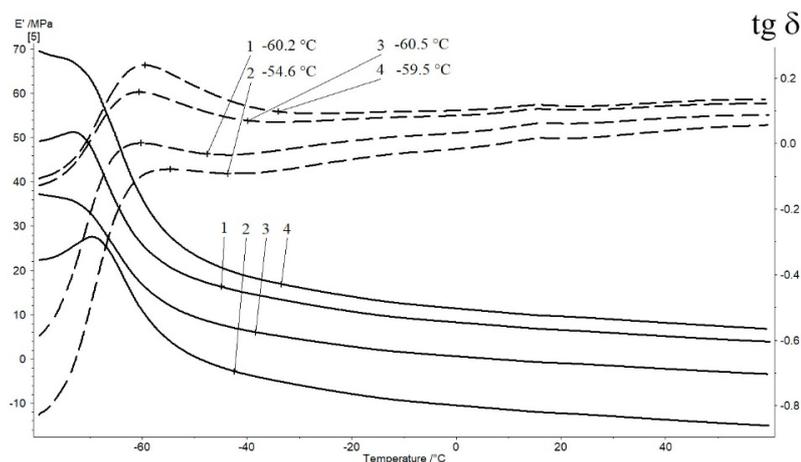


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и динамического модуля упругости (E') ненаполненного и непластифицированного образца на основе олигомера ПДИ-1К, полученного отверждением под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи глицерина при соотношении $\text{NCO:OH} = 1$. Условия испытания: пенетрация индентером 0,5 мм при частоте: 1 – 0,333 Гц, 2 – 0,25 Гц, 3 – 0,2 Гц, 4 – 0,167 Гц

Из температурных зависимостей динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь, снятых при различных частотах нагружения в условиях линейного температурного сканирования образца в режиме нагревания, следует, что температура стеклования ненаполненного и непластифицированного («чистого») ЭПДУ на основе олигомера ПДИ-1К, полученного отверждением в присутствии полиизоцианата и глицерина при соотношении NCO / OH = 1, находится в пределах интервала от минус 54,6 до минус 60,5 °С. Как видно, данный интервал определенным образом зависит от частоты приложенной осциллирующей нагрузки (см. рис. 3.3).

На рис. 3.4 представлены результаты испытания идентичного образца полиуретана, но проведенные другим методом – с помощью термомеханического анализа (ТМА).

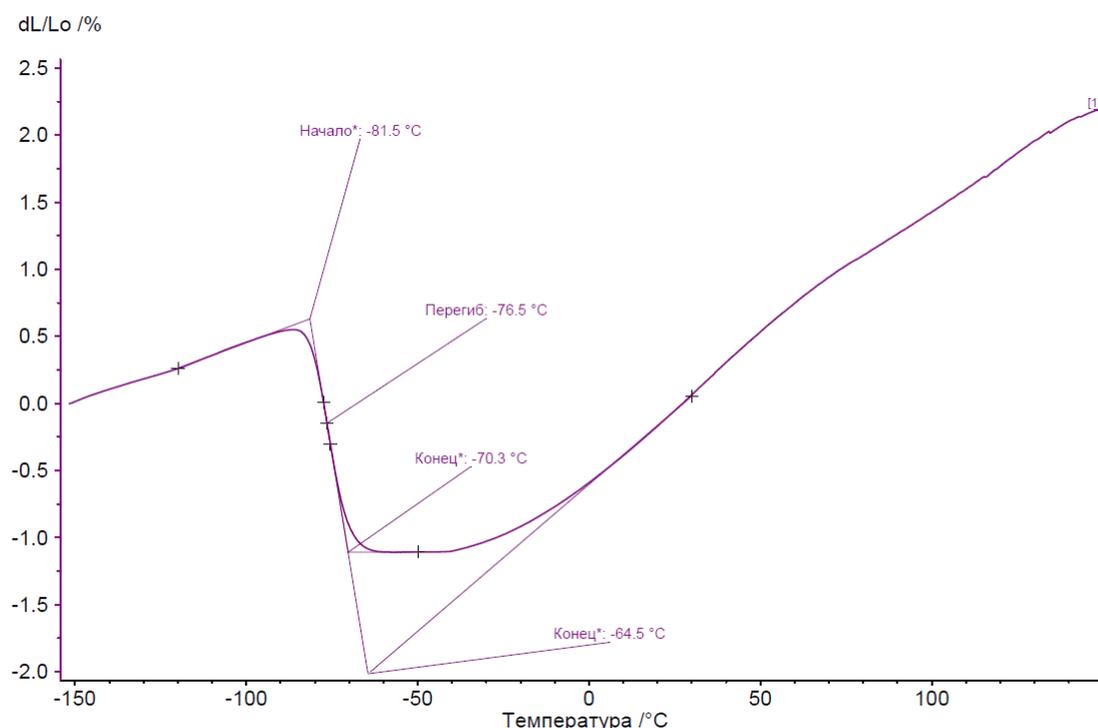


Рисунок 3.4 – Данные термомеханического анализа ненаполненного и непластифицированного образца на основе олигомера ПДИ-1К, полученного отверждением под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи глицерина при соотношении NCO/OH = 1. Условия испытания: пенетрация, приложенная сила – 0,5 Н, скорость подъема температуры – 5 К/мин

Испытания образцов проводили на анализаторе TMA 402 F1 Hyperion (фирма NETZSCH) в режиме пенетрации толкателем из кварцевого стекла с диаметром 1 мм. Приложенная сила составляла 0,5 Н, скорость подъема температуры 5 К/мин. Измерительный блок в течение эксперимента продувался гелием с расходом газа 20 мл/мин. Охлаждение измерительной геометрии и образцов осуществляли жидким азотом.

Согласно данным TMA, проведенного в указанных условиях, область стеклования протестированного образца ЭПДУ на основе олигомера ПДИ-1К находится в пределах от $-81\text{ }^{\circ}\text{C}$ (начало перехода) до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (конец перехода) с перегибом при температуре $-76,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом обратим внимание на то, что температурное значение конца перехода из стеклообразного состояния в некоторой степени зависит от того, как определять абсциссу точки пересечения касательных на термомеханической кривой образца (см. рис. 3.4). Так или иначе, эти данные, в целом, коррелируют с представленными выше результатами ДМА. Некоторые отличия, заключающиеся в более высоких значениях $T_{ст}$ по данным ДМА по сравнению с TMA, по всей видимости, связаны с частотным воздействием при использовании динамического метода, в то время как TMA проводится в условиях постоянного статического нагружения.

Таким образом, двумя независимыми методами термического анализа нами была выявлена высокая эффективность использования олигодиендиола типа ПДИ-1К для создания морозостойких ЭПДУ, поскольку получаемый на его основе материал в отвержденном виде характеризуется достаточно низкой температурой стеклования. Вместе с тем, следует сделать акцент на том, что широкое практическое внедрение ЭПДУ на основе индивидуального олигомера (имея в виду ненаполненные системы) проблематично ввиду малой рентабельности и относительно высокой стоимости такого материала. Как показано в литературном обзоре данной диссертации, на рынке преобладают высоконаполненные уретанобразующие композиции. В свою очередь, высокое наполнение достигается благодаря сравнительно большому содержанию в рецептуре пластификатора. Именно эти факторы в совокупности обеспечивают достижение необходимого

баланса между стоимостью и требуемыми технологическими (свободно-литьевыми) свойствами композиций. Помимо олигомера, наполнителя и пластификатора в состав обычно входят и другие ингредиенты: влагопоглотители, реологические добавки в виде ПАВ, стабилизаторы, пигменты и т.п. Учитывая это, все дальнейшие исследования нами проводились с использованием востребованных на практике наполненных и пластифицированных уретанообразующих композиций, способных отверждаться при плюсовой температуре окружающей среды, в том числе, разработанной и запатентованной нами композиции в трудногорючем исполнении [164].

Один из примеров, иллюстрирующий полученные результаты испытаний методом ДМА образцов, наполненных карбонатом кальция и пластифицированных маслом типа «Нетоксол», взятых в количестве 150 и 45 масс. ч, соответственно, представлен на рис. 3.5.

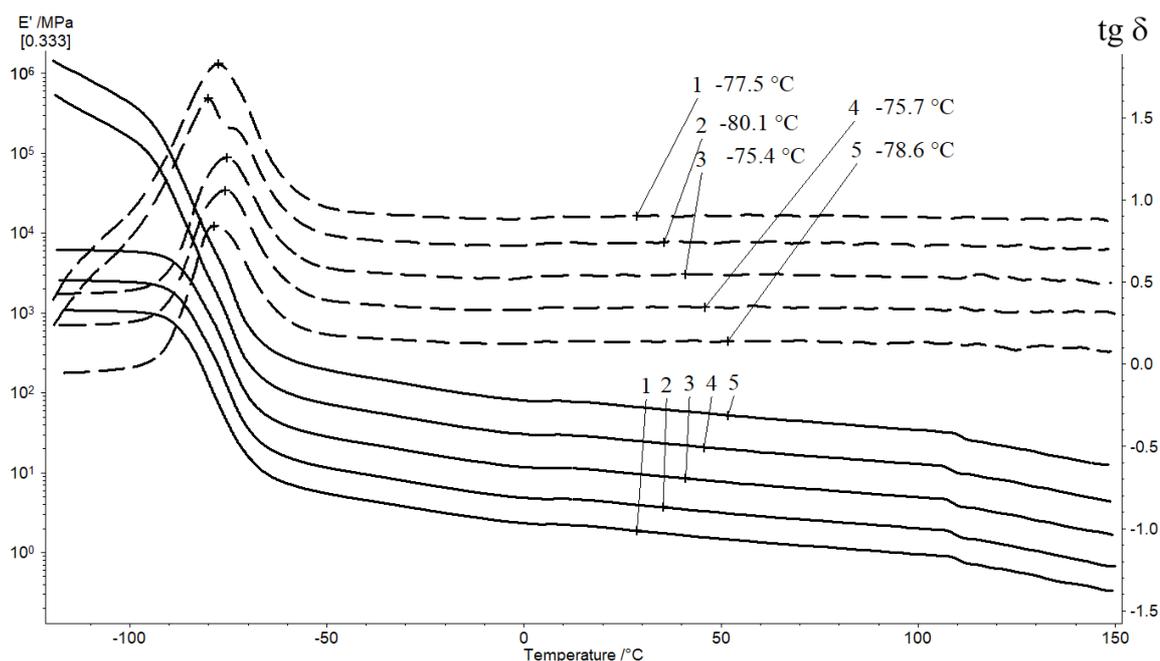


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и динамического модуля упругости (E') наполненного и пластифицированного образца на основе олигомера ПДИ-1К (соотношение NCO/OH = 1). Условия испытания: пенетрация индентером 0,5 мм при частоте: 1 – 0,1 Гц, 2 – 0,167 Гц, 3 – 0,2 Гц, 4 – 0,25 Гц, 5 – 0,5 Гц

Эксперименты, проведенные при различных частотах, показали, что характер температурных зависимостей динамического модуля и тангенса угла механических потерь, в целом, идентичен материалу на основе «чистого» олигомера (см. рис. 3.3). Однако, при прочих равных условиях, максимум на кривых $\text{tg } \delta$, отождествляемый с температурой стеклования, фиксируется в более низкотемпературной области (сравнение кривых на рисунках 3.3 и 3.5). Разница, составляющая около 10 градусов, детерминирована, очевидно, наличием в испытуемом образце достаточно большого количества пластификатора. По этой причине значение $T_{\text{ст}}$ смещается в более низкотемпературную область. Как следствие, это позитивно сказывается и на морозостойкости таких полиуретанов.

Общий сопоставительный анализ зависимостей $\text{tg } \delta$ и E' от температуры показывает наличие трех областей. Первая область от -150 °С до, примерно, -90 °С. В данном диапазоне E' незначительно убывает, а $\text{tg } \delta$ остается практически неизменным, что объясняется низкими интенсивностью молекулярного движения и диффузией сегментов макромолекул. Материал находится в стеклообразном состоянии, при котором с точки зрения физической кинетики, сегментальная подвижность «заморожена». Незначительные изменения динамического модуля обусловлены, вероятно, тем, что при постепенном повышении температуры в пространственно-сшитом полиуретане начинается последовательное «размораживание» определенных видов молекулярного движения. Если в ходе экспериментов при каждой установленной температуре дожидаться постоянства измеряемых величин (E' и $\text{tg } \delta$), то в соответствии с теорией стеклования каждой температуре должно соответствовать свое равновесное состояние, которое характеризуется некоторой структурой и молекулярной подвижностью. В нашем случае, времена релаксации довольно велики, что связано с очень низкими температурами, а также с тем, что ЭПДУ является пространственно-сшитым. Подвижность сегментов и макромолекул в каждом конкретном случае во многом определяется гибкими (эластичными) блоками, характерными для структуры полиуретана (см. рис. 3.2).

Особенностью второй области, которая наблюдается на кривых рисунка 3.5 в интервале примерно от $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, является резкое уменьшение E' и возрастание $\text{tg } \delta$. Столь существенные изменения температурной зависимости динамических свойств связаны с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или наоборот). Как известно [165], данная релаксационная область трактуется и терминологически определяется как область α - релаксации. В результате повышения температуры происходит «размораживание» сегментальной подвижности микроброуновского типа, что и приводит к резкому изменению динамического модуля. Можно видеть, что в данной области α - релаксации имеет место уменьшение значений E' практически на два порядка.

Из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь следует, что, по сути, регистрируется один температурный переход, соответствующий α - релаксации, что может говорить о достаточно равномерной пространственной сетке исследованного ЭПДУ.

Третья область (от -50 до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, включительно) независимо от частоты воздействия на образец характеризуется постоянством значений $\text{tg } \delta$ и постепенным незначительным снижением динамического модуля упругости. При более высоких температурах эксперименты не проводились из-за резко развивающихся термодеструктивных процессов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу соответствия эластичных полидиенуретанов на основе олигодиендиола марки ПДИ-1К, синтезированных при эквимольном соотношении NCO к OH, требованиям по морозостойкости. В пластифицированном варианте материал сохраняет эластичность включительно до минус $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. При повышенных температурах порядка $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ модуль упругости образцов таких ЭПДУ находится в приемлемых пределах от 5 до 12 МПа. Вместе с тем, поскольку структура и свойства ЭПДУ во многом определяются исходным ингредиентным составом и помимо типа и содержания ОДД в уретанообразующей композиции зависят от

соотношения реагирующих групп, природы и количества использованного агента разветвления и/или удлинения цепи и других факторов, было необходимо отдельно изучить эти аспекты. При этом экспериментальная верификация вопроса проводилась в сочетании с определением таких важных динамических показателей для спортивных синтетических покрытий как «гашение силы» и «вертикальная деформация».

3.2 Исследование влияния соотношения реагирующих групп, количества АРЦ и содержания олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре на температуру стеклования, показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» отвержденных ЭПДУ

В предыдущем разделе представлены и обсуждены температурные зависимости E' и $\operatorname{tg} \delta$. Эти зависимости получены при постоянной частоте воздействия, что означает постоянство времени воздействия. Исходя из принципа температурно-временной суперпозиции, согласно которому одного и того же механического отклика материала можно добиться либо изменением времени воздействия при постоянной температуре (т.е. при постоянном времени релаксации) либо изменением времени релаксации при изменении температуры при постоянном времени воздействия, последующие наши испытания методом ДМА были ориентированы на определение фактора потерь (тангенса угла) и нахождение температуры стеклования по пику на соответствующей кривой с использованием одной частоты (1 Гц) при фиксированной амплитуде воздействия (30 мкм). Кроме того, специфика стеклования ЭПДУ и наличие в них других переходов параллельно изучались посредством ТМА.

Температурная зависимость тангенса угла механических потерь образца ЭПДУ, полученного при эквимольном соотношении NCO/OH, представлена на рис. 3.6. Можно видеть, что максимум на кривой зависимости $\operatorname{tg} \delta=f(T)$, отождествляемый как температура стеклования, зафиксирован при $-87,2$ °С. Результаты аналогичных исследований применительно к другим образцам ЭПДУ

приведены в таблице 3.1, данные которой иллюстрируют влияние соотношения NCO к OH, варьируемое за счет дозировки ПИЦ по отношению к суммарному количеству гидроксильных групп ПДИ-1К и глицерина, на температуру стеклования, а также на значения модуля упругости при трех температурах. Обращает на себя внимание, что изменение соотношения NCO/OH в варьируемых пределах явно выраженного влияния на $T_{ст}$ исследованных ЭПДУ не оказывает. Округленные значения $T_{ст}$ находятся в пределах $-85\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вместе с тем, анализ значений E' , определенных при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, показывает, что имеет место устойчивая тенденция по увеличению E' в зависимости от соотношения NCO/OH. В условиях избытка изоцианатных групп показатели динамического модуля упругости выше, что мы объясняем возрастанием доли жесткоцепных уретановых фрагментов в структуре ЭПДУ (см. схему на рис. 3.2).

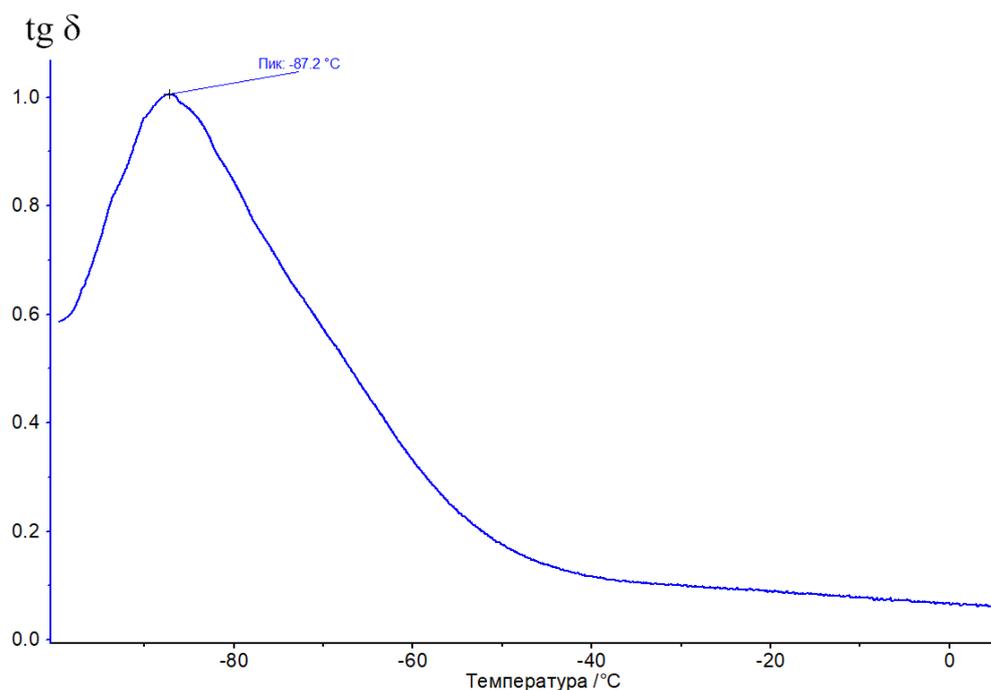


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ЭПДУ, полученного при эквимольном соотношении NCO / OH. Режим испытания: растяжение, амплитуда 30 мкм, частота 1 Гц, скорость нагрева 1 К/мин.

Таблица 3.1 – Значения температуры стеклования и динамического модуля упругости (E') образцов* при различных температурах в зависимости от соотношения NCO / OH

Соотношение NCO / OH	$T_{ст}$ (°C), определенные по максимуму зависимости $tg \delta = f(T)$	Значения E' (МПа) при различных температурах		
		при $T_{ст}$	при 0 °C	при 25 °C
0,8	- 88,0	144,7	4,8	4,1
1,0	- 87,2	155,3	5,9	4,6
1,2	- 90,2	156,3	6,1	5,2
1,4	- 84,7	147,5	6,7	6,2
1,6	- 84,8	135,2	7,7	7,3
1,8	- 85,2	123,9	8,1	7,9

Примечание* - Массовая доля олигомера ПДИ-1К, пластификатора и наполнителя в образцах составляет 50, 15 и 20 %, соответственно. Влагопоглотитель, агент разветвления цепей, пигмент, противостаритель и технологические добавки – остальное (в сумме 15 масс. %)

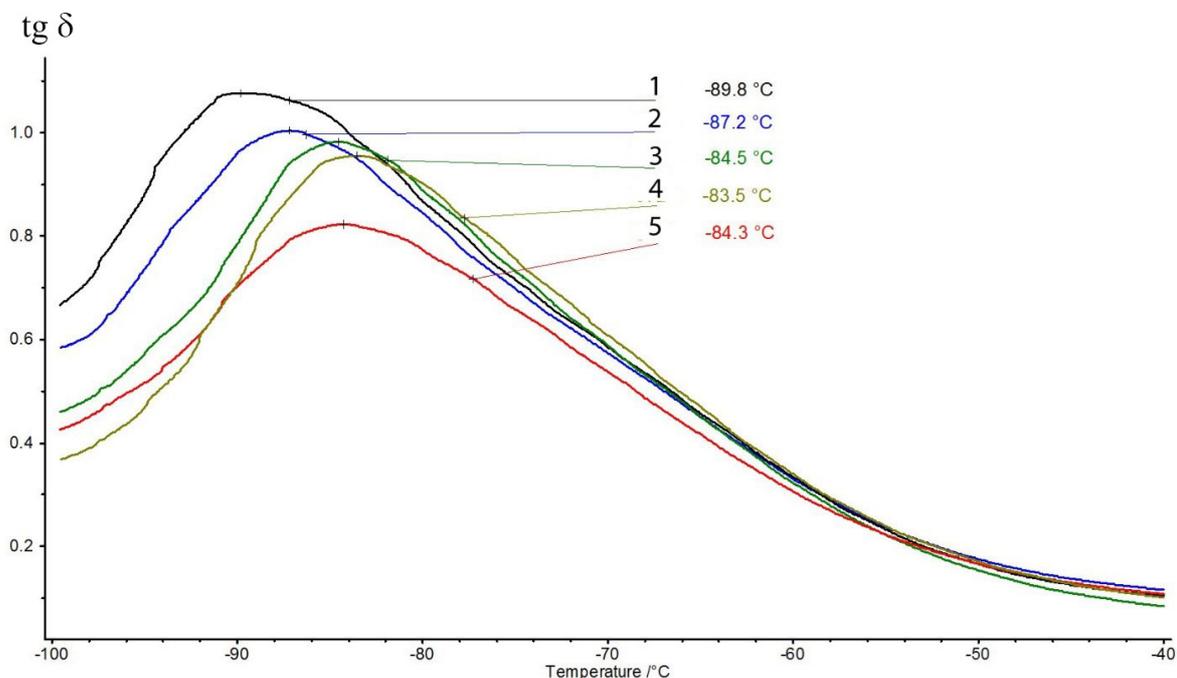


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных при эквимольном соотношении NCO/OH и различном содержании агента разветвления цепи (масс. ч. глицерина в расчете на 100 масс. ч. уретанообразующей композиции): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 3,0. Режим проведения динамического механического анализа и состав образцов аналогичны указанным на рисунке 3.6

Если структуру регулировать путем изменения количества узлов сетки (разветвлений) за счет содержания глицерина в качестве АРЦ, то профиль

температурных зависимостей тангенса угла механических потерь таких полиуретановых материалов (полученных при эквимольном соотношении NCO/OH) на основе ПДИ-1К кардинально не меняется (рис. 3.7).

Из кривых рис. 3.7 видно, что округленные численные значения $T_{ст}$ также находятся в пределах $-84\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это означает, что вклад узлов сетки, обусловленный дозировкой в рецептуре трехфункционального низкомолекулярного спирта (глицерина) в качестве АРЦ не столь значим. Следовательно, с точки зрения диссипативных свойств полиуретановых материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях отрицательных температур, при практическом рецептуростроении с целью создания морозостойких ЭПДУ с использованием олигодиендиола ПДИ-1К возможно применение композиций с различным соотношением NCO/OH, в том числе – в варианте избытка изоцианатных групп по отношению к гидроксильным. В пользу этого дополнительно свидетельствуют данные ТМА, в частности, характер кривых 3–6 на рис. 3.8.

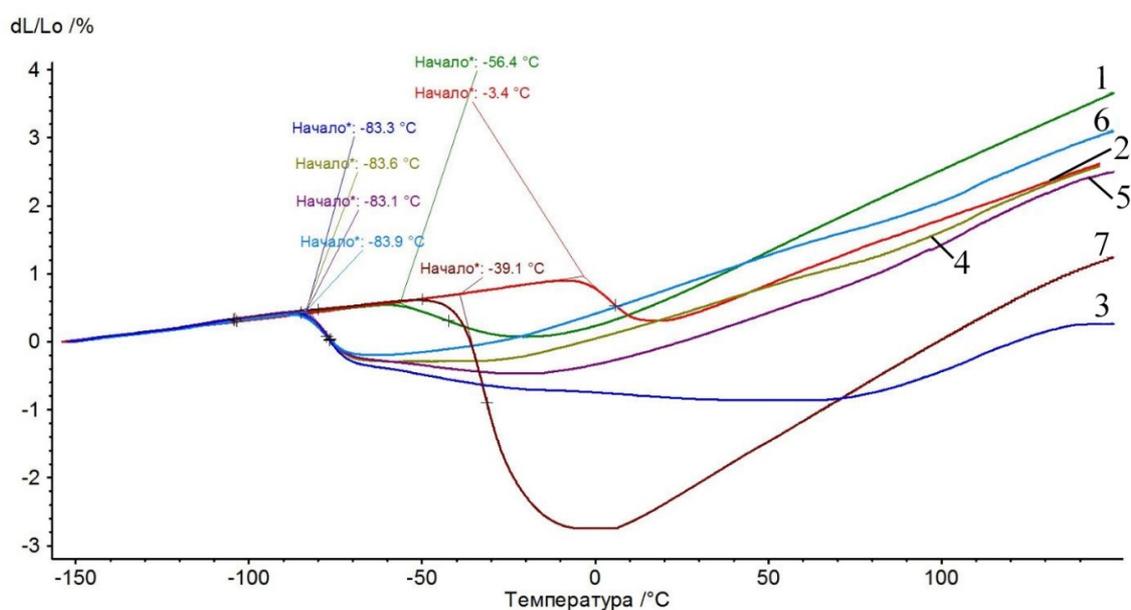


Рисунок 3.8 – Сравнительные данные термомеханического анализа эластичных полиуретанов в зависимости от природы использованного полиола и соотношения реагирующих групп: 1- промышленный образец на основе простого олигоэфира марки Лапрол 5003 с добавкой диэтиленгликоля; 2- промышленный образец на основе смеси простых олигоэфиров марок Лапрол 5003 и Лапрол 373 (продукт AveniR ZEVS); 3-6 образцы на основе ПДИ-1К с соотношением NCO / OH, равным 0,8; 1,0; 1,2 и 1,4, соответственно; 7- промышленный образец на основе простого олигофира марки Stobielast S154. Условия испытания: пенетрация, приложенная сила – 0,5 Н, скорость подъема температуры – 5 К/мин

Из данных ТМА рис. 3.8 можно достаточно четко проследить влияние природы полиольного компонента на температуру стеклования, регистрируемой по точке начала перегиба температурной зависимости деформации при указанных условиях испытаний. Наиболее низкие значения $T_{ст}$ характерны для образцов на основе олигодиендиола ПДИ-1К (кривые 3,4,5 и 6), полученных при различном соотношении реагирующих групп, что подтверждает результаты ДМА, обсужденные применительно к рис. 3.6. Несколько выше значение $T_{ст}$ для образца под номером 1 (кривая зеленого цвета), синтезированного на основе трехфункционального олигофира и диольного удлинителя цепи (ДЭГ). По всей видимости, это связано со сравнительно высокой (5000) молекулярной массой этой марки Лапрола, что, в свою очередь, сказывается на особенностях формирующейся структуры полиуретанов в части специфики образования гибких сегментов, ответственных за низкотемпературные свойства. И наоборот, наиболее высокой $T_{ст}$ (начало процесса стеклования регистрируется уже при температуре около $-3,5$ °С) отличается материал, в основе которого использован низкомолекулярный трехфункциональный простой олигоэфир Лапрол 373 с молекулярной массой 370 (зависимость 2 красного цвета).

В продолжение анализа кривых ТМА рисунка 3.8 отметим относительно невысокую деформацию как фактора пенетрации индентера в массив образца. Для большинства изученных материалов характерно, что в области расстекловывания индентер при заданной нагрузке проникает в массив образца незначительно. Можно видеть, что деформация составляет величины порядка 0,5–0,7 %. Лишь для образца 7 регистрируется несколько более высокое значение (около 2,8 %). В целом, такое термомеханическое поведение характерно для пространственно-сшитых полимеров с высокой степенью сшивания. При последующем подъеме температуры (включительно до 150 °С) дополнительных перегибов на кривых не обнаруживается. При плюсовых температурах имеет место обратный процесс – «выталкивание» индентера из-за теплового расширения материала, что соответствующим образом отражается на кривых ТМА в виде увеличения значений деформации.

Таким образом, полученные нами данные по выявлению характерных величин $T_{ст}$ достаточно убедительно демонстрируют преимущества полидиенуретановых материалов по сравнению с полиэфируретановыми по уровню их морозостойкости. При этом представлялось важным понимание – влияет ли содержание олигодиендиола в рецептуре уретанообразующей композиции на температурную область стеклования? Результаты экспериментальной проверки, осуществленной с целью ответа на этот вопрос, приведены на рис. 3.9.

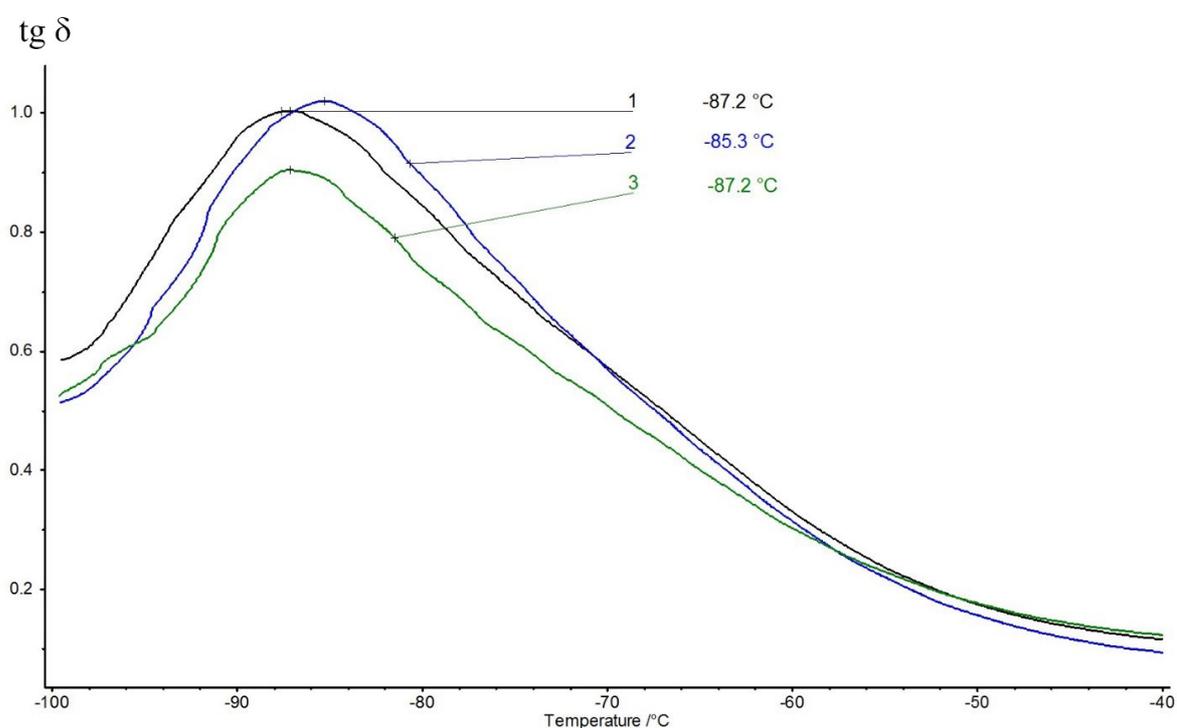


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных при эквимольном соотношении NCO/OH и различной доле олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре, масс. %: 50 (1), 40 (2) и 30 (3), соответственно

Из характера температурных зависимостей рис. 3.9 следует, что содержание в рецептуре олигодиендиола ПДИ-1К в количестве 30 - 50 масс. % (что соответствует традиционным дозировкам связующего при получении, например, материалов для покрытий спортивного назначения) практически не влияет на температуру стеклования таких ЭПДУ. Это обстоятельство является очень

важным, поскольку требования международной федерации легкой атлетики (IAAF) и других видов спорта строго регламентируют [1] ряд параметров синтетических покрытий на соответствие стандартам.

В частности, как отмечено в литературном обзоре (см. главу 1 настоящей рукописи диссертации) к основным динамическим характеристикам относятся такие показатели как force reduction (FR, гашение силы) и вертикальная деформация [4, 5]. Там же отражены методические аспекты и приборная база по определению показателей «гашение силы» (ГС) и «вертикальная деформация» (ВД). Допустимый интервал для ГС составляет 35-50 %, а для показателя ВД должен находиться в пределах от 0,6 до 2,5 мм.

Поскольку названные выше показатели являются температурно-зависимыми, то для их изучения эффективно проведение динамического механического анализа. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию зависимости свойств получаемых полиуретанов от структуры полиолов, типа изоцианатного компонента, природы удлинителя и разветвителя цепи (например, [140, 141]), именно динамические характеристики литевых полиуретановых материалов исследованы недостаточно. Только авторами работы [106] с использованием приборов «искусственный атлет» и ДМА предпринята попытка выявить зависимость показателей ГС спортивных покрытий легкоатлетических дорожек от вязкоупругих свойств материалов и геометрии образца. При этом все лабораторные испытания по определению значений ГС и тесты ДМА были выполнены ими лишь при температуре 21 ± 2 °С.

Другая проблема заключается в том, что для удешевления покрытия все производители стараются минимизировать в композициях долю олигомерного связующего как наиболее дорогого ингредиента. В свою очередь, это может негативно сказываться на динамических свойствах материалов. Как следствие, из-за несоответствия покрытия регламентированным требованиям спортивное сооружение может быть не аттестовано и не допущено для проведения соревнований определенного уровня. Поэтому нахождение компромисса в этих аспектах является актуальной проблемой.

В связи с вышеизложенным, нами была проведена серия специальных экспериментов, направленных на изучение динамических характеристик полиуретановых материалов в зависимости от доли олигомерного связующего в рецептуре, соотношения NCO / OH и количества АРЦ, а также влияние низких температур на эти характеристики [166].

Показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» определяли в соответствии с требованиями IAAF с помощью прибора «Искусственный атлет» производства Deltac Equipment в комплектациях 2А и 3А, соответственно. Данная методика имитирует особенности взаимодействия синтетического покрытия со стопой спортсмена. Модельное изображение такого взаимодействия на разных стадиях контакта приведено на рис. 3.10.

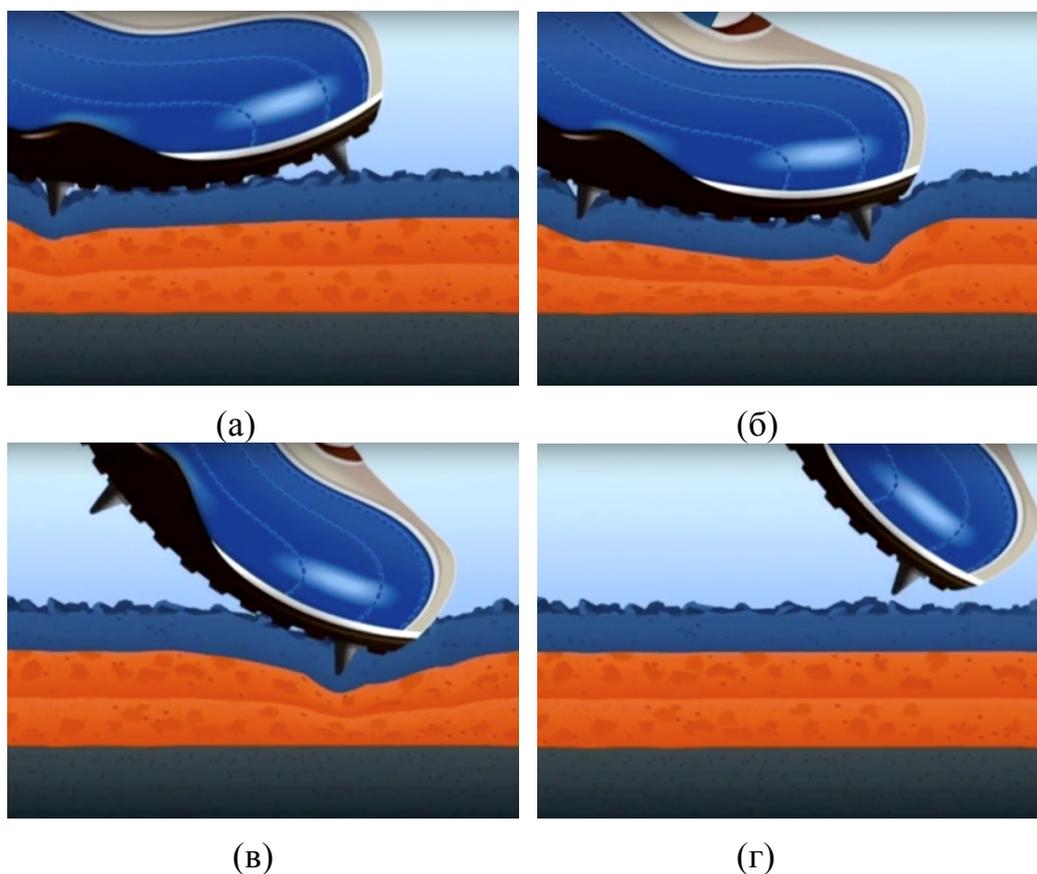


Рисунок 3.10 – Модельное изображение, характеризующее различные этапы (а – г) взаимодействия стопы спортсмена с поверхностью полиуретанового покрытия

Исходя из феноменологической картины изображений а – г на рис. 3.10, очевидно, понятна важная роль упруго-деформационных качеств полиуретанового

материала с точки зрения эксплуатационных свойств. Уместно и предположение, что эти качества могут существенно отличаться в зависимости от рецептуры, а также от температуры окружающей среды.

В таблице 3.2 представлены данные по определению показателей «гашение силы» и «вертикальная деформация», полученные нами для образцов с различным содержанием олигомерного связующего и при эквимольном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп. Тесты проведены при комнатной температуре.

Таблица 3.2 – Влияние содержания олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре уретанообразующей композиции на показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» отвержденного материала

Наименование показателя соответствия нормативом IAAF	Доля олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре композиции, %						
	28	30	32	34	40	50	100
Гашение силы, %	28,1	28,5	29,2	33,0	38,4	42,4	45,0
Вертикальная деформация, мм	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,1	2,4

Анализ данных таблицы 3.2 показывает, что имеет место определенная зависимость между долей олигомерного связующего в уретанообразующей композиции и искомыми показателями для отвержденного материала покрытий. Наименьшие значения ГС (28,1 % и 29,2 %) характерны для образцов, в основе которых использовали соответственно 28 и 32 % олигомера ПДИ-1К. Другими словами, разница в амортизирующем эффекте при варьировании доли олигомера в обозначенных пределах практически отсутствует. Вместе с тем, при увеличении в рецептуре содержания олигомера до 34 % показатель ГС изменяется уже более значительно и достигает 33 %, приближаясь к нижнему нормативному пределу 35 %. В процессе исследований нами установлено, что дозировка олигомера, гарантирующая достижение необходимого уровня данного показателя при соответствующих степени наполнения, содержании пластификатора и количестве АРЦ (глицерина) при условии эквимольного соотношения NCO к ОН, должна составлять 37 и более % (см. рис. 3.11).

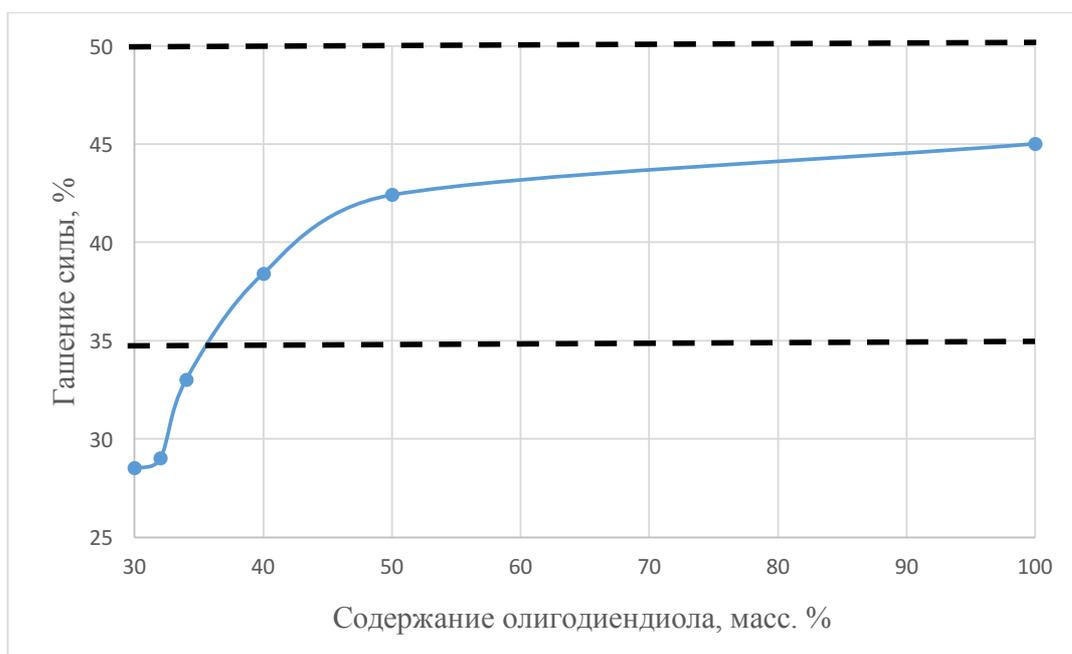


Рисунок 3.11 – Изменение показателя "гашение силы" отвержденных образцов полиуретана в зависимости от доли олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре (область, ограниченная пунктирными линиями от 35 до 50 %, соответствует требованиям международного стандарта EN 14808:2005)

Обращает на себя внимание, что для ненаполненного и непластифицированного («чистого») образца со 100 % содержанием олигомера, отвержденного полиизоцианатом при эквимольном соотношении NCO и OH групп, достигаемое значение ГС составляет 45 %. Напомним, что согласно данным ТМА и ДМА, температура стеклования таких ЭПДУ находится в пределах от $-81\text{ }^{\circ}\text{C}$ (начало перехода) до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (конец перехода) с перегибом при температуре $-76,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.4) и в пределах от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.3), соответственно.

Отдельно отметим, что все исследованные материалы соответствуют требованиям международной федерации легкой атлетики по показателю вертикальная деформация. Численные значения ВД изменяются в пределах от 1,8 до 2,4 мм, что входит в необходимый и допустимый интервал 0,6 – 2,5 мм.

Влияние соотношения реагирующих групп NCO/OH на численные значения ГС дополнительно иллюстрируют зависимости рис. 3.12.

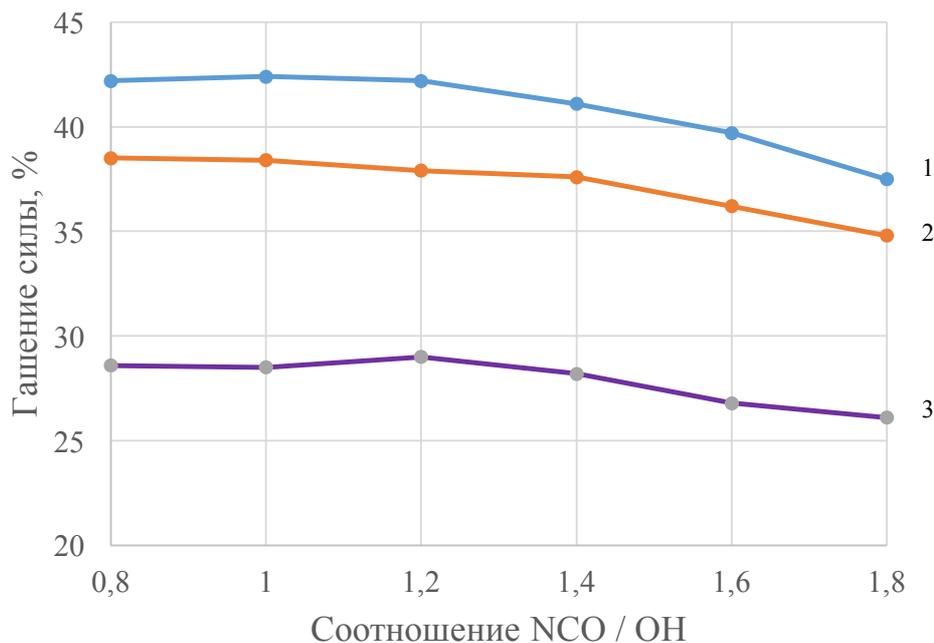


Рисунок 3.12 – Влияние соотношения NCO / OH на показатель «гашение силы» образцов в зависимости от доли олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре, масс. %: 50 (1), 40 (2) и 30 (3), соответственно.

Как следует из характера всех зависимостей рис. 3.12 в условиях избыточного содержания изоцианатных групп (от 1,4 и больше) имеет место тенденция к уменьшению значений ГС. Это связано с увеличением плотности сшивания и повышением твердости образцов из-за увеличения содержания жестких сегментов в структуре ЭПДУ. В целом же, полученные результаты свидетельствуют о том, что показатель «гашение силы» более чувствителен непосредственно к содержанию ОДД в рецептуре, а также агента разветвления цепи (см. рис. 3.13). Видно, что при прочих равных условиях более высокий уровень значений ГС характерен для образцов с малым содержанием глицерина. Вероятно, это связано с особенностями формирующейся при этих условиях структуры, заключающейся в наличии меньшего количества узлов сетки. По этой причине материал обладает сравнительно лучшими демпфирующими и амортизационными свойствами.

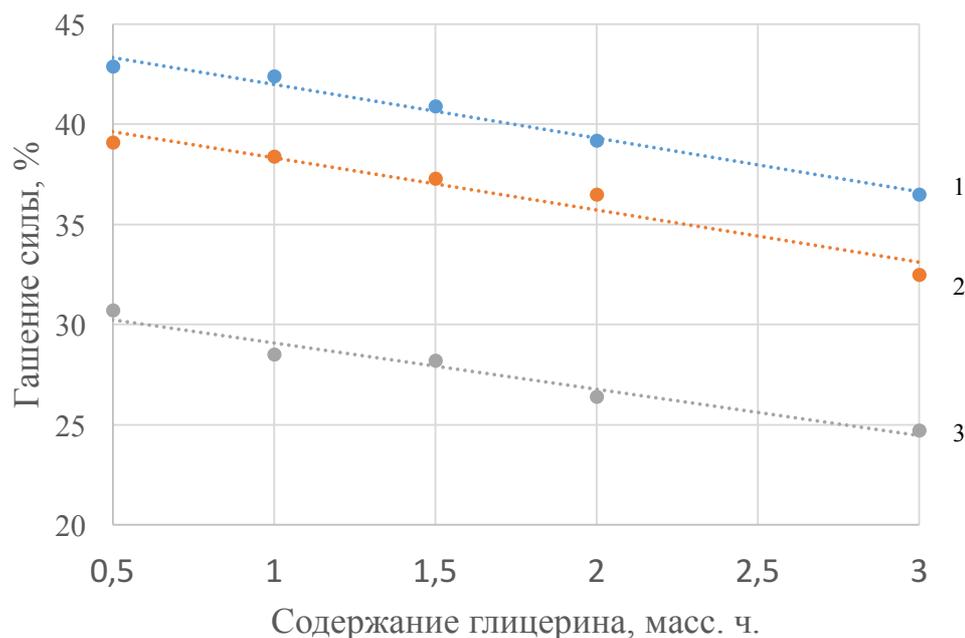


Рисунок 3.13 – Влияние содержания агента разветвления цепи (глицерина) на показатель «гашение силы» в зависимости от доли олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре, масс. %: 50 (1), 40 (2) и 30 (3), соответственно.

Таким образом, на основании общего сопоставительного анализа полученных данных можно сделать вывод, что для соответствия полиуретановых материалов требованиям IAAF по показателю «гашение силы» доля олигомерного связующего типа ПДИ-1К должна быть не ниже 36 – 38 %. Материалы сохраняют эластичность при достаточно низких температурах и способны эксплуатироваться в условиях холодного климата. Результаты измерений и полученная информация были использованы для обоснования количественного содержания олигомерного связующего и соотношения NCO/OH при изготовлении образцов полиуретановых спортивных покрытий, предназначенных для тестирования в аккредитованной лаборатории IAAF с целью получения соответствующего сертификата. Сравнительные данные приведены в таблицах 3.3 и 3.4, а также на рисунке 3.14.

Таблица 3.3 – Сравнительные данные по температурам стеклования, физико-механическим и динамическим свойствам эластичных полиуретанов

Показатель	Разработанные ПУ материалы на основе олигодиендиола ПДИ-1К*			Образцы сравнения ПУ материалов на основе коммерческих олигоэфирполиолов разных производителей**		
	1	2	3	Stobielast S154	Эластекс-601ЭП	AveniR ZEVS
Условная прочность при растяжении, МПа	2,3	2,1	1,8	1,5	2,1	4,9
Относительное удлинение при разрыве, %	71	76	81	193	61	111
Твердость, усл. ед. Шор А	71	67	60	45	85	86
Гашение силы, %	28	38	42	43	25	17
Вертикальная деформация, мм	1,8	1,9	2,1	2,2	1,4	0,5
Температура стеклования, °С	-87	-85	-87	-37	-51	8

Примечание:

* содержание олигодиендиола ПДИ-1К в образцах 1, 2 и 3 составляет 30, 40 и 50 масс. %, соответственно;

** Stobielast S154 – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира;

Эластекс-601ЭП – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира марки лапрол 5003 и диэтиленгликоля;

AveniR ZEVS – промышленный образец, изготовленный на основе смеси простых олигоэфиров марок лапрол 5003 и лапрол 373

Таблица 3.4 – Сравнительные данные по показателю «гашение силы» (%) эластичных полиуретанов* в зависимости от температуры, количества и типа использованного ОДД и ОЭП

Количество и тип ОДД и ОЭП	Температура испытаний, °С								
	-20	-10	0	10	20	23	30	40	50
30% ПДИ-1К	25	26	27	28	28	28,5	29	29	30
40% ПДИ-1К	34	35	36	37	38	38,4	38	39	40
50% ПДИ-1К	38	39	40	41	42	42,4	43	43	44
Stobielast S154	34	37	40	42	43	43,5	44	44	46
Эластекс-601ЭП	14	17	20	22	25	25,4	25	26	27
AveniR ZEVS	8	10	13	15	17	17,5	17	18	18

Примечание:

* Stobielast S154 – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира;

Эластекс-601ЭП – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира марки лапрол 5003 и диэтиленгликоля;

AveniR ZEVS – промышленный образец, изготовленный на основе смеси простых олигоэфиров марок лапрол 5003 и лапрол 373

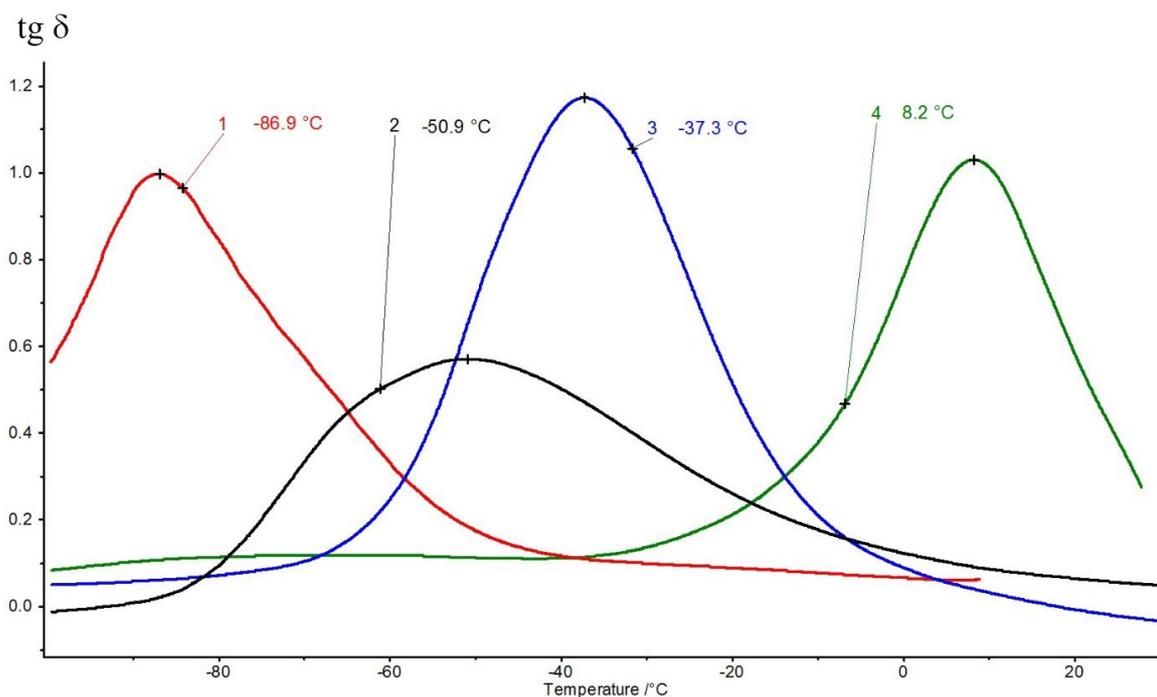


Рисунок 3.14 -Температурная зависимость тангенса угла механических потерь в зависимости от природы полиольных компонентов, использованных при получении эластичных полиуретанов: 1 – разработанный материал на основе ПДИ-1К; 2 – промышленный образец марки Эластекс-601ЭП на основе простого олигоэфира марки лапрол 5003 и диэтиленгликоля; 3 – промышленный образец марки Stobielast – S154, изготовленный на основе простого олигоэфира; 4 – промышленный образец марки AveniR ZEVS, изготовленный на основе смеси простых олигоэфиров марок лапрол 5003 и лапрол 373

Сопоставление данных табл. 3.3 показывает, что полиуретановый материал на основе промышленного продукта AveniR ZEVS обладает наиболее высокими физико-механическими показателями и твердостью. Однако по динамическим характеристикам, таким как ГС и ВД, этот материал не отвечает предъявляемым требованиям. Кроме того, по данным ДМА он отличается наиболее высокой $T_{ст}$, которая составляет $8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. также рис. 3.14, кривая 4). По всей видимости, это связано с наличием в исходной уретанообразующей композиции низкомолекулярного трехфункционального олигоэфира (лапрол 373), что, с одной стороны, обеспечивает сравнительно высокий уровень упруго-прочностных свойств и твердости, обусловленных повышенной степенью сшивания. С другой стороны, это обстоятельство оказывает негативное влияние на уровень морозостойкости.

Образец сравнения на основе олигоэфирполиола типа Эластекс-601ЭП, содержащий ДЭГ вместо лапрол 373, при достаточно низкой $T_{ст}$, фиксируемой в области минус $51\text{ }^{\circ}\text{C}$ (зависимость 2 на рис. 3.14), по показателю «гашение силы» существенно «не дотягивает» до нижнего нормативного значения 35 % (см. табл. 3.3).

Из численных значений табл. 3.4 следует, что образцы ЭПДУ на основе олигодиендиола марки ПДИ-1К при содержании последнего в рецептуре 40 –50 масс. ч. в отличие от материалов на основе Эластекс-601ЭП и AveniR ZEVS по показателю ГС соответствуют нормативам IAAF во всем исследованном от минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурном интервале.

Таким образом, на основании представленных и обсужденных данных можно заключить, что ПУ-материалы на основе олигодиендиола марки ПДИ-1К характеризуются температурой стеклования, которая в 1,5 – 2 раза ниже по сравнению материалами-аналогами, полученными с использованием олигоэфирполиолов. Кроме того, они обладают лучшими динамическими свойствами, в том числе в условиях воздействия минусовых температур. При определенном содержании ПДИ-1К в рецептуре, разработанные ЭПДУ отвечают предъявляемым требованиям, что детерминирует возможность их практического

применения в качестве спортивных покрытий, в том числе на открытых сооружениях северных регионов.

3.3 Изучение особенностей низкотемпературных и динамических свойств полиуретановых материалов на основе гомоолигомера бутадиена (Poly BD R45 HTLO)

В развитие исследований по тематике работы изготавливались образцы с использованием гомоолигомера бутадиена (далее олигобутадиендиол-2), характеристики которого представлены в разделе 2.1. В отличие от ПДИ-1К особенностью этого ОДД является то, что гидроксильные функциональные группы расположены не только на концах цепи макромолекул, но и статистически. Это обуславливает более высокие значения функциональности (2,4 – 2,6), повышенное содержание ОН-групп (1,4 %) и, как следствие, более высокую реакционную способность при взаимодействии с изоцианатными группами отвердителя.

На основе этого олигомера производился высоконаполненный и пластифицированный компонент, включающий мел в количестве 300 масс. ч. и 130 масс. ч. пластификатора (хлорпарафин марки ХП-470) в расчете на 100 масс. ч. олигодиендиола (далее по тексту компонент А). Рецепт данного компонента была оптимизирована в процессе выполнения работы [167].

В навески компонента А вводили расчетное количество отвердителя и агента разветвления цепи. Следует отметить, что все представленные ниже данные ДМА и ТМА получены применительно к образцам на основе обозначенного компонента А при варьировании типа и количества изоцианатсодержащего отвердителя, а также агента разветвления цепи.

Результаты термомеханических испытаний образцов, полученных отверждением компонента А на основе олигобутадиендиола-2 под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи (ароматического диамина марки Этакюр-300) при варьировании соотношения NCO к $\Sigma OH + NH_2$, представлены на рис. 3.15.

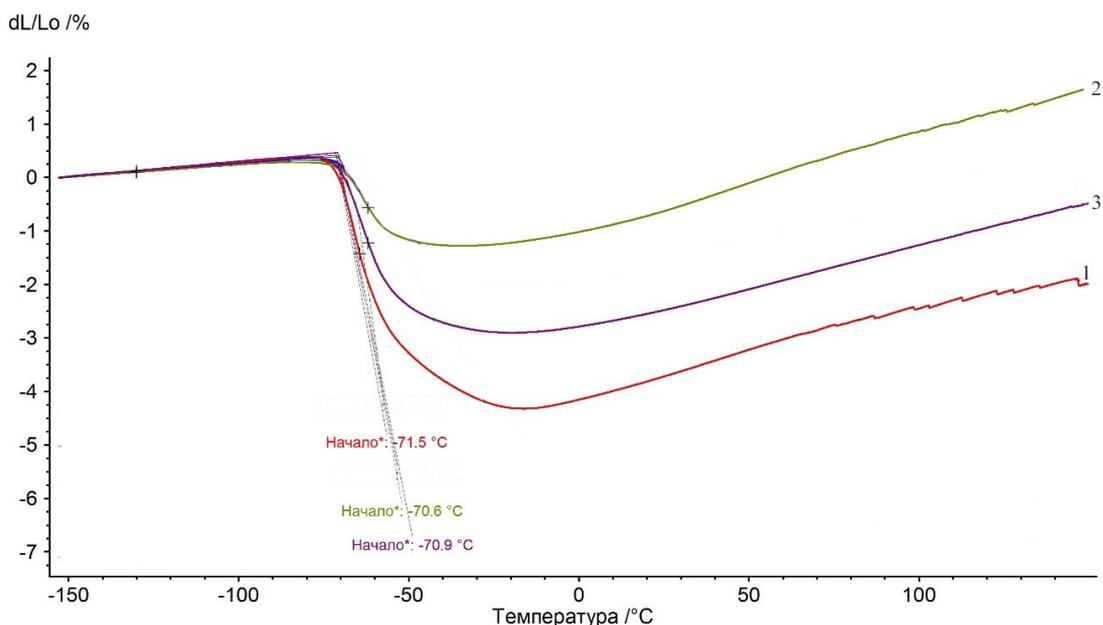


Рисунок 3.15 - Данные термомеханических испытаний образцов, полученных отверждением компонента А под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи (ароматического диамина марки Этакюр-300), при различном соотношении $NCO / \Sigma OH + NH_2$: 1 – 1,0/1,0; 2 – 1,2/1,0; 3 – 1,4/1,0, соответственно.

Из характера кривых рис. 3.15 следует, что для образцов ЭПДУ, исследованных этим методом, фиксируется по одному явно выраженному перегибу, проявляющемуся в области от минус 70,6 до минус 71,5 °C. При этом можно констатировать, что изменение соотношения изоцианатных групп к сумме гидроксильных и аминных значимо не влияет на температуру, при которой в образце имеет место начало процесса расстекловывания. Вместе с тем, результаты тестирования образцов-спутников таких ЭПДУ методом ДМА свидетельствуют о наличии двух перегибов. Как видно из данных рис. 3.16 область первого перегиба менее выражена и находится в пределах температур от минус 72,3 до минус 73,2 °C. Второй, «основной» перегиб, наблюдается в температурной области от минус 64,1 до минус 65,3 °C. Обращает на себя внимание то, что максимальные значения $tg \delta$ изменяются более ощутимо: от 0,7 до, почти, 1,0.

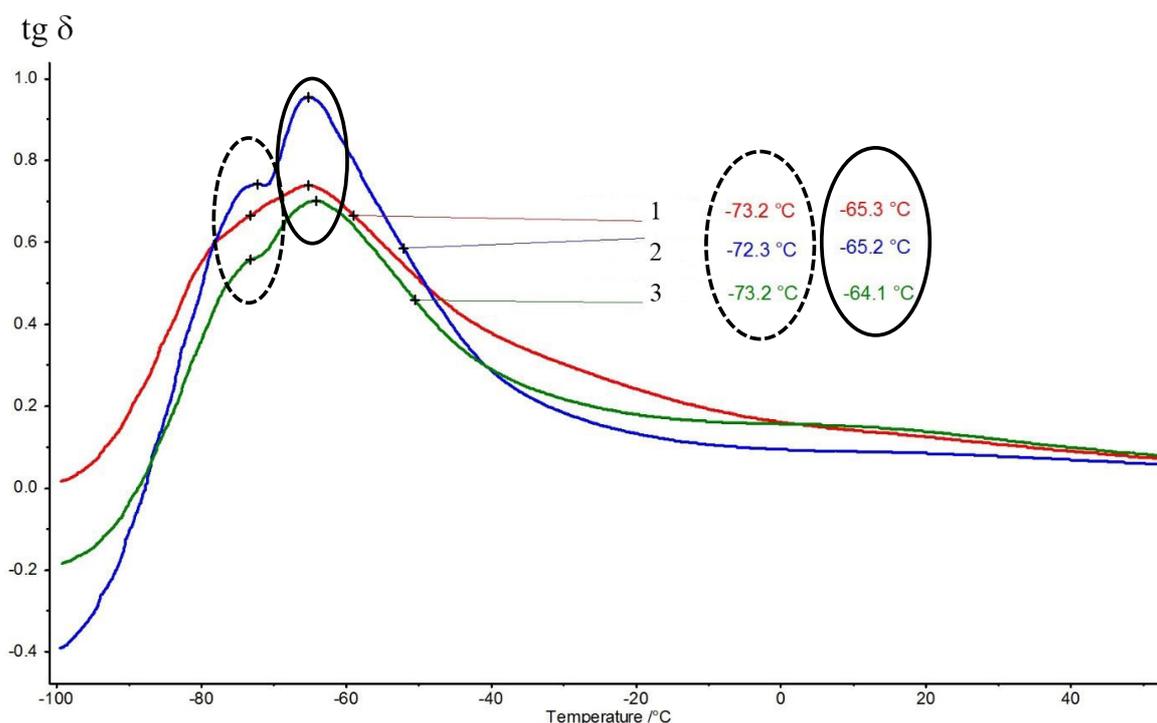


Рисунок 3.16 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных отверждением компонента А под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи (ароматического диаминa марки Этакюр-300), при различном соотношении NCO / Σ OH + NH₂: 1 – 1,0/1,0; 2 – 1,2/1,0; 3 – 1,4/1,0, соответственно. Режим испытаний: растяжение, амплитуда 30 мкм, частота 1 Гц, скорость нагрева 1 К/мин.

Схема, приведенная на рис. 3.17, призвана отразить специфику реакций уретанообразования при взаимодействии изоцианатных, гидроксильных и аминных групп.

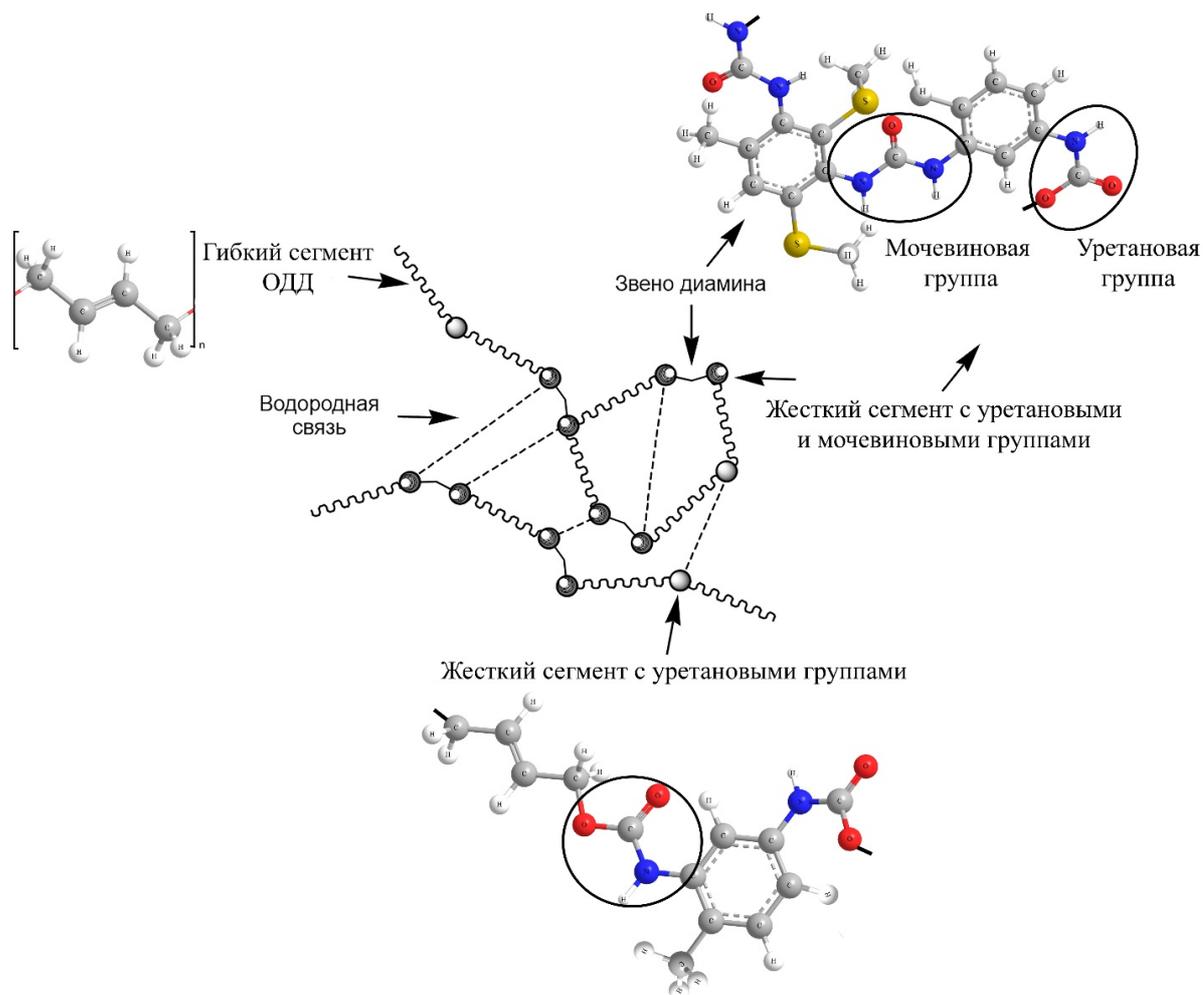


Рисунок 3.17 – Схематическое изображение пространственной сетки полиуретанового материала, полученного взаимодействием олигодиендиола, полиизоцианата и агента разветвления цепи (ароматического диамин)

По сути, результатом протекания реакций уретано- и мочевинообразования при этих условиях является получение полиуретанмочевин, структура которых более сложная и характеризуется микрогетерофазностью, наличием специфических «узлов» разветвления, различиями в соотношении образующихся в процессе синтеза ПУ-материала физических и химических связей и т.д. При использовании чувствительного инструментария (в частности, ДМА), очевидно, это может проявляться в регистрации двух и более температур стеклования, характерных для соответствующих фаз.

Результаты, полученные при использовании в качестве АРЦ другого ароматического диамин МОСА (4,4' метилен – бис – о – хлоранилина) при

сохранении остальных рецептурных условий, практически полностью подтверждают сказанное выше (сравнение зависимостей на рис. 3.15 и 3.16 с данными рис. 3.18 и 3.19).

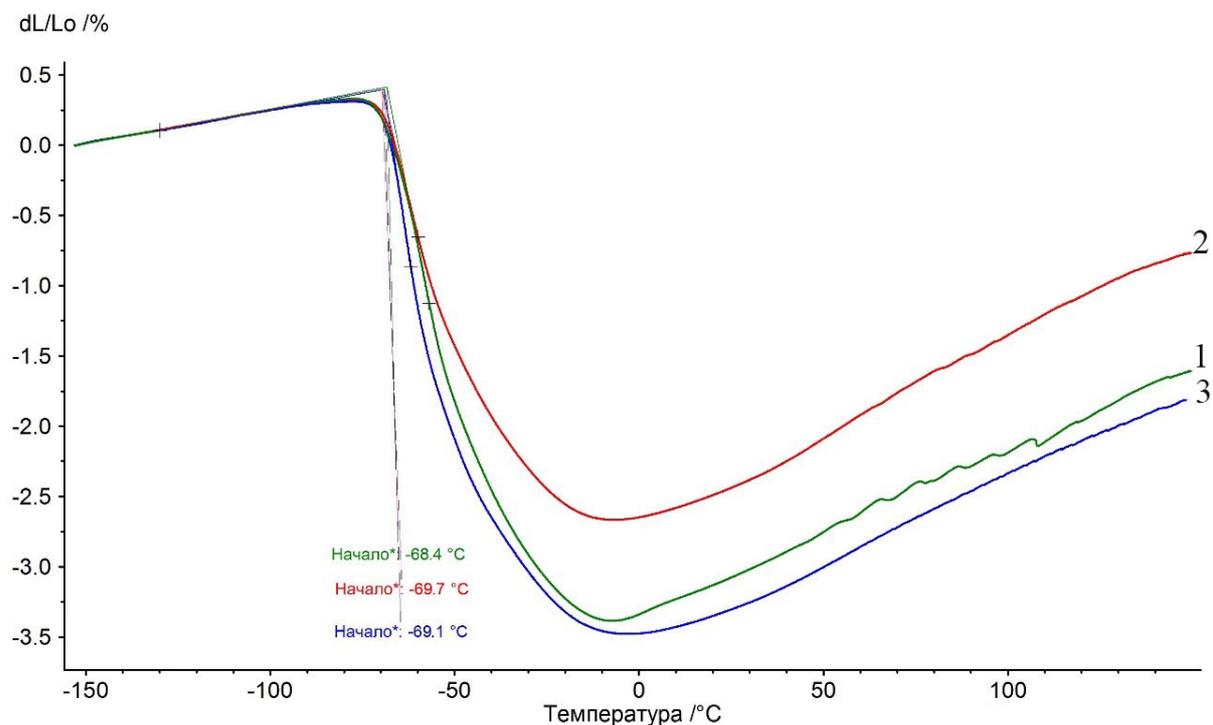


Рисунок 3.18 – Данные термомеханических испытаний образцов полиуретановых материалов, полученных отверждением компонента А под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи (ароматического диамин МОСА), при различном соотношении $NCO / \Sigma OH + NH_2$: 1 – 1,0/1,0; 2 – 1,2/1,0; 3 – 1,4/1,0, соответственно.

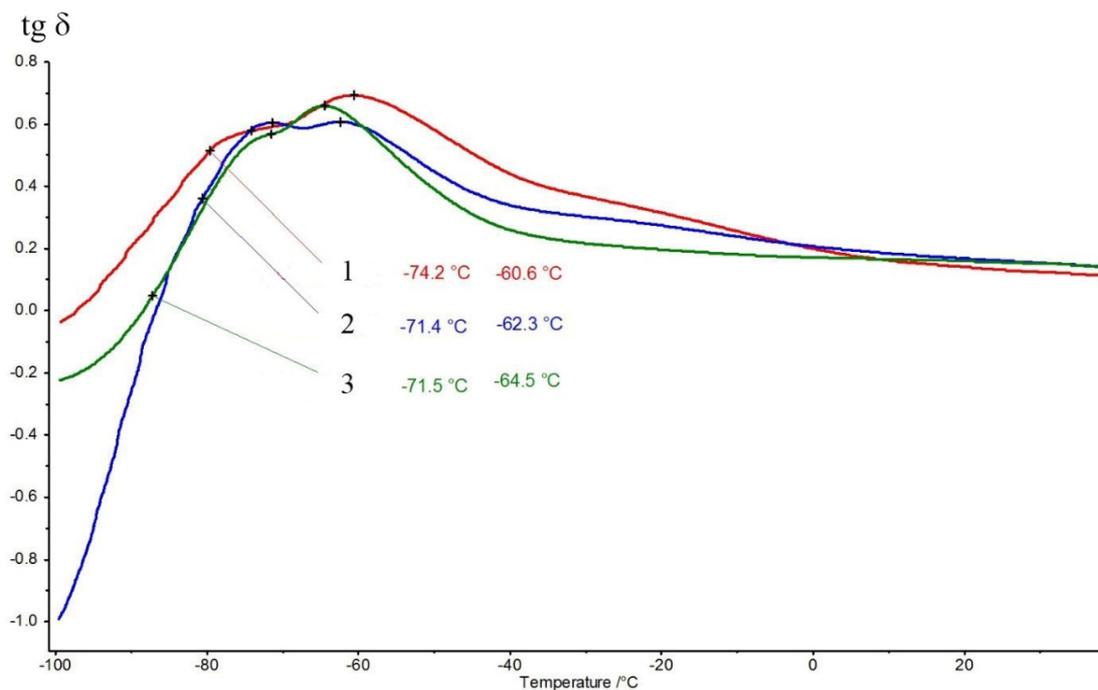


Рисунок 3.19 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных отверждением компонента А под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи (ароматического диамина МОСА), при различном соотношении $\text{NCO} / \Sigma \text{OH} + \text{NH}_2$: 1 – 1,0/1,0; 2 – 1,2/1,0; 3 – 1,4/1,0, соответственно.

В развитие исследований нами прогнозировалась возможность направленного влияния на структуру ЭПДУ путем замены полиизоцианатного отвердителя (ПИЦ), представляющего собой смесь, состоящую из 4,4'-метиленидифенилизоцианата (82 %), его изомера 1-изоцианат-2-(4-изоцианатбензил) бензола (около 16%) и гомолога в виде 1-изоцианат-2,4-бис(4-изоцианатбензил)бензола (около 2 %) с общим средним содержанием NCO -групп в ПИЦ около 30 %. С этой целью было предложено использовать в качестве отвердителя изоцианатсодержащие форполимеры. В частности, в качестве такового применили продукт ФП-2102. Это форполимер, полученный взаимодействием 2,4-толуиленидиизоцианата и олигоэфирполиола на основе оксида пропилена с молекулярной массой 2100. Обратим внимание на сравнительно высокую ММ этого отверждающего агента, а также на то, что содержание NCO -групп в таком форполимере составляет 10 %, что в 3 раза меньше, чем в ПИЦ. Результаты испытаний полидиенуретанов, полученных отверждением компонента А под

действием изоцианатного форполимера в присутствии ароматического диамина как агента разветвления цепи, представлены на рис. 3.20.

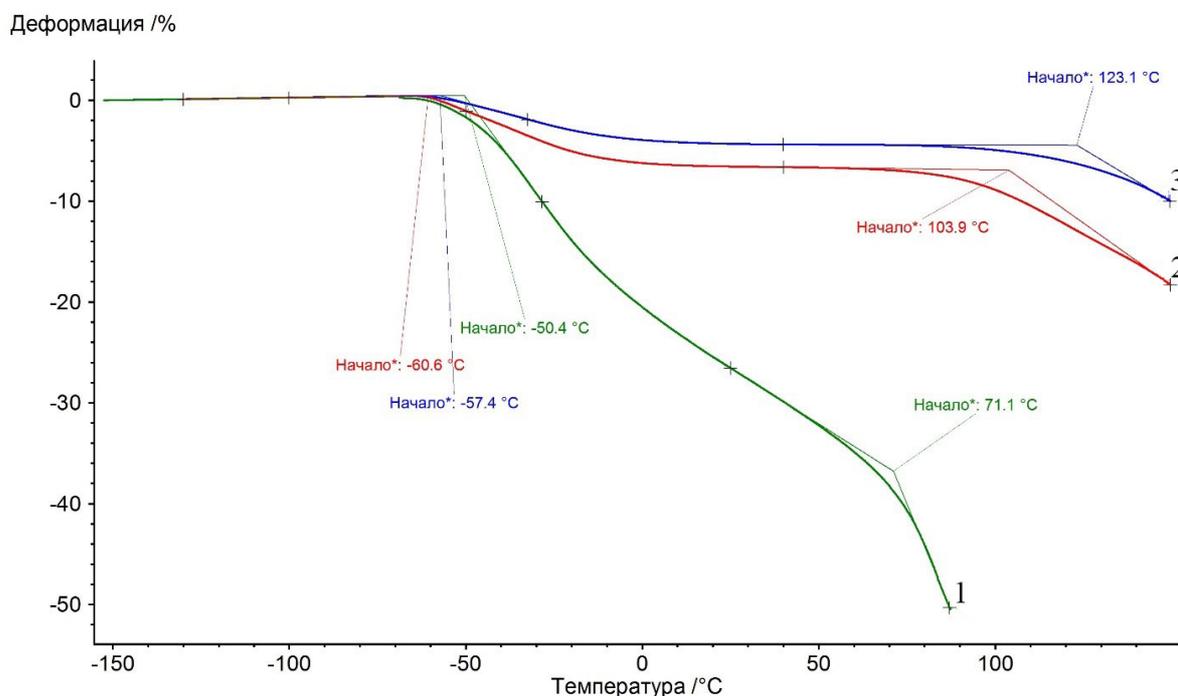


Рисунок 3.20 – Данные термомеханических испытаний образцов полиуретановых материалов, полученных отверждением компонента А под действием изоцианатного форполимера в присутствии агента разветвления цепи (ароматического диамина марки Этакюр-300), при различном соотношении $NCO / \Sigma OH + NH_2$: 1 – 1,0/1,0; 2 – 1,2/1,0; 3 – 1,4/1,0, соответственно.

Применительно к исследованным объектам обобщение впервые полученной нами информации позволило установить следующее. Кривые ТМА (рис. 3.20) характеризуются наличием двух перегибов. Первый, в зависимости от соотношения изоцианатных групп к сумме гидроксильных и аминных, регистрируется в области от минус 50,4 до минус 60,6 °C. Вторые перегибы проявляются при нагревании образцов в плюсовой температурной области от 71,1 до 123,1 °C и еще в большей степени определяются соотношением указанных реагирующих групп. Следует отметить, что подобная картина не наблюдалась ни на одной из термомеханических кривых, представленных и описанных в настоящем и предыдущем разделах (см. рис. 3.8, 3.15 и 3.18). Помимо этого, отличительной особенностью образца, полученного отверждением компонента А

под действием изоцианатного форполимера ФП-2102 при эквимольном соотношении NCO к сумме OH + NH₂, является то, что после прохождения области α – релаксации и «размораживания» ПУ-материал начинает, по сути, проявлять свойства термоэластопласта, поскольку имеет место сравнительно резкое изменение деформации, которая при температуре 90 °С достигает 50 % (кривая 1 на рис. 3.20). Для образцов, полученных в условиях избытка NCO-групп, по мере увеличения соотношения NCO / Σ OH + NH₂ данный эффект нивелируется, что, по всей видимости, связано с увеличением степени сшивания и количества жестких блоков в структуре. Одновременно отметим, что у таких ЭПДУ также проявляются вторые перегибы, однако они смещены в область более высоких температур (см. кривые 2 и 3 на рис. 3.20).

Особенности термомеханического поведения исследуемых материалов в области температур от – 150 до + 150 °С дополнительно детализируют и данные рис. 3.21. Также как и в вышеописанном случае, образцы, отвержденные форполимером ФП-2102, но в присутствии глицерина, взятого в качестве АРЦ, отличаются наличием на кривых ТМА двух перегибов (см. кривые 1 и 2). При этом использованное соотношение NCO / OH, равное 1,08 и 1,4 (избыток изоцианатных групп) практически не влияет на значение температур, при которых фиксируется начало соответствующих перегибов. Как видно, в первом случае это значения -53,3 и -54,9 °С, а во втором 135,1 и 135,9 °С.

Зависимости 3 и 4 рис. 3.21 визуализируют начало области α – перехода, связанного с температурой стеклования для ЭПДУ, полученных отверждением под действием полиизоцианата в присутствии ароматического диамина типа этакур 300 в качестве АРЦ при соотношении NCO / OH 1,0 и 1,4. Как видно, в обоих вариантах образцов начало перехода имеет место при температуре около минус 68 °С. В тоже время, особенностью полиуретана, синтезированного под действием ПИЦ при соотношении NCO / OH=1,2, но без использования АРЦ, является то, что расстекловывание начинает происходить (кривая 5) еще при меньшей температуре, а именно – при минус 69,6 °С.

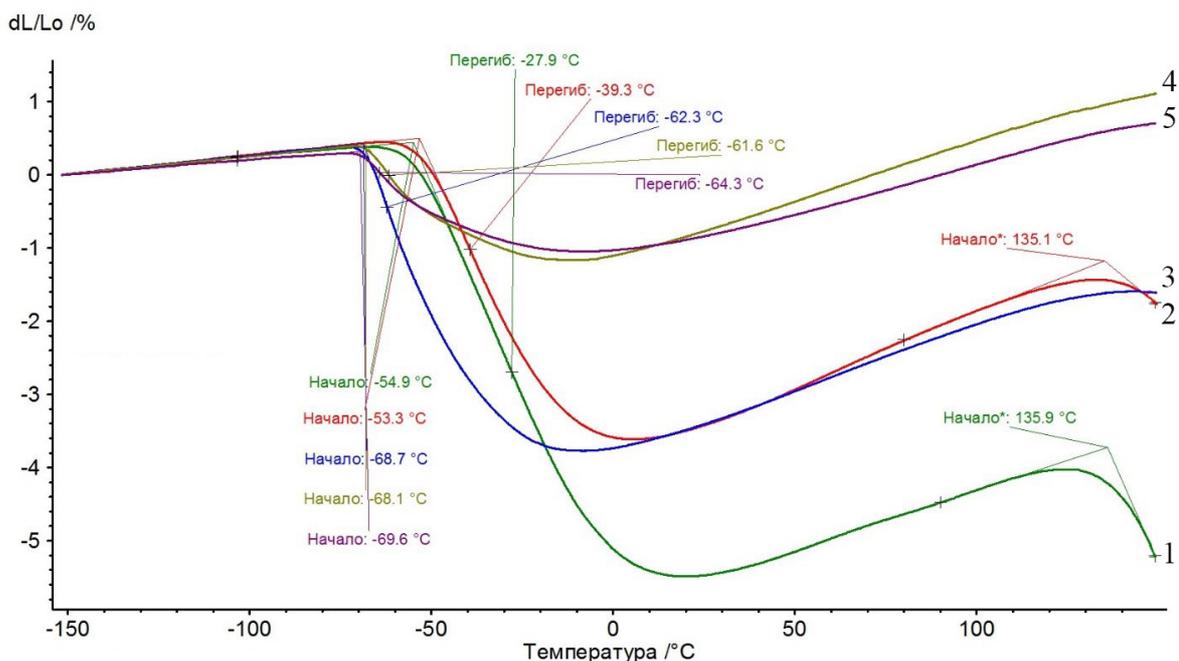


Рисунок 3.21 – Данные термомеханических испытаний образцов полиуретановых материалов, полученных отверждением компонента А в зависимости от типа использованного отвердителя и агента разветвления цепи: 1 и 2 – образцы отверждены под действием форполимера ФП 2102 в присутствии глицерина в качестве АРЦ при соотношении NCO / OH 1,08 и 1,4, соответственно; 3 и 4 – образцы отверждены под действием полиизоцианата в присутствии этакура 300 в качестве АРЦ при соотношении NCO / OH 1,0 и 1,4, соответственно; 5 – образец отвержден под действием полиизоцианата при соотношении NCO / OH 1,2 без использования АРЦ.

В дополнение к вышесказанному отметим, что ранее в работе [167] установлено, что применение для отверждения изоцианатного форполимера ФП-2102 вместо полиизоцианата позволяет получить ЭПДУ с более высокими показателями относительного удлинения. Высказывается предположение, что это может быть связано с повышением подвижности и гибкости сегментов и цепей в сшитом ПУ-материале за счет увеличения длины межузловых отрезков цепи при использовании для отверждения изоцианатного гибкоцепного форполимера с большей ММ, чем у полиизоцианата. При этом из-за снижения степени сшивания и возрастания величины M_c более высокие показатели сопротивления разрыву достигаются при некотором избыточном количестве изоцианатного компонента с соотношением NCO / OH = 1,2 – 1,4.

Таким образом, на основании полученных результатов по изучению низкотемпературных и динамических свойств ЭПДУ, полученных с использованием гомоолигомера бутадиена типа Poly BD R45 HTLO, отметим следующее. В зависимости от рецептурного состава (при определенной, близкой к оптимальной степени наполнения и содержании пластификатора в компоненте А), типа и количества изоцианатсодержащего отвердителя, а также агента разветвления цепи, синтезируемые полиуретаны характеризуются температурой стеклования, находящейся в пределах от минус 50 до минус 70 °С. Следовательно, их можно отнести к морозостойким литьевым полиуретанам аналогично наполненным и пластифицированным ЭПДУ на основе ПДИ-1К, которые были рассмотрены в разделах 3.1 и 3.2 данной главы.

Глава 4 Исследование полиуретановых материалов на основе олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов

4.1 Изучение совместимости олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов

Известно [168], что полиуретаны на основе олигодиендиолов, широко применяемые в производстве различных эластомерных покрытий, в первую очередь, спортивных, обладают лучшей гидролитической стабильностью и морозостойкостью по сравнению с полиэфируретанами, хотя уступают последним по прочностным характеристикам. Исходя из этого и принимая во внимание совокупность факторов во взаимосвязи: комплекс показателей – технологические свойства – стоимость и доступность, для создания новых материалов целесообразным представляется использование смесевых вариантов вышеуказанных полиолов. Это обусловлено прогнозируемой возможностью реализации синергетического эффекта в части достижения технико-экономических преимуществ при разработке полиуретановых материалов для спортивных покрытий.

В настоящее время в Российской Федерации основными полиолами простой полиэфирной природы, применяемыми для синтеза полиуретанов, являются продукты под торговой маркой «Лапрол» - продукты полимеризации оксида этилена и/или пропилена с многоатомными спиртами (глицерин, этиленгликоль и др.). Стоимость Лапролов составляет 100 – 120 рублей за килограмм [169]. Их зарубежными крупнотоннажно производимыми аналогами являются продукты торговых марок «Voranol», «Desmophen», «Alsatan», «Stobitan» и подобные. На сегодняшний день стоимость наполненных композиций на основе таких ОЭП в зависимости от марки и производителя при доставке российскому потребителю достигает 280 – 300 рублей за килограмм.

Цена килограмма олигодиендиолов типа «Krasol», «Nisso», «PolyBD R45» и подобных, составляет 450 рублей (с учетом доставки на территорию РФ и процедур

таможенного оформления), а олигодиендиола российского производства марки «ПДИ-1К» (сополимер бутадиена с изопреном) – 360 рублей, с учетом НДС. Следовательно, эти цифры свидетельствуют в пользу ранее отмеченной целесообразности комбинирования ОДД и ОЭП при условии совместимости таких гидроксилсодержащих олигомеров.

Таким образом, искомый эффект во многом будет определяться термодинамической совместимостью смешиваемых гидроксилсодержащих компонентов, имеющих различную природу звеньев макромолекул (бутадиеновые и простые полиэфирные цепи). Это предопределило необходимость проведения оценки совместимости ОДД и ОЭП известными расчетными и экспериментальными методами, принятыми в химии высокомолекулярных соединений, в частности методами Смолла, Аскадского, Добри и Бойер – Ковеноки. Результаты выявления наиболее перспективных комбинаций простых полиэфиров с полиолами диеновой природы рассмотрены ниже.

4.1.1 Оценка совместимости по методу Смолла

В справочной литературе представлены параметры растворимости некоторых химических соединений, в основном растворителей и пластификаторов, а также крупнотоннажных каучуков общего назначения. Поскольку параметры растворимости используемых ОДД и ОЭП в литературных источниках не приведены необходимо было их определение известными расчетными и экспериментальными методами. Одним из расчетных является метод Смолла [170], который учитывает энергию взаимодействия всех звеньев групп атомов, входящих в структуру макромолекулы.

Параметр растворимости сложных полимерных молекул по методу Смолла рассчитывается согласно формулы:

$$\delta = \rho \sum F \cdot M^{-1} \quad (9)$$

где ρ – плотность олигомера, F – энергия взаимодействия определённой группы атомов, M – молекулярный вес повторяющегося звена.

Для учета энергии взаимодействия отдельных звеньев и оценки их вклада в общую энергию взаимодействия макромолекул, в их структуре выделены отдельные характерные структурные звенья, которые приведены в таблице 4.1. Расчетные значения параметров растворимости приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Состав структурных звеньев олигоэфирполиолов и олигобутадиеنديола

Структура звена	Тип ОЭП и ОДД			
	Лапрол 373	Лапрол 1052, 2102	Лапрол 3003, 4503, 5003	Олигобутадиеنديол
1	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HO - C H - CH_2 - O - \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HO - C H - CH_2 - O - \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HO - C H - CH_2 - O - \end{array}$	
2	$-CH_2 - \overset{ }{C} H - CH_2 -$			
3		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ - C H - CH_2 - O - \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ - C H - CH_2 - O - \end{array}$	
4			$\begin{array}{c} OH \\ \\ -CH_2 - C H - CH_2 - O - \end{array}$	
5				$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HO - C H - CH_2 - \end{array}$
6				$-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$

Таблица 4.2 – Данные для расчета и значения параметров растворимости олигоэфирполиолов и олигобутадиеنديола

Наименование параметров	Лапрол 373		Лапрол 1052			Лапрол 2102			Лапрол 3003				Лапрол 4503				Лапрол 5003				Олигобутадиеنديол	
	1	2	1	3		1	3		1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4	5	6
Молекулярная масса звена	75	41	75	58		75	58		75	58	74	75	58	74	75	58	74	75	58	74	59	54
Плотность г/см ³	1,1	1	1,1	1,1		1,1	1,1		1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,0	0,88
Суммарная энергия взаимодействия звена, кал/моль	752	294	752	445		752	445		752	445	671	752	445	671	752	445	671	752	445	671	682	488
Весовая доля звена в молекулярной массе полимера	0,608	0,392	0,14	0,86		0,07	0,93		0,05	0,925	0,025	0,03	0,95	0,02	0,03	0,96	0,01	0,03	0,96	0,01	0,045	0,955
Параметр растворимости звена (кал/см ³) ^{0,5}	10,03	7,17	11,03	8,44		11,03	8,44		11,03	8,44	11,24	11,03	8,44	11,24	11,03	8,44	11,24	11,03	8,44	11,24	12,70	7,95
Параметр растворимости полимера (кал/см ³) ^{0,5}	9,01		8,5			8,4			8,35				8,53				8,62				8,18	

Расчетные параметры растворимости исследуемых ОДД и ОЭП и разница значений ($\Delta\delta_p$) представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Расчетные значения параметров растворимости ОДД и ОЭП

Наименование	Параметр растворимости, $(\text{кал/см}^3)^{0,5}$	Разность параметров растворимости, $\Delta\delta_p$ $(\text{кал/см}^3)^{0,5}$
Олигобутадиендиол	8,18	-
Лапрол 3003	8,35	0,17
Лапрол 2102	8,40	0,22
Лапрол 1052	8,50	0,32
Лапрол 4503	8,53	0,35
Лапрол 5003	8,62	0,44
Лапрол 373	9,01	0,83

Из данных табл. 4.3 следует, что полученные методом Смолла расчетные значения параметров растворимости позволяют выбрать наиболее совместимые пары олигобутадиендиолов, в частности, Krasol и Poly BD R-45 HTLO, и лапролов 3003, 2102 и 1052, имеющих наименьшую разницу параметров растворимости. Худшая совместимость прогнозируется для пар олигодиендиол - лапрол 373, поскольку их параметры растворимости различаются в наибольшей степени. Вместе с тем, отметим, что данный метод позволяет провести лишь весьма оценочный анализ совместимости. Для более полной оценки совместимости с целью определения количественных соотношений взаиморастворимых бинарных систем полученную картину необходимо детализировать другими более совершенными методами расчета, в частности, методом А.А. Аскадского.

4.1.2 Расчет совместимости олигодиендиолов и лапролов по А.А. Аскадскому

Известно [171], что структура полимеров определяется на молекулярном уровне конформациями, конфигурацией и способами взаимной упаковки макромолекул. Действующий объем атома каждого вида зависит от его окружения, то есть от природы валентно-связанных с ним атомов и от коэффициентов упаковки молекул вещества, в которые входит данный атом. В этой связи, параметр растворимости полимера, определяемый по методу Аскадского, может быть вычислен по формуле:

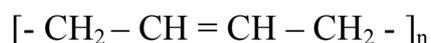
$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i}, \quad (10)$$

где ΔE^* - энергия когезии повторяющегося звена полимера, уменьшенный во столько раз, во сколько Ван-дер-Ваальсовский объем звена меньше мольного объем;

ΔV_i - инкремент объема рассматриваемого атома вычисляется как объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами

N_A - число Авогадро;

Рассчитываем параметр растворимости олигобутадиендиола в соответствии с формулой (10). Олигобутадиендиол имеет следующую структуру элементарного звена макромолекулы:



В источниках [172, 173] приведены справочные значения Ван-дер-Ваальсовских объемов атомов и значения ΔE_i^* для различных видов атомов и типов межмолекулярного взаимодействия. Значения обозначенных выше параметров, характерных для элементарного звена полимерной цепи олигобутадиендиола приведены в таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – значения ΔE_i^* характерные для элементарного звена олигобутадиендиола

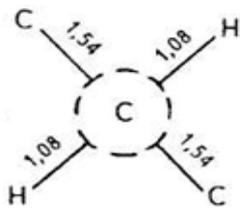
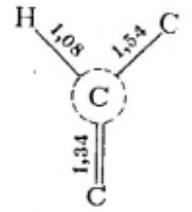
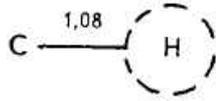
Обозначение	Количество атомных групп	Атомные группы	Инкремент объемов
$C_{.10}$	2		13,1
$C_{.16}$	2		13,1
$H_{.120}$	6		2,0

Таблица 4.5 – Ван-дер-Ваальсовские объемы атомов элементарного звена олигобутадиендиола

Атом и тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	ΔE_i^* , кал/моль
Углерод	ΔE_C^*	550,7
Водород	ΔE_H^*	47,7
Двойная связь	$\Delta E_{=}^*$	-323

Определим суммарную энергию когезии для олигобутадиендиола:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 4 \cdot \Delta E_C^* + 6 \cdot \Delta E_H^* + \Delta E_{=}^* = \\ &= 4 \cdot 550,7 + 6 \cdot 47,7 - 323 = 2166 \text{ кал / моль} \end{aligned}$$

Рассчитаем суммарный объем сегмента цепи олигобутадиендиола:

$$\Delta V = 2 \cdot \Delta V_{C_{.10}} + 2 \cdot \Delta V_{C_{.16}} + 6 \cdot \Delta V_{H_{.120}} = 2 \cdot 13,1 + 2 \cdot 13,1 + 6 \cdot 2,0 = 64,4$$

Подставим полученные значения в уравнение (2) и получим:

$$\delta_p = [2166 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 64,4 \cdot 10^{-24})]^{0,5} = 7,45 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$$

Значение параметра растворимости концевых звеньев цепи олигобутадиендиола $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HO - C - CH_2 - \end{matrix}$:

$$\delta_p = [3751,6 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 67,9 \cdot 10^{-24})]^{0,5} = 9,55 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$$

Значение параметра растворимости олигобутадиендиола:

$$\delta_p = 0,042 \cdot 9,55 + 0,958 \cdot 7,45 = 7,54 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$$

Аналогичным способом рассчитывались значения параметра растворимости для ОДД и ОЭП, взятых в качестве объектов исследований. Обобщенные значения представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Расчетные значения параметров растворимости ОДД и ОЭП

Тип ОЭП и ОДД	Параметр растворимости δ_p , (кал/см ³) ^{0,5}	$\Delta\delta_p$, (кал/см ³) ^{0,5}
Олигобутадиендиол	7,54	-
Лапрол 373	8,93	1,39
Лапрол 1052	8,53	0,99
Лапрол 2102	8,45	0,91
Лапрол 3003	8,46	0,92
Лапрол 4503	8,43	0,89
Лапрол 5003	8,42	0,88
Олигодиендиол марки ПДИ-1К (сополимер бутадиена с изопреном)	7,45	-
Лапрол 373	9,93	1,48
Лапрол 1052	8,53	1,08
Лапрол 2102	8,45	1
Лапрол 3003	8,46	1,01
Лапрол 4503	8,43	0,98
Лапрол 5003	8,42	0,97

Таким образом, проведенные двумя различными методами расчеты параметров растворимости (см. таблицы 4.3 и 4.6), показывают очень близкие

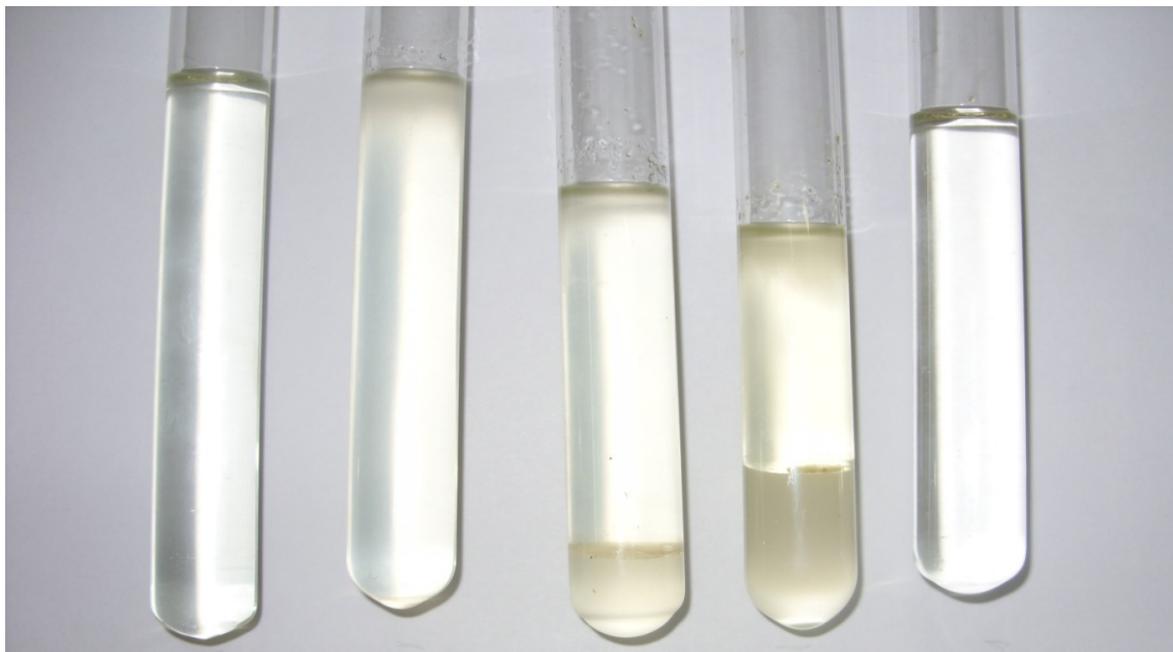
значения как для олигодиендиолов, так и для олигоэфирполиолов. Наибольшая разность параметров растворимости фиксируется для пары олигобутадиендиол – Лапрол 373, которая составляет сравнительно небольшую величину 1,39 (кал/см³)^{0,5}. Для остальных смесевых вариантов ОДД – ОЭП значения $\Delta\delta_r$ еще меньше (около 1). Согласно известным оценкам [171 - 173], не совместимыми считаются системы, если разность параметров растворимости составляет 2 и более единицы. Следовательно, если судить по близости значений δ_r исследуемые нами объекты относятся к хорошо совместимым. Вместе с тем, мы учитывали, что близость значений параметров растворимости не является гарантией того, что в реальности такие системы будут совместимыми на макро- и микроуровнях и это не отразится негативно на свойствах конечного отвержденного полиуретана. В этой связи, были проведены специальные исследования, направленные на экспериментальную верификацию данного вопроса.

4.1.3 Оценка совместимости олигодиендиолов и олигоэфирполиолов методом Добри и Бойер-Ковеноки

При смешении ограниченно совместимых жидкостей в количественных соотношениях, превышающих предел растворимости одной жидкости в другой, происходит самопроизвольное расслоение смеси на два слоя или помутнение в результате микрорасслоения. В первом случае образуется визуально четко различимая граница раздела. Это явление используется для определения пределов совместимости жидкостей как наиболее доступный и точный метод.

Для определения предельных количественных соотношений совместимости пар ОДД – ОЭП исследуемые смеси нами выдерживались в течение 30 суток. За это время для несовместимых и ограниченно совместимых вариантов смесей ОДД и ОЭП развивается визуально фиксируемый процесс расслоения. Для совместимых смесей появление границы раздела в процессе хранения не наблюдается, в том числе в течение 6 и более месяцев. Для примера, на рис. 4.1 представлены

фотографии индивидуальных образцов олигобутадиендиола и лапрола 3003, а также их смесевых вариантов.



100/0 50/50 47/53 45/55 0/100
1 2 3 4 5

Рисунок 4.1 – Фотографии образцов: 1 и 5 – индивидуальные образцы олигобутадиендиола и лапрола 3003, соответственно; 2,3 и 4 – при соотношении олигобутадиендиол / лапрол 3003: 50/50, 47/53 и 45/55, соответственно.

Можно видеть, что при соотношении компонентов 50/50 граница раздела фаз и расслоение отсутствуют. Смесь сохраняет прозрачность (фото образца 2). Очевидно, это свидетельствует о совместимости данной системы на макроуровне. Вместе с тем, уже при небольшом избытке (47/53) лапрола марки 3003 визуально фиксируется граница раздела фаз. Данный эффект проявляется еще в большей степени при увеличении доли олигоэфирполиола (фото образцов 3 и 4, соответственно). Аналогичным образом были найдены пределы совместимости и для других пар ОДД и ОЭП. Результаты визуальной оценки совместимости представлены в таблицах 4.7 и 4.8.

Таблица 4.7 – Влияние типа и содержания лапрола на появление мутности и границы раздела в смеси с олигобутадиендиолом-1

Состав смеси, включающий олигобутадиендиол-1 и лапрол	Содержание лапрола (%) при котором появляется мутность	Содержание лапрола (%) при котором имеет место граница раздела
Олигобутадиендиол-1 /лапрол 373	10	11
Олигобутадиендиол-1/лапрол 5003	30	43
Олигобутадиендиол-1/лапрол 2102	50	55
Олигобутадиендиол-1/лапрол 4503	30	55
Олигобутадиендиол-1/лапрол 3003	51	53

Таблица 4.8 – Влияние типа и содержания лапрола на появление мутности и границы раздела в смеси с олигобутадиендиолом-2

Состав смеси, включающий олигобутадиендиол-2 и лапрол	Содержание лапрола (%) при котором появляется мутность	Содержание лапрола (%), при котором наблюдается граница раздела
Олигобутадиендиол-2 /лапрол 373	9	10
Олигобутадиендиол-2 /лапрол 1052	50	54
Олигобутадиендиол-2/лапрол 2102	56	63
Олигобутадиендиол-2/лапрол 5003	29	39

В целом, результаты экспериментальной оценки совместимости подтвердили расчетные. При разработке уретанообразующих композиций на основе смесевых вариантов ОДД и ОЭП с точки зрения их совместимости на макроуровне следует учитывать предпочтительность использования гидроксилсодержащего гомоолигомера бутадиена в комбинации с би- и трехфункциональными лапролами, молекулярная масса которых находится в пределах 2100 – 3000, поскольку в этих вариантах явление мутности и разделение на фазы начинает проявляться и развиваться при содержании олигоэфирполиола 50 и более процентов. Полученная

информация была использована при рецептуростроении композиций для создания новых полиуретановых эластомеров на основе смесей ОДД и ОЭП.

4.2 Исследование свойств полиуретановых эластомеров на основе олигодиендиолов и их смесей с олигоэфирполиолами

Учитывая полученные и обсужденные в разделе 4.1 данные, продолжение исследований базировалось на установлении влияния соотношений олигобутадиендиол - лапрол на физико-механические свойства и гидролитическую стабильность продуктов отверждения таких смесей.

Для разработки принципов построения рецептур композиций на основе смесей ОДД и ОЭП изучалось влияние соотношения между реакционноспособными группами полиолов с учетом типа отвердителя, количества агента разветвления цепи (АРЦ) на свойства полиуретановых эластомеров. Соотношение между изоцианатными, гидроксильными и аминогруппами варьировалось в пределах от 0,8 до 1,6 при использовании в качестве АРЦ глицерина от 0 до 3 масс.ч. и этакюра 300 (ароматического диамина) от 0 до 3,4 масс. ч.

Отметим что, в присутствии ароматических аминов дополнительно к реакции уретанообразования протекают реакции образования мочевиноуретановых связей. В этой связи, расчет стехиометрического соотношения компонентов исследуемых объектов проводили следующим образом. Используемый полиизоцианат (ПИЦ) характеризуется наличием 30 % изоцианатных групп, а олигобутадиендиолы содержат 1,4 % гидроксильных групп (см. раздел 2.1). Кроме того, учитывали гидроксильные группы глицерина (55 %), а также аминогруппы этакюра (12 %). Исходя из этого, расчет необходимого количества ПИЦ на 100 г полиола ведется в следующем порядке:

1) Определяем количество ПИЦ, необходимое для взаимодействия с ОН-группами (на 100 г олигобутадиендиола):

$$x = (42 \cdot 1,4 \cdot 100) / (17 \cdot 30) = 11,5 \text{ г};$$

2) Вычисляем количество ПИЦ, необходимое для взаимодействия с ОН-группами глицерина (на 1 масс. ч. глицерина):

$$x_1 = (42 \cdot 1 \cdot 0,55 \cdot 100) / (17 \cdot 30) = 4,52 \text{ г};$$

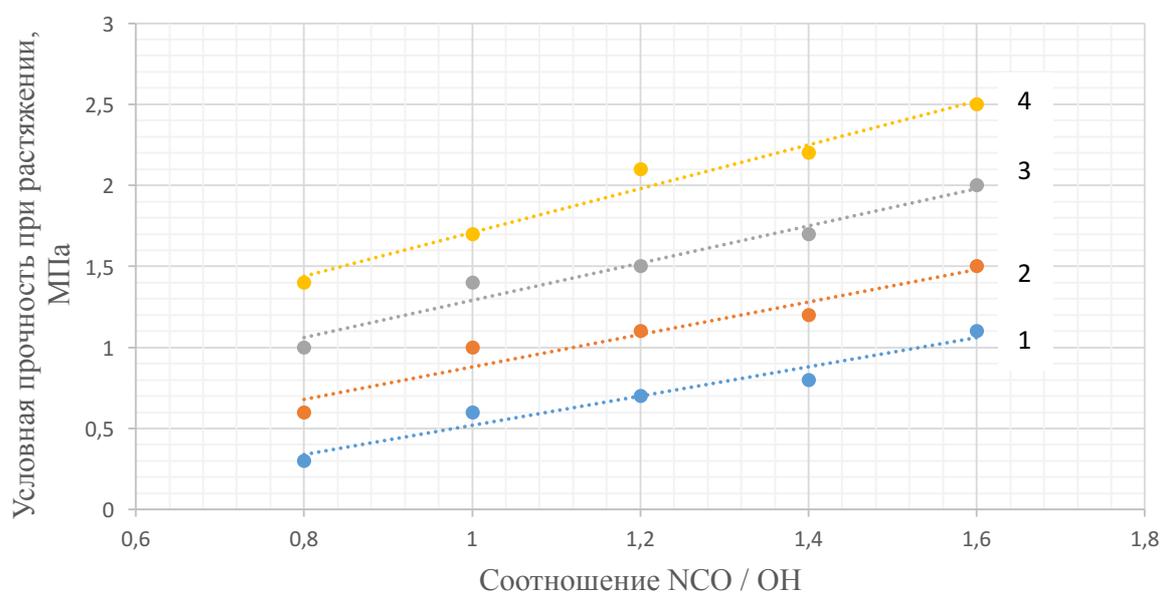
3) Определяем количество ПИЦ, необходимое для взаимодействия с NH_2 - группами этакюра:

$$x_2 = (42 \cdot 1,7 \cdot 0,12 \cdot 100) / (16 \cdot 30) = 4,5 \text{ г},$$

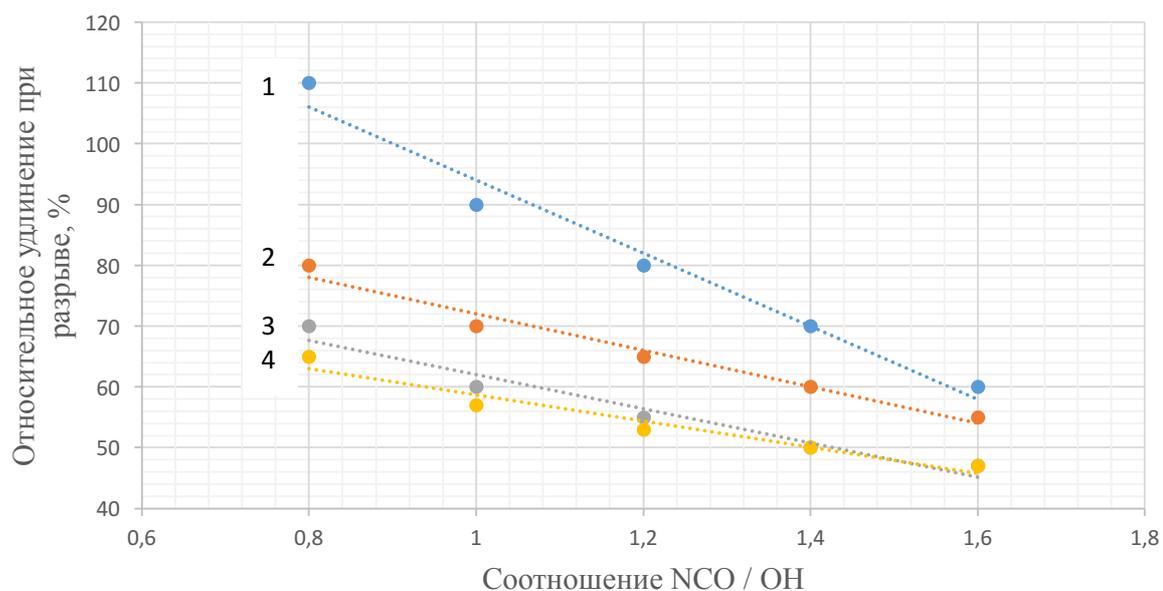
где 42, 16 и 17 – молекулярные масса NCO, NH_2 ОН-групп, соответственно; 30 – содержание NCO-групп в ПИЦ; 1 – количество глицерина (г) на 100 г олигобутадиендиола; 1,7 – количество этакюра (г) на 100 г олигобутадиендиола.

Для расчета количества полиизоцианата, необходимого для отверждения смеси ОДД и ОЭП, учитывали долю лапрола и содержание в нем гидроксильных групп.

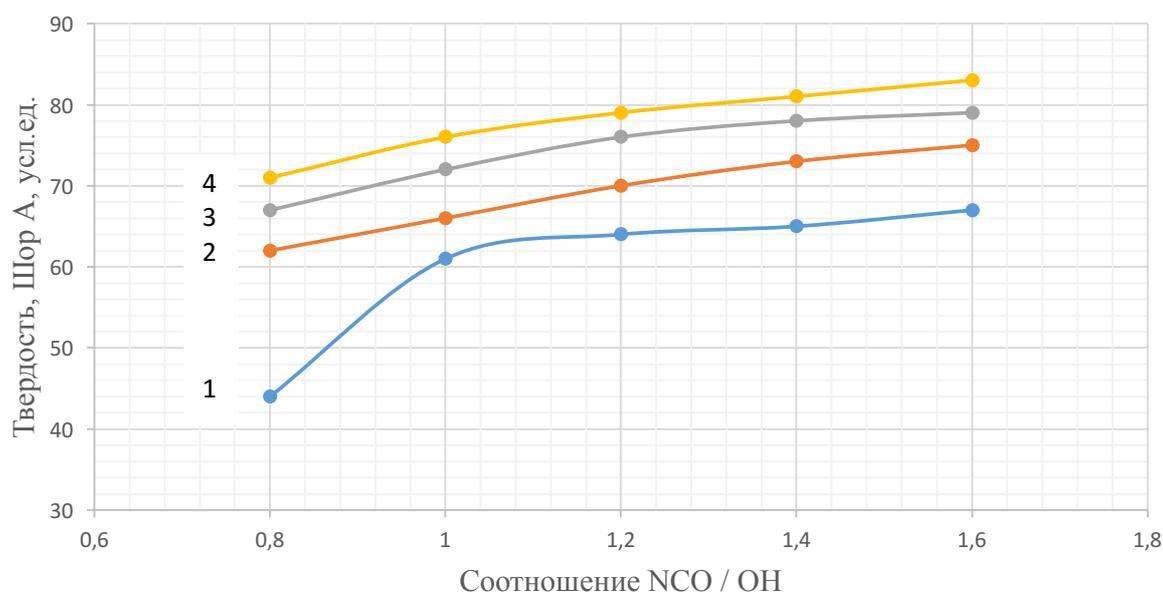
Базой сравнения являлись образцы, полученные на основе олигобутадиендиола-1 (марки «Krasol») и не содержащие добавки лапрола, а также наполнитель и пластификатор. Влияние соотношения реагирующих групп на физико-механические свойства и твердость таких полиуретанов демонстрируют графические зависимости рисунка 4.2.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.2 – Влияние соотношения NCO/OH на значения условной прочности при растяжении (а), относительного удлинения при разрыве (б) и твердости (в) полиуретанов на основе олигобутандиендиола-1, полученных при различном содержании глицерина, м.ч.: 0 (1); 1 (2); 2 (3) и 3 (4), соответственно

Анализ данных рис. 4.2 показывает, что при недостатке изоцианатных групп (при соотношении NCO/OH равным 0,8) и без наличия в реакционной массе агента разветвления цепи, отвержденный материал характеризуется сравнительно низкой

прочностью и твердостью (кривые 1 на рисунке 4.2 «а» и «в»). Вместе с тем, при увеличении содержания триола (глицерина) в уретанообразующей композиции до 3 масс. ч. значения условной прочности при растяжении для отвержденного полиуретана существенно возрастают и достигают величины 1,4 МПа (см. зависимость 4 «а»). Показатели твердости при этом увеличиваются более чем в 1,6 раз (см. «в»).

Из характера зависимостей этого же рисунка следует, что с увеличением доли изоцианатных групп наблюдается общая тенденция, заключающаяся практически в линейном повышении прочностных свойств («а») и, соответственно, в снижении значений относительного удлинения («б»). В исследованном интервале соотношений при максимуме NCO/OH, составляющем 1,6, показатели условной прочности при растяжении находятся в пределах 1,1 – 2,5 МПа в зависимости от содержания АРЦ. Ухудшение эластических свойств, проявляемое в снижении значений относительного удлинения при разрыве, а также повышение численных значений показателей твердости, обусловлено, очевидно, особенностями структуры сетки отвержденных полиуретанов, связанных с повышенной плотностью сшивания как фактор избытка изоцианатных групп.

Исходя из данных по оценке совместимости ОДД и ОЭП (раздел 4.1) и принимая во внимание уровень достигаемых свойств, дальнейшие исследования были направлены на установление влияния количества лапрола марки 3003 (30, 50, 70 и 100 масс. ч. в расчете на 100 масс. ч. олигобутадиендиола-1) при достаточно широком варьировании соотношения NCO/OH, типа и количества агента разветвления цепи. Как изменяются физико-механические характеристики и твердость полиуретанов в зависимости от этих факторов иллюстрируют данные таблиц 4.9 – 4.15.

Таблица 4.9 – Влияние соотношения NCO / OH и содержания АРЦ (глицерин) на свойства полиуретановых эластомеров на основе смеси олигобутадиендиола-1 (100 мас. ч.) и лапрола марки 3003 (30 мас. ч)

Глицерин	-	-	-	1	1	2	2	2	2	3	3
Соотношение NCO / OH	1,0	1,2	1,4	1,0	1,3	0,6	0,7	0,8	1,0	1,3	1,3
Твердость, Шор А, усл.ед.	67	68	71	61	71	53	54	60	68	75	75
Относительное удлинение при разрыве, %	50	50	40	70	50	80	90	100	50	50	50
Условная прочность при растяжении, МПа	0,6	0,6	0,9	0,7	1,1	0,4	0,6	0,6	0,9	1,7	1,7

Таблица 4.10 – Влияние соотношения NCO / Σ OH + NH₂ и содержания АРЦ (этакор) на свойства полиуретановых эластомеров на основе смеси олигобутадиендиола-1 (100 мас. ч.) и лапрола марки 3003 (30 мас. ч)

Этакор	1,7	1,7	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	5,1
Соотношение NCO / Σ OH + NH ₂	1,0	1,3	0,7	0,8	1,0	1,3	1,7	1,8	1,3	1,3
Твердость, Шор А, усл.ед.	55	57	40	62	69	71	75	78	73	73
Относительное удлинение при разрыве, %	110	70	240	220	80	90	90	60	80	80
Условная прочность при растяжении, МПа	0,8	1,2	0,4	0,4	0,8	1,7	1,8	1,9	2,2	2,2

Таблица 4.11 – Влияние соотношения NCO/OH и содержания АРЦ (глицерин) на свойства полиуретановых эластомеров на основе смеси олигобутадиендиола-1 (100 мас. ч.) и лапрола марки 3003 (50 мас. ч)

Глицерин	-	-	-	-	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3
Соотношение NCO / OH	0,8	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1	0,8	1,0	1,6	2,0	0,8	1,0	1,2	1,5	0,8	1,0	1,2	1,5
Твердость, Шор А, усл.ед.	51	65	65	71	72	76	45	73	78	84	55	65	85	85	61	70	90	90
Относительное удлинение при разрыве, %	90	80	60	60	50	50	110	70	50	50	80	60	70	40	70	60	60	40
Условная прочность при растяжении, МПа	0,3	0,4	0,8	0,9	1,1	1,3	0,5	0,8	1,7	2,5	0,8	0,9	1,2	2,7	1	1,4	1,3	3,5

Таблица 4.12 – Влияние соотношения NCO / Σ OH + NH₂ и содержания АРЦ (этактор) на свойства полиуретановых эластомеров на основе смеси олигобутадиендиола-1 (100 мас. ч.) и лапрола марки 3003 (50 мас. ч)

Этактор	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	3,4	3,4	3,4	3,4	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Соотношение NCO / Σ OH + NH ₂	0,8	1,0	1,1	1,4	1,7	2,0	0,8	1,0	1,8	0,8	1,0	1,1	1,2	1,5	1,7	
Твердость, Шор А, усл.ед.	56	57	66	75	75	77	52	68	79	53	62	74	74	78	80	
Относительное удлинение при разрыве, %	200	110	70	70	60	60	120	80	60	150	100	110	100	70	60	
Условная прочность при растяжении, МПа	0,6	0,9	1	1,4	1,6	2	0,9	1,2	2,2	1,2	1,3	1,9	2,1	2,4	2	

Таблица 4.13 – Влияние соотношения NCO / OH и содержания АРЦ (глицерин) на свойства полиуретановых эластомеров на основе смеси олигобутадиендиола-1 (100 мас. ч.) и лапрола марки 3003 (70 мас. ч)

Глицерин	–	–	–	–	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Соотношение NCO / OH	1,0	1,2	1,4	1,4	1,0	0,6	0,8	1,0	1,2	0,8	1,0	1,2	1,0	1,2	
Твердость, Шор А, усл.ед.	67	70	75	69	50	60	70	70	70	60	50	60	50	60	
Относительное удлинение при разрыве, %	70	50	40	50	110	60	60	50	60	60	50	60	50	60	
Условная прочность при растяжении, МПа	0,6	0,8	1,3	87	0,5	0,7	0,8	1,1							

Таблица 4.14 – Влияние соотношения NCO / Σ OH + NH₂ и содержания АРЦ (этактор) на свойства полиуретановых эластомеров на основе смеси олигобутадиендиола-1 (100 мас. ч.) и лапрола марки 3003 (70 мас. ч)

Этактор	1,7	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	5,1
Соотношение NCO / Σ OH + NH ₂	1,0	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,4	1,8	1,0	1,2	1,4	1,8	1,0	1,0	
Твердость, Шор А, усл.ед.	72	51	67	74	77	81	85	75	75	81	85	75	75	75	
Относительное удлинение при разрыве, %	80	120	90	80	70	70	60	70	70	70	70	60	70	70	
Условная прочность при растяжении, МПа	1,1	0,8	1,2	1,6	2,1	2,3	2,3	2,7	2,1	2,3	2,7	2,1	2,1	2,1	

Анализ массива данных, приведенных в таблицах 4.9 – 4.14, позволяет отметить достаточно широкие материаловедческие возможности в части варьирования упруго-прочностных свойств и твердости полиуретанов, полученных отверждением смесевых вариантов гидроксилсодержащих связующих в виде олигобутадиендиола-1 и лапрола 3003. Вместе с тем, с целью обобщения данных и их акцентированного анализа результаты экспериментов целесообразно было свести в одну таблицу (см. табл. 4.15). При этом, для корректности сравнения демонстрируются результаты для случаев эквимольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп при фиксированном количестве глицерина и ароматического диамина (этакур), использованных в качестве АРЦ.

Таблица 4.15 – Сравнительные данные по влиянию соотношения олигобутадиендиол-1 / лапрол 3003 и типа АРЦ на физико-механические свойства и твердость отвержденных полиуретанов

Олигобутадиендиол-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Лапрол 3003	0	30	50	70	100	30	50	70	100
Глицерин	2	2	2	2	2	-	-	-	-
Этакюр	-	-	-	-	-	3,4	3,4	3,4	3,4
Соотношение NCO/ОН или NCO / Σ ОН + NH ₂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Твердость, Шор А, усл.ед.	72	65	65	70	54	69	68	74	65
Относительное удлинение при разрыве, %	60	70	60	50	60	80	80	80	60
Условная прочность при растяжении, МПа	1,4	0,9	0,9	0,8	0,4	0,8	1,2	1,6	0,8

Главный итог, который демонстрируют численные значения таблицы 4.15, заключается в том, что с использованием комбинаций олигобутадиендиола и олигоэфирполиола (на примере лапрола марки 3003) достигается возможность получения эластичных полиуретанов, характеризующихся физико-механическими свойствами на уровне базы сравнения (образец, полученный отверждением под действием ПИЦ в присутствии АРЦ, без наполнителя и пластификатора). Это послужило предпосылкой выбора таких материалов как потенциально возможных

для использования в качестве спортивных покрытий. В свою очередь, это предопределило необходимость оценки их гидролитической стабильности.

Оценка проводилась по изменению показателей условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве после воздействия кипящей воды при 100° С в течение 3 суток с определением соответствующих коэффициентов K_{σ} и K_{ϵ} . Сравнительные обобщенные данные приведены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Сравнительные данные по гидролитической стабильности полиуретанов на основе олигобутадиендиола-1, лапрола 3003 и их смесей

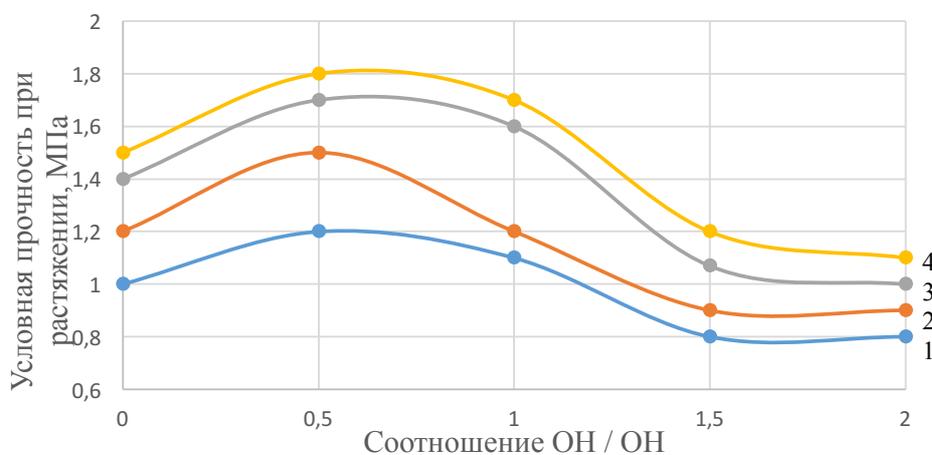
Наименование компонентов и показателей	Состав компонентов (масс. ч.) и численные значения									
	100	-	100	100	100	100	100	100	100	100
Олигобутадиендиол-1	100	-	100	100	100	100	100	100	100	100
Лапрол 3003	-	100	30	50	70	100	30	50	70	100
Глицерин	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-
Этакюр	-	-	-	-	-	-	3,4	3,4	3,4	3,4
NCO/ОН или NCO / Σ ОН + NH ₂	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Коэффициент гидролитической стабильности:										
по прочности K_{σ}	1,0	0,3	1,0	0,9	0,9	1,3	1,2	0,8	0,9	1,4
по относительному удлинению K_{ϵ}	1,0	0,3	1,0	1,2	1,2	1,0	1,3	0,9	1,1	1,3

Как отмечалось ранее, полиуретаны на основе олигобутадиендиола отличаются высокой гидролитической стабильностью, что подтверждается нашими данными. В тоже время нами установлено, что в результате экспозиции в кипящей воде материалы на основе простых олигоэфиров, в частности, лапрола 3003, характеризуются значительным уменьшением (примерно в 3 раза) упруго-прочностных свойств из-за гидролитической деструкции. Обращает на себя внимание то, что образцы на основе смесевых вариантов обладают высокой гидролитической стабильностью, поскольку коэффициенты K_{σ} и K_{ϵ} сохраняются близкими к единице.

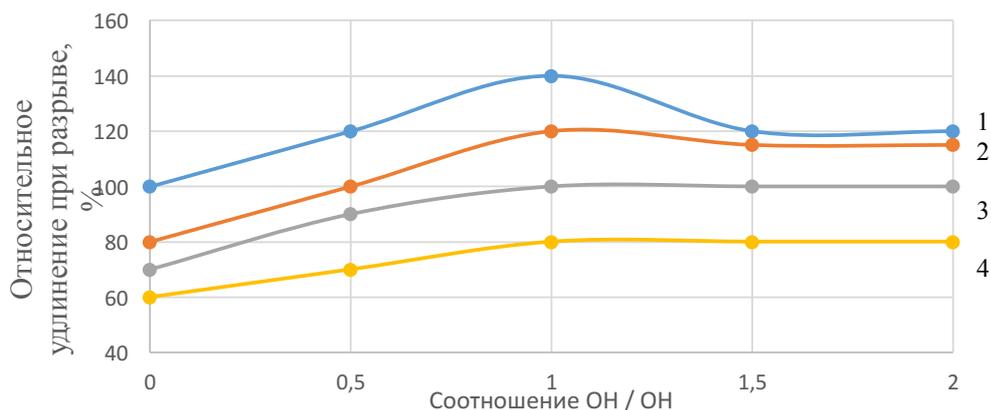
4.3 Особенности влияния типа и количества олигоэфирполиола на структуру и свойства наполненных и пластифицированных полиуретановых материалов

Уретанообразующие композиции, используемые на практике при устройстве спортивных покрытий, представляют собой высоконаполненные (как правило, мелом) системы. В свою очередь возможность введения большого количества наполнителя и достижения приемлемых литевых свойств таких композиций обеспечивается за счет введения в рецептуру значительного количества пластификатора. В этой связи, было необходимым изучить именно такие наполненные и пластифицированные композиции. С этой целью готовились образцы, в частности, содержащие 300 масс. ч. мела и 130 масс. ч. хлорпарафина марки ХП – 470 в расчете на 100 масс. ч. олигобутадиедиола-2. Соотношения реагирующих групп NCO/ОН варьировались в пределах 1,0 – 1,6. Изменялось также соотношение ОН/ОН (количество гидроксильных групп лапрола по отношению к количеству гидроксильных групп олигобутадиедиола-2) от 0 до 2.

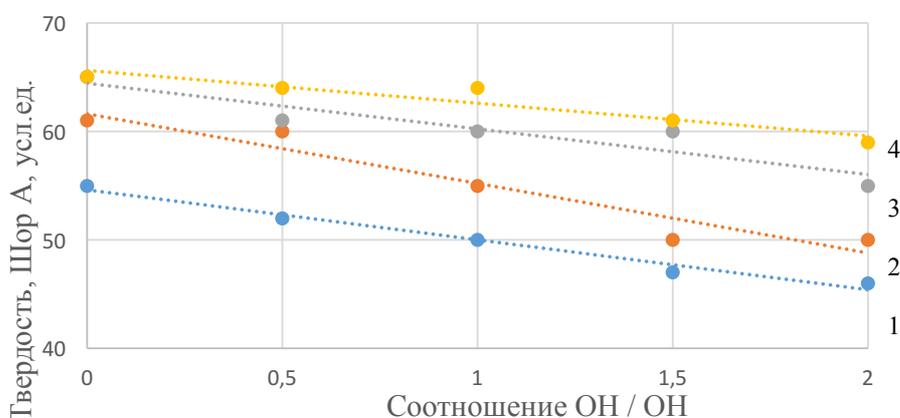
На рисунке 4.3 представлены результаты исследования влияния реагирующих групп на свойства полиуретанов, полученных отверждением наполненных и пластифицированных композиций на основе смеси олигобутадиедиола-2 и олигоэфирполиола марки лапрол 1052.



(а)



(б)



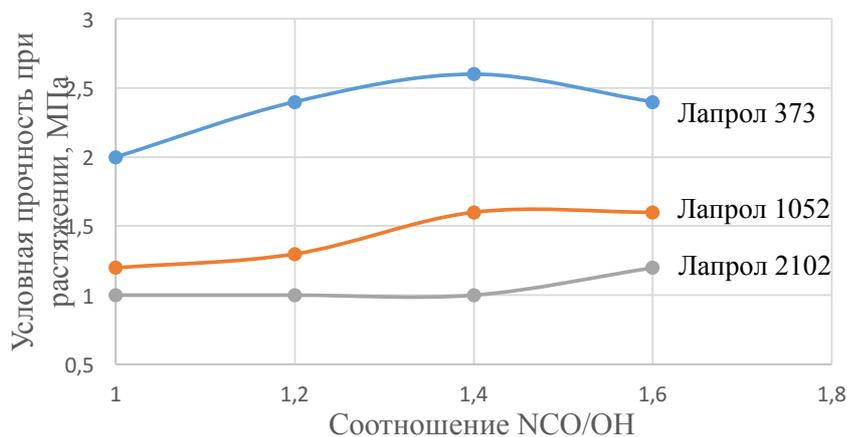
(в)

Рисунок 4.3 – Влияние соотношения ОН/ОН на значения условной прочности при растяжении (а), относительного удлинения при разрыве (б) и твердости (в) полиуретанов на основе олигобутадиеنديола-2 и лапрола 1052, полученных при различном соотношении NCO/OH: 1,0 (1); 1,2 (2); 1,4 (3) и 1,6 (4), соответственно.

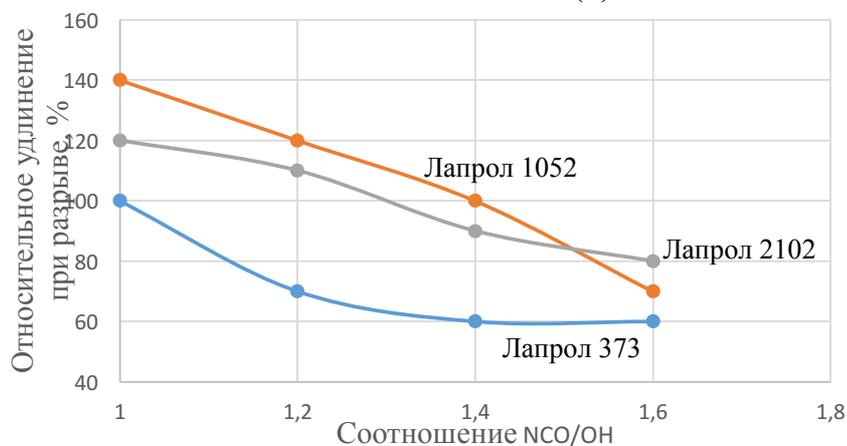
Из характера зависимостей варианта «а» рисунка 4.3 следует, что протестированные материалы обладают сопоставимыми прочностными показателями. Численные значения изменяются в пределах 0,8 – 1,8 МПа. Образцы на основе комбинаций ОДД и ОЭП при условии избытка NCO групп и при содержании лапрола 1052 в количестве 21 – 42 масс. ч. в расчете на 100 масс. ч. олигобутадиеنديола-2 (соотношение ОН/ОН 0,5 – 1,0) отличаются наибольшим уровнем упруго-прочностных свойств. Следовательно, при первичной оценке с точки зрения физико-механических свойств такие материалы имеют преимущество.

Дальнейшее увеличение доли олигоэфирполиола приводит к незначительному снижению показателей твердости и условной прочности при растяжении. Данная картина характерна для всех вариантов образцов, при получении которых варьировали соотношения NCO/OH. Таким образом, в целом, физико-механические свойства материалов на основе смесей ОДД и ОЭП находятся на уровне свойств полиуретанов, полученных с использованием только олигобутандиола-2 без добавки олигоэфирполиола.

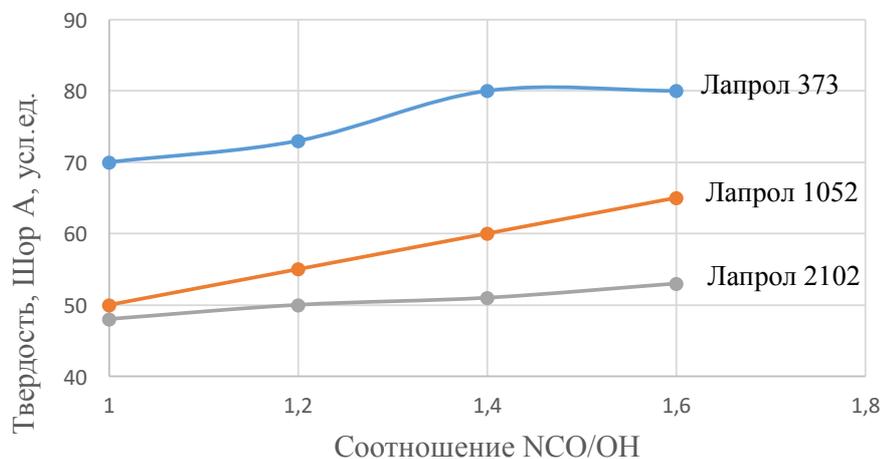
Одной из ключевых задач настоящей работы являлось выяснить – применение какого типа ОЭП наиболее предпочтительно при комбинировании с олигобутандиолом. Для экспериментальной верификации этого вопроса была поставлена серия экспериментов. Варьировались тип лапрола (отличались средней молекулярной массой 370, 1050 и 2100 и функциональностью по гидроксильным группам от 2 до 3), а также соотношение групп NCO/OH. При этом отметим, что в этой серии экспериментов рецептуры уретанообразующих композиций не содержали агента разветвления цепи, поскольку олигоэфирполиолы, особенно трехфункциональные и с невысокой молекулярной массой (типа лапрол 373), могут потенциально выступать в качестве АРЦ. Как влияют эти факторы на физико-механические свойства полиуретановых материалов на основе различных смесей олигобутандиол-2 и лапролы демонстрируют данные рисунка 4.4.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.4 – Влияние соотношения групп NCO/OH и типа олигоэфирполиола на значения условной прочности при растяжении (а), относительного удлинения при разрыве (б) и твердости (в) полиуретановых эластомеров при условии соотношения OH/OH=1

Из представленных на рис. 4.4 зависимостей следует, что наибольшие значения условной прочности при растяжении фиксируются в случае использования наиболее низкомолекулярного и трехфункционального по ОН группам лапрола марки 373 (см. вариант «а» рис. 4.4). Такой же характер, но менее выраженный, имеет место при введении лапролов 1052 и 2102. Во всех случаях наблюдаются антибатные зависимости по показателю «относительное удлинение при разрыве», а также происходит повышение твердости полиуретанов при избытке NCO по отношению к ОН группам.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили наш прогноз о возможности получения технически ценных полиуретановых материалов на основе смесевых комбинаций ОДД и ОЭП, характеризующихся сопоставимым, а в ряде случаев - более высоким уровнем упруго-прочностных свойств по сравнению с материалами на основе индивидуального олигодиендиола-2.

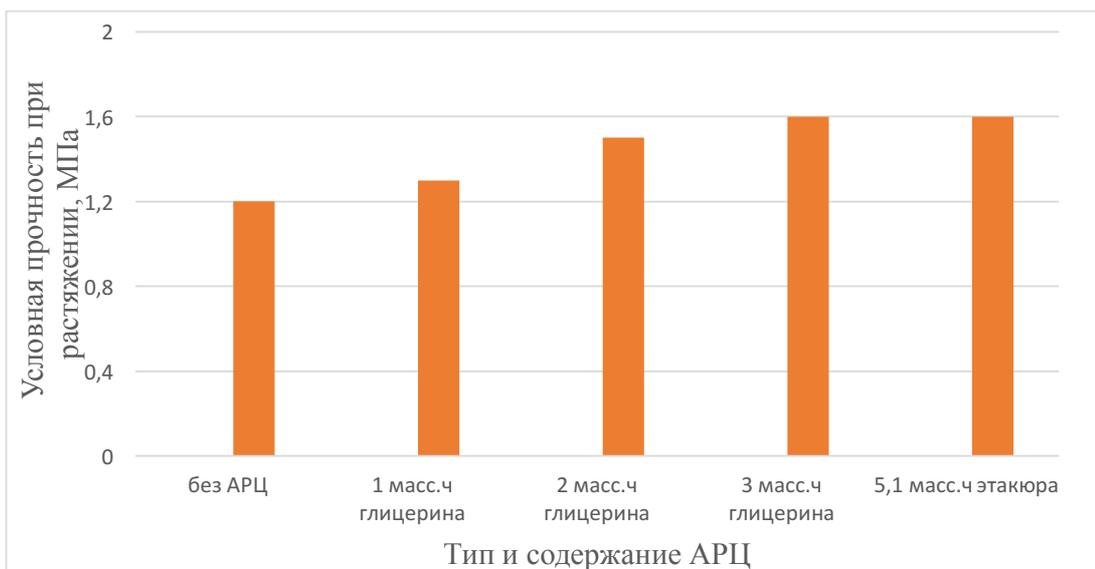
Принимая во внимание, что существенным резервом при рецептуростроении уретанообразующих композиций с точки зрения дополнительного повышения прочностных свойств, твердости и ряда других показателей вследствие увеличения степени сшивания является введение агента разветвления цепи, нами исследовалось влияние АРЦ на свойства материалов, полученных на основе хорошо совместимых смесей олигобутадиендиолола-2 с лапролом марки 1052. В качестве АРЦ использовали глицерин и ароматический диамин (этакюр 300), содержание которых составляло в расчете на ОДД 1 – 3 масс. ч. и 3,4 – 5,1 масс. ч., соответственно. Структура и свойства синтезируемых полиуретанов варьировались также за счет количества ОЭП и соотношения групп NCO/ОН. Взаимосвязь состава уретанообразующей композиции с физико-механическими свойствами отвержденных полиуретанов демонстрируют данные табл. 4.17.

Таблица 4.17 – Данные по влиянию соотношения олигобутадиендиол-2 / лапрол 1052, типа и количества АРЦ и соотношения групп NCO / OH или NCO / Σ OH + NH₂ на физико-механические свойства и твердость отвержденных полиуретанов

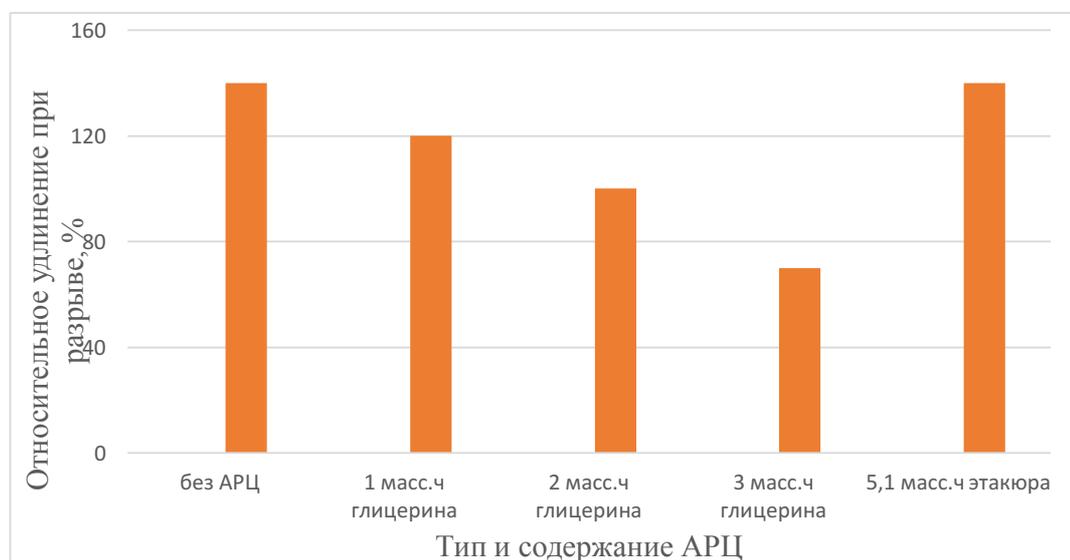
Ингредиенты показатели	и	Номер образца, количественное содержание ингредиентов и численные значения показателей																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Олигобутадиендиол-2		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Мел		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
ХП-470		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
Лапрол 1052			21	21	21	21	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
Глицерин										1	2	2	2	3							
Этакюр															3,4	3,4	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Полиизоцианат		14	17	20	24	27	23	27	32	37	27	32	38	44	36	26	37	28	32	38	43
NCO / OH или NCO / Σ OH + NH ₂		1,2	1,0	1,2	1,4	1,6	1,0	1,2	1,4	1,6	1,0	1,0	1,2	1,4	1,0	1,0	1,4	1,0	1,2	1,4	1,6
Условная прочность при растяжении, МПа		1,2	1,1	1,5	1,5	1,8	1,2	1,4	1,6	1,6	1,3	1,5	1,7	2,6	1,6	1,5	2,0	1,6	1,7	2,2	2,6
Относительное удлинение при разрыве, %		80	120	100	90	80	140	120	100	70	100	120	100	90	70	170	150	140	140	130	130
Твердость, усл. ед.	Шор А,	60	50	55	60	65	50	54	60	65	60	61	63	65	65	56	60	62	62	64	68

Как видно из данных таблицы 4.17, дополнительное введение АРЦ в состав смесевой системы ОДД и ОЭП при содержании лапрола 1052 в количестве 42 масс. ч. на 100 масс. ч. олигобутадиендиола (что соответствует соотношению гидроксильных групп в этих полиолах 1 к 1) приводит к ожидаемому увеличению прочностных свойств отвержденных полиуретановых эластомеров. Эффект наиболее выражен для вариантов рецептур с избыточным соотношением NCO/ОН 1.4 – 1.6 / 1 (см. образцы №№ 13, 19 и 20). Это объясняется структурными особенностями таких ЭПДУ, связанных с повышенным содержанием уретановых и/или мочевиновых групп (соответственно, жестких сегментов) согласно схемам, представленным на рисунках 3.2 и 3.17. Например, сравнение значений рис. 4.4 с показателями образца №13 табл. 4.17 показывает, что условная прочность при растяжении материалов, полученных в присутствии трехатомного низкомолекулярного спирта, увеличилась в 1,6 раз. При этом имеет место повышение твердости на 5 единиц Шор А и небольшое снижение численного значения относительного удлинения при разрыве, что находится в канве известной взаимосвязи между степенью сшитости, твердости и эластичности вулканизованных эластомеров.

Ниже на рис. 4.5 приведены гистограммы, которые детализируют влияние АРЦ на физико-механические показатели полиуретанов, полученных на комбинации олигодиендиола-2 с олигоэфирполиолом марки 1052 при условии эквимольного соотношения ОН групп этих продуктов, а также эквимольного соотношения групп NCO и ОН.



(а)



(б)

Рисунок 4.5 – Влияние типа и количества агента разветвления цепи на значения условной прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) полиуретанов на основе смеси олигобутадиеنديола-2 (100 масс. ч.) и лапрола 1052 (42 масс. ч.), полученных при эквимольном соотношении NCO / OH или NCO / Σ OH + NH₂ групп

С увеличением количества глицерина от 0 до 3 масс. ч. наблюдается повышение условной прочности при растяжении на 25 %. При этом относительное удлинение при разрыве снижается в два раза и составляет величину 70 % (рис. 4.5 «а» и «б»). При эквимольном соотношении NCO/OH

такой же уровень прочностных свойств имеет место в варианте использования в композиции в качестве АРЦ ароматического диамина этакюра. Однако значимым отличием таких полиуретанов является более высокие значения относительного удлинения при разрыве, достигающие 140 %. По всей видимости, эти различия в свойствах эластичных полиуретанов, получаемых в присутствии ароматического диамина, связаны со спецификой образующейся структуры, а именно – образованием мочевино-уретановых поперечных связей с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия.

4.4 Исследование параметров вулканизационной сетки полиуретановых материалов, полученных отверждением смесей олигобутадиедиол-2 и олигоэфирполиол при различном соотношении NCO/OH

Свойства полиуретанов определяются молекулярным строением, физико-химическими свойствами олигомера, природой поперечных связей и структурными параметрами вулканизационной сетки в целом. Одним из наиболее точных методов определения структурных параметров вулканизационной сетки является золь-гель анализ. Этот метод позволяет определить параметры сетки по содержанию золь-фракции вулканизатов и по их равновесному набуханию [174].

Вулканизационная сетка состоит из нерастворимой части – гель-фракции и растворимой – золь - фракции. Растворимую золь-фракцию составляют несвязанные в сетку молекулы, а также обрывки образовавшихся при деструкции молекулярных цепей, низкомолекулярные компоненты и фрагменты вулканизирующей системы, не вошедшие в сетку. Гель-фракция представляет собой совокупность соединенных между собой молекул бесконечно большой молекулярной массы. Цепи сетки, входящие в гель-фракцию неравноценны. Свободные концы цепей и привески молекул, наряду с золь - фракцией не способны нести нагрузку при деформациях и составляют «пассивную» часть сетки. Для количественной характеристики

пространственной сетки вулканизата используют среднечисленную молекулярную массу M_c отрезков полимерных цепей между соседними узлами пространственной сетки, которая может быть найдена по равновесной степени набухания.

Для равновесного набухания число активных цепей сетки $1/M_c$ равно:

$$1/M_c = -[\ln(1 - V_k) + V_k + \chi \cdot V_k^2] / [\rho_k \cdot V_0 (V_k^{1/3} - 0,5V_k)] \quad (11)$$

где $\rho_r = 0,9$ – плотность невулканизованного олигомера, $\rho_s = 0,87$ – плотность растворителя (толуола); V_0 – мольный объем растворителя (106,9 см³/моль для толуола); V_k – объемная доля каучука в набухших вулканизатах; χ – параметр взаимодействия полимер-растворитель (константа Хаггинса).

Объемная доля каучука в набухших вулканизатах рассчитывается как:

$$V_k = [S_k / \rho_p \cdot (m_1 - m_0) \cdot m_1 + 1]^{-1} \quad (12)$$

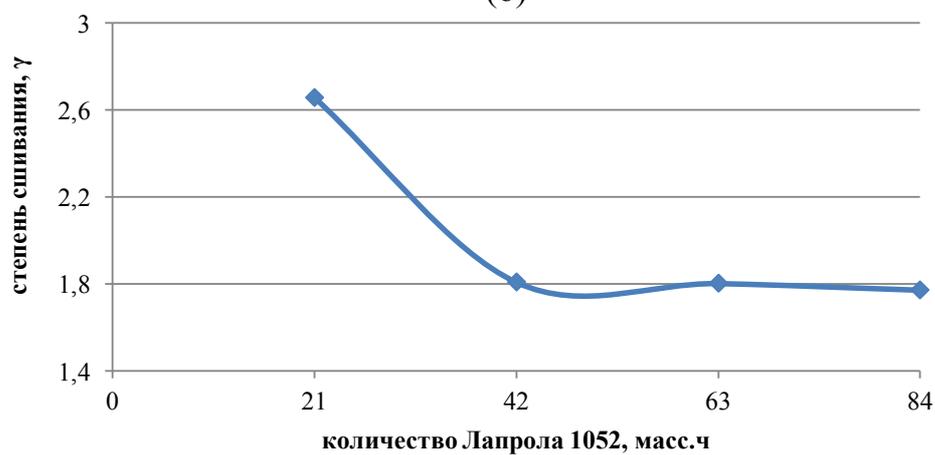
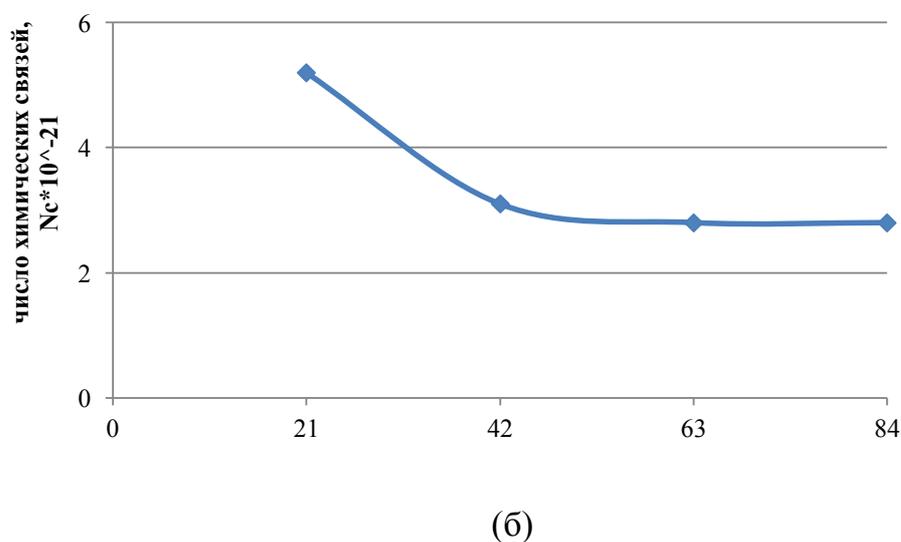
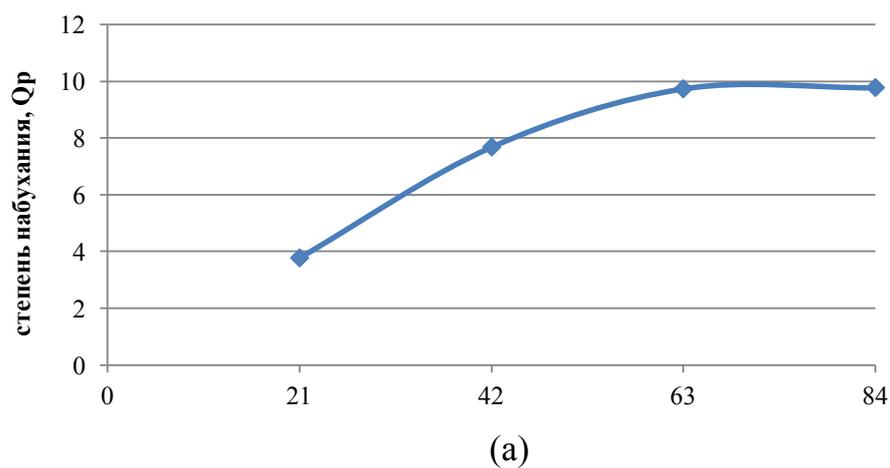
Константа межмолекулярного взаимодействия χ (константа Хаггинса) рассчитывается:

$$\chi = \frac{-\ln(1 - V_k) - V_k + \frac{V_p}{V_k} (0,5V_k - V_k^{1/3})}{V_k^2} \quad (13)$$

Результаты расчетов параметров вулканизационной сетки представлены в таблице 4.18 и на рисунках 4.6 – 4.8.

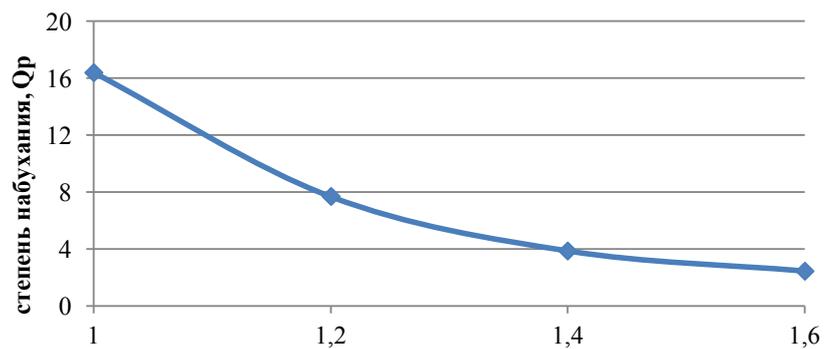
Таблица 4.18 – Результаты расчета параметров вулканизационной сетки

Содержание лапрола 1052, масс.ч на 100 масс. ч. ОДД	Соотношение NCO/OH	Содержание глицерина, масс.ч	Равновесная степень набухания, Q	Количество золь-фракция, S	Степень сшивания молекул, γ	Число химических узлов сетки, $N_c \cdot 10^{-21}$, моль/м ³
21	1,2	-	3,76	0,085	2,65	5,28
42	1,2	-	7,67	0,157	1,81	4,5
63	1,2	-	9,73	0,158	1,80	2,68
84	1,2	-	9,77	0,162	1,77	2,67
42	1	-	16,39	0,199	1,55	1,86
42	1,2	-	7,67	0,157	1,81	3,17
42	1,4	-	3,85	0,094	2,49	5,19
42	1,6	-	2,44	0,043	3,97	7,18
42	1,2	1	5,76	0,145	1,90	3,89
42	1,2	2	4,71	0,117	2,17	4,5
42	1,2	3	2,57	0,060	3,26	6,93

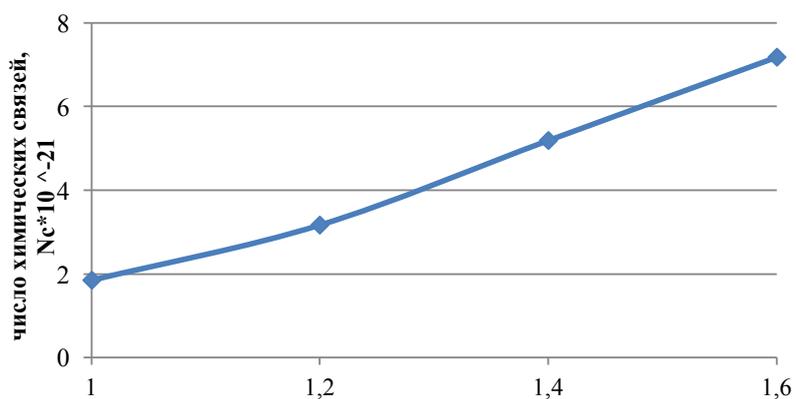


(в)

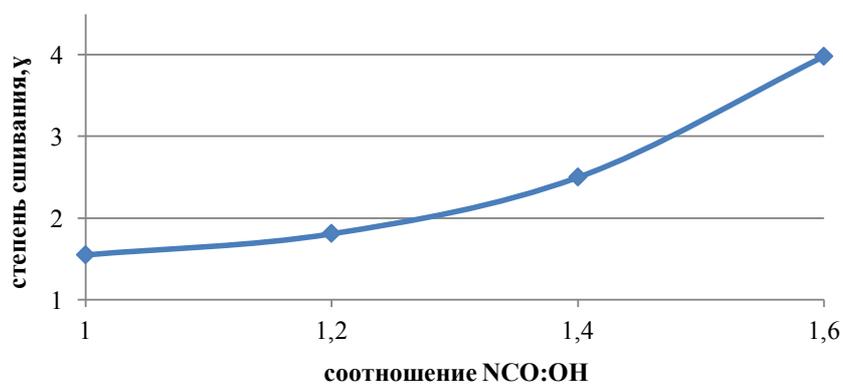
Рисунок 4.6 – Влияние количества ОЭП марки лапрол 1052 на равновесную степень набухания (а), число химических связей (б) и степень сшивания (в) полиуретанов на основе олигобутадиендиола-2. Соотношение NCO / OH = 1,2



(а)

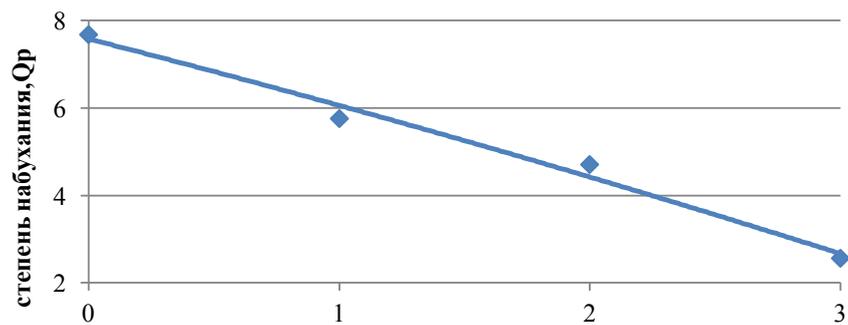


(б)

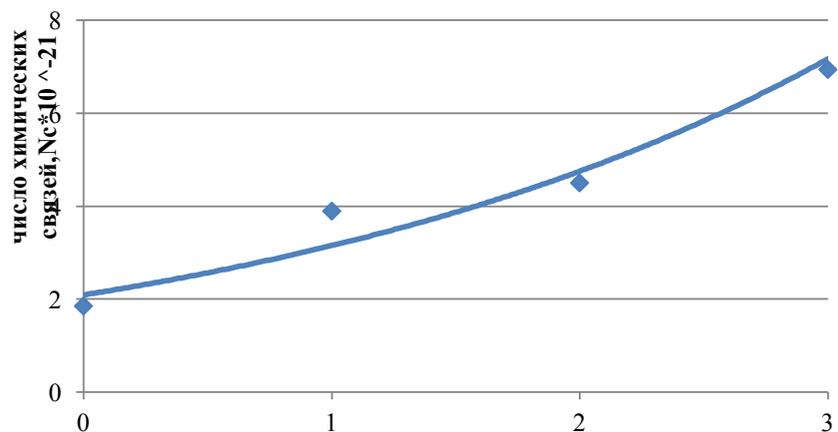


(в)

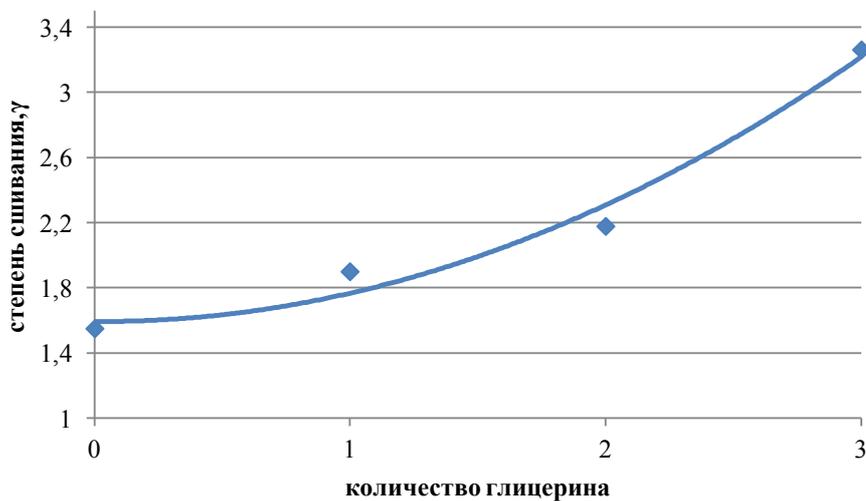
Рисунок 4.7 – Влияние соотношения NCO/OH на равновесную степень набухания (а), число химических связей (б) и степень сшивания (в) полиуретанов на основе смеси олигобутадиеنديола-2 (100 масс. ч.) с лапролом марки 1052 (42 масс. ч.)



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.8 – Влияние количества глицерина на равновесную степень набухания (а), число химических связей (б) и степень сшивания (в) полиуретанов на основе смеси олигобутандиендиола-2 (100 масс. ч.) с лапролом марки 1052 (42 масс. ч.). Соотношение NCO / OH=1,2.

С повышением количества введенного ОЭП происходит снижение степени поперечного сшивания (рис. 4.6), чем и объясняется снижение прочностных свойств материалов, как было показано ранее (рис. 4.2 и 4.3).

Однако увеличение соотношения NCO / OH (рис. 4.7) приводит к повышению степени сшивания и росту числа химических связей. Повышение густоты вулканизационной сетки сопровождается увеличением прочности и твердости (рис. 4.2 и 4.3). Это обусловлено увеличением доли жестких сегментов вулканизационной сетки при избытке изоцианатного компонента, который приводит к образованию в системе аллофанатных группировок с более высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия.

Введение глицерина в качестве АРЦ также приводит к повышению густоты степени сшивания сетки (рис. 4.8), что вызывает соответствующее изменение уровня прочностных свойств (рис. 4.5).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена взаимосвязь параметров пространственной структуры вулканизационной сетки эластомеров, таких как степень сшивания, степень набухания и число узлов, с комплексом механических свойств, что позволяет целенаправленно регулировать прочностные свойства путем выбора типа и количества АРЦ, а также за счет изменения соотношения изоцианатных и гидроксильных реакционноспособных групп. Количество олигоэфирполиолов (лапролов) в составе уретанообразующих композиций может достигать 40 – 50 %, что создает предпосылки технико-экономических преимуществ при практическом использовании их в качестве связующей основы для спортивных покрытий.

Глава 5 Особенности термомеханического поведения и температура стеклования эластичных полиуретанов, полученных отверждением смеси ОДД и ОЭП

Как уже было отмечено, особенности влияния температуры на динамические свойства ЭПДУ, полученных изоцианатным отверждением смесей ОДД и ОЭП, практически не изучены. В этом плане имеются лишь отрывочные сведения. В частности, в патенте [175] показано, что использование в составе смеси форполимеров на основе олигодиендиола с молекулярной массой 4000 и политетраметиленоксиддиола с ММ 1000 обеспечивает высокий уровень прочности эластомеров и сохранения эластичности при отрицательных температурах. Температура стеклования, измеренная методом ДМА, составляет величину порядка – 55 °С.

Вышеизложенные обстоятельства предопределили необходимость выявления особенностей термомеханического поведения и определения температур стеклования эластичных полиуретанов, полученных отверждением смеси ОДД и ОЭП в зависимости от природы и содержания агента разветвления цепи, а также соотношения реагирующих групп и типа отвердителя.

На рисунке 5.1 представлены данные ДМА образцов ЭПДУ, полученных отверждением смеси олигодиендиола-2 (гомоолигомер бутадиена марки Poly BD R – 45 HTLO) с лапролом 1052. Обратим внимание на то, что эти образцы получены без использования агента разветвления цепи.

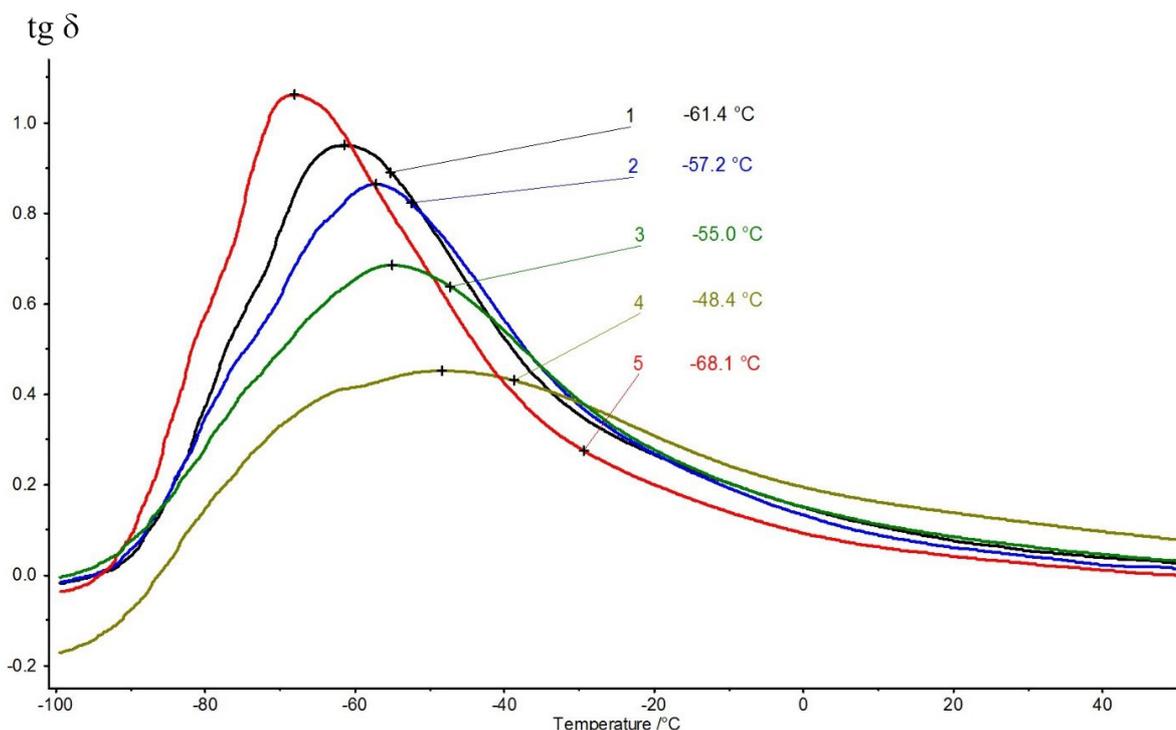


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных на основе смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 42 масс. ч. лапрола 1052 (1 - 4), смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 21 масс. ч. лапрола 1052 (5) при различных соотношениях NCO/OH: 1,0/1,0 (кривые 1 и 5); 1,2/1,0; 1,4/1,0 и 1,6/1,0 (кривые 2,3 и 4, соответственно) без использования АРЦ

Из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь рис. 5.1 следует, что изменение соотношения NCO/OH оказывает ощутимое влияние на значения $T_{ст}$, определяемые по максимуму на кривых. При этом, наименьшая величина $T_{ст}$, которая составляет $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$, ожидаемо регистрируется для материала с меньшей долей лапрола и полученного при эквимольном соотношении реагирующих групп (кривая 5). Для образцов, в которых содержание такого ОЭП в 2 раза больше, наблюдается достаточно четко выраженная тенденция, заключающаяся в том, что максимум на кривых по мере увеличения избытка NCO-групп смещается в область более высоких температур от $-61,4$ до $-48,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, имеет место резкое уменьшение (более чем в 2 раза) численных значений $\text{tg } \delta$ от 0,9 до 0,4 (сравнение кривых 1-4 на рис. 5.1). Выборочно образцы эластичных полиуретанов такого типа

были исследованы также методом ТМА. Полученные результаты (рис. 5.2), в целом, подтверждают данные ДМА.

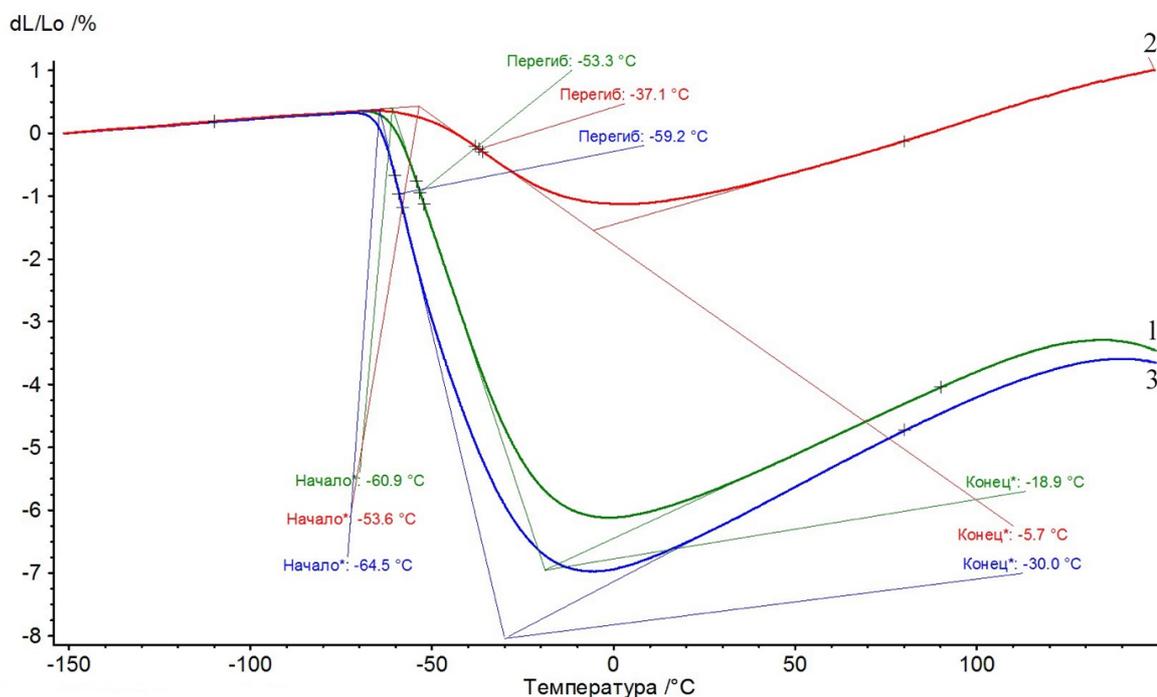


Рисунок 5.2 – Данные термомеханических испытаний образцов, полученных на основе смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 42 масс. ч. лапрола 1052 (1 и 2), смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 21 масс. ч. лапрола 1052 (3) при различных соотношениях NCO/OH: 1,0/1,0 (кривые 1 и 3) и 1,6/1,0 (кривая 2) без использования АРЦ

Как следует из характера зависимости 2 на рис. 5.2, ПУ-материал, полученный на основе смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 42 масс. ч. лапрола 1052 при соотношении NCO/OH=1,6, явным образом отличается от аналогов, синтезированных в условиях эквимольного соотношения реагирующих групп. Другими словами, морозостойкость такого ЭПДУ, очевидно, будет хуже.

При дальнейшем увеличении доли лапрола 1052 в смесевой комбинации с олигодиендиолом-2 и при варьировании такими рецептурными факторами как тип и количество используемого АРЦ в виде глицерина или ароматического диамина типа этакюр-300 нами установлено, что такие вариации ЭПДУ с точки зрения низкотемпературных свойств, в целом,

уступают вышеописанным материалам. Сказанное следует из характера кривых ТМА рис. 5.3.

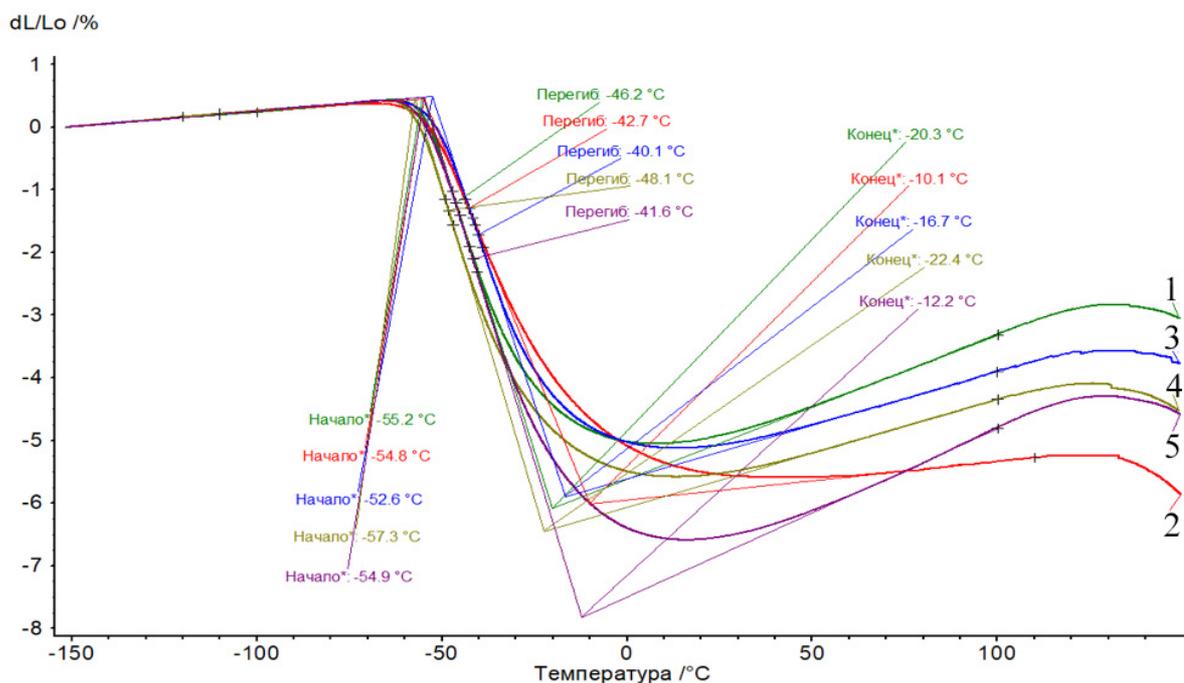


Рисунок 5.3 – Данные термомеханических испытаний образцов, полученных на основе смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 84 масс. ч. лапрола 1052

1, 2 и 3 – $\text{NCO} / \Sigma \text{OH} + \text{NH}_2 = 1,0, 1,2 \text{ и } 1,4$, соответственно; в качестве АРЦ использован ароматический диамин этакюр 300 в количестве 3,4 масс. ч. в расчете на 100 масс. ч. олигодиендиола-2;

4 – $\text{NCO} / \Sigma \text{OH} + \text{NH}_2 = 1,0$; в качестве АРЦ использован ароматический диамин этакюр 300 в количестве 5,1 масс. ч. в расчете на 100 масс. ч. олигодиендиола-2;

5 – $\text{NCO} / \Sigma \text{OH} + \text{NH}_2 = 1,0$; в качестве АРЦ использован глицерин в количестве 1 масс. ч. в расчете на 100 масс. ч. олигодиендиола-2

Сопоставительный анализ зависимостей рис. 5.3 между собой показывает следующее. При использованном соотношении смеси олигодиендиола-2 и бифункционального гидроксилсодержащего олигоэфира пропиленоксида со средней молекулярной массой 1050 (лапрол 1052), варьирование количеством АРЦ в виде трехатомного спирта (глицерин) и ароматического диамина (этакюр-300) не оказывает принципиального влияния на температурную область, при которой имеет место начало, перегиб и

окончание процесса стеклования. Следовательно, для создания на основе смесей ОДД и ОЭП эластичных морозостойких полиуретанов целесообразнее использовать композиции, в которых содержание лапрола (в частности, марки 1052) будет находиться в пределах до 45 % по отношению к количеству ОДД без применения (или при минимизации) в рецептуре АРЦ. Отчасти, это согласуется и с результатами, которые были получены нами при оценке совместимости этих компонентов в сопоставлении со свойствами получаемых полиуретановых материалов (см. главу 4).

Результаты дополнительной экспериментальной верификации особенностей термомеханического поведения материалов на основе различных комбинаций ОДД и ОЭП в температурной области от $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в зависимости от типа изоцианатного отвердителя и АРЦ, иллюстрируют данные рис. 5.4 и 5.5.

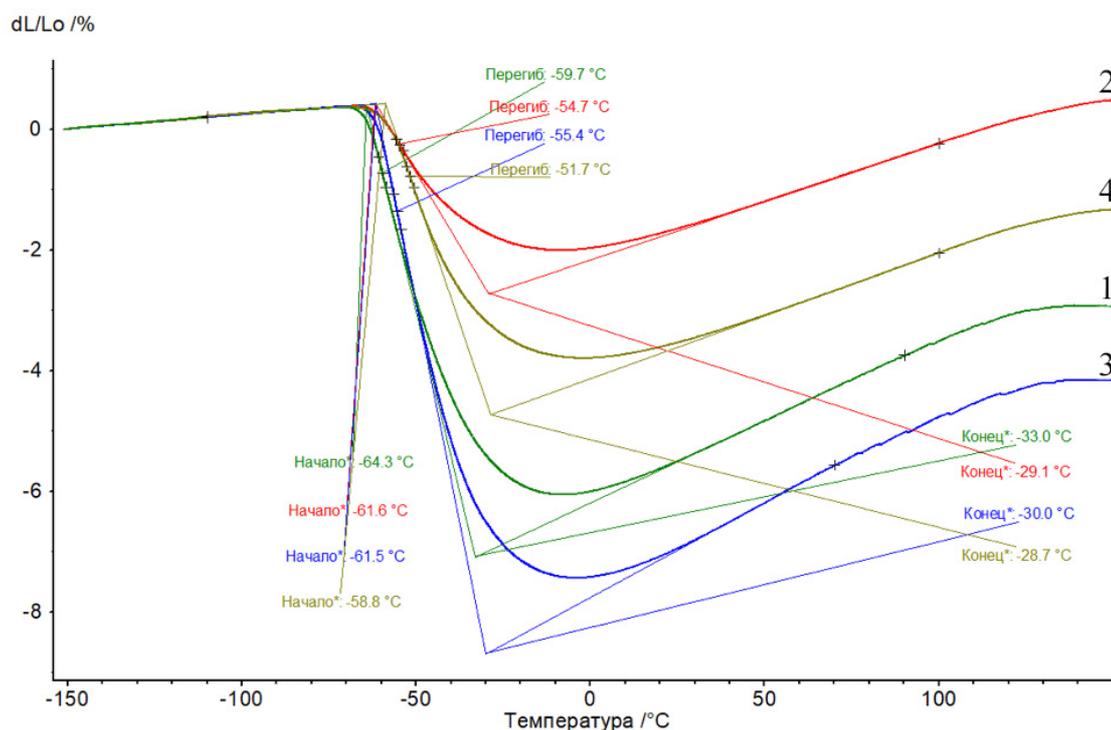


Рисунок 5.4 – Данные термомеханических испытаний образцов, полученных на основе смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 42 масс. ч. лапрола 2102 (1 и 2), смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 84 масс. ч. лапрола 1052 (3 и 4) при различных соотношениях NCO/ОН: 1,0/1,0 (кривые 1 и 3) и 1,6/1,0 (кривая 2 и 4) без использования АРЦ

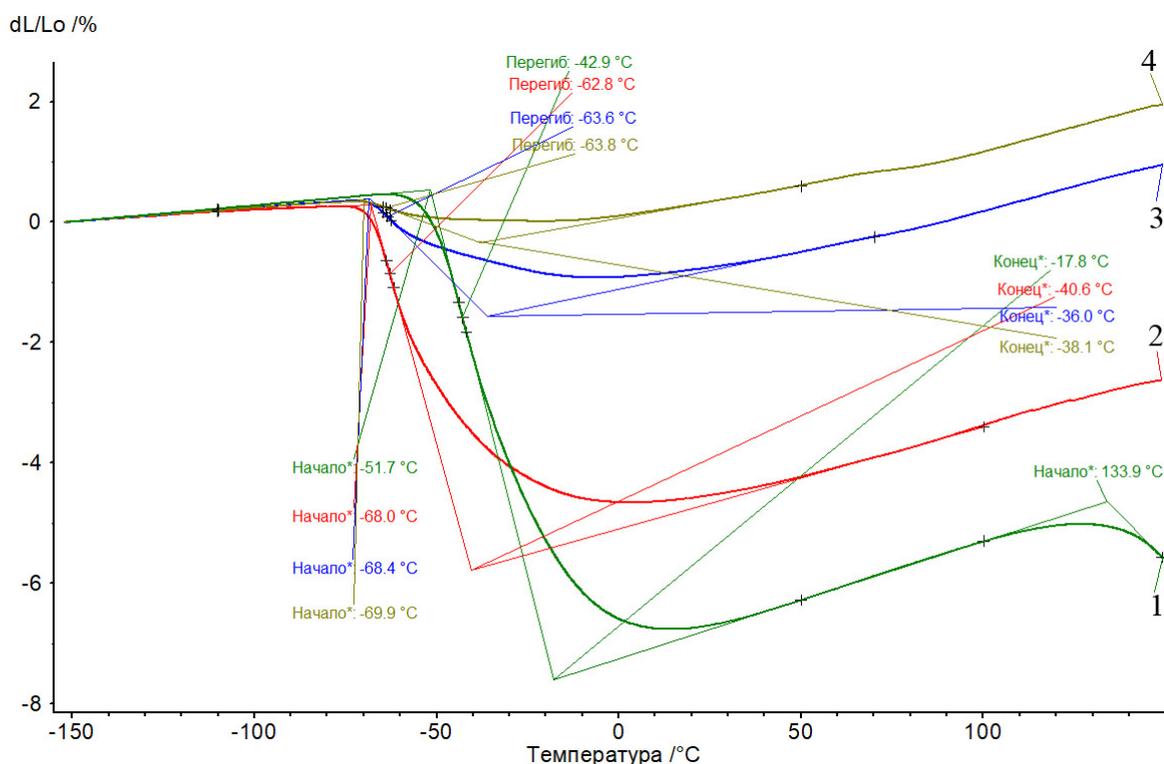


Рисунок 5.5 – Данные термомеханических испытаний образцов, полученных на основе смеси 100 масс. ч. олигодиендиола-2 и 10,3 масс. ч. лапрола 373

1 – образец отвержден изоцианатным форполимером ФП-2102 при NCO / OH = 1,6;

2, 3 и 4 – образцы отверждены полиизоцианатом при NCO / OH = 1,0, 1,2 и 1,4, соответственно

Таким образом, обобщая информацию, представленную и обсужденную выше, можно заключить, что материалы на основе смесей ОДД и ОЭП характеризуются несколько более высокими значениями температуры стеклования по сравнению с ПУ-материалами, полученными с использованием индивидуальных олигодиендиолов (сополимер бутадиена с изопреном ПДИ-1К), гомоолигомеров бутадиена типа «Krasol», «PolyBD R45» и подобных. Вместе с тем, полученные результаты, демонстрирующие динамические и низкотемпературные свойства таких материалов, свидетельствуют о том, что при определенных подходах при практическом

рецептуростроении уретанообразующие композиции на основе смесей ОДД и ОЭП представляют значительный интерес для использования их в качестве синтетических покрытий, в том числе – в морозостойком исполнении.

Глава 6 Направления практического использования разработанных ЭПУ на основе олигодиендиолов и их смесей с олигоэфирполиолами

На основании проведенных исследований низкотемпературных и динамических свойств [166, 176 - 179] ЭПДУ были разработаны и рекомендованы к практическому применению композиции на основе олигодиендиола, обобщенная рецептура которых представлена в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Обобщенная рецептура композиций на основе олигодиендиола

№	Наименование ингредиента	Количество, масс. ч.
Компонент А (изготавливается в заводских условиях)		
1	Олигодиендиол	100,0
2	Наполнитель	60,0 – 170,0
3	Пластификатор	20,0 – 35,0
4	Влагопоглотитель	10,0
5	Пигмент	3,0 – 5,0
6	ПАВ	1,0 – 2,0
7	Противостаритель	0,6 – 1,0
Компонент Б (смешивается с компонентом А на месте монтажа покрытий)		
8	Изоцианатный отвердитель	10,0 – 18,0
9	Агент разветвления цепи	2,0 – 3,0
10	Оловоорганический катализатор	0,1

Результаты, полученные при проведении исследований в рамках решения задачи по изучению влияния рецептурных факторов на температуру стеклования и динамические свойства эластичных полидиенуретанов (раздел 3.2 настоящей работы) были использованы для изготовления стандартизованных [4, 5] образцов (см. рис. 6.1) для определения показателей «гашение силы» и «вертикальная деформация» в соответствии с требованиями EN 14808:2005 Surfaces for sports areas. Determination of shock absorption и EN 14809:2005 Surfaces for sports areas. Determination of vertical deformation, соответственно. На основании этих данных выявлена оптимальная рецептура, с использованием которой, в частности, произведена укладка сектора для прыжков с шестом легкоатлетического манежа ВГАФК г. Волгоград. Фото

рис. 6.2 демонстрирует процесс окончательного тестирования этого объекта на предмет определения значений ГС и ВД.



Рисунок 6.1 – Образцы полиуретановых покрытий для определения показателей «гашение силы» и «вертикальная деформация»



Рисунок 6.2 – Определение показателя «гашение силы» полиуретанового покрытия сектора для прыжков с шестом легкоатлетического манежа ВГАФК

Далее, для подтверждения спортивно-технических и физико-механических характеристик материала покрытия на соответствие действующим стандартам, образцы спортивных покрытий, изготовленные на основе разработанных ЭПДУ, были протестированы в лаборатории «Labosport» (Франция), аккредитованной IAAF. Результаты испытаний, представленные в соответствующем протоколе (см. приложение №1), подтвердили соответствие комплекса свойств синтетических спортивных покрытий требованиям IAAF. На основании проведенных исследований получен сертификат Международной ассоциации легкоатлетических федераций (см. приложение № 2), позволяющий эксплуатировать разработанные покрытия при проведении соревнований по легкой атлетике любого уровня, в том числе и международных. Этот фактор предопределил возможность укладки покрытия (см. приложение №3) с улучшенными динамическими показателями на стадионе ФГБУ «Юг-Спорт» (г. Кисловодск, Нижняя База), который предназначен для подготовки высококвалифицированных спортсменов национальных сборных РФ. Следует отметить, что объект строился в рамках ФЦП «Развитие физической культуры и спорта на 2016 – 2020 годы» Правительства России по направлению «Спорт высших достижений».

С применением разработанной композиции в морозостойком исполнении осуществлен монтаж синтетических покрытий на спортивных объектах, расположенных в регионах с холодным климатом, характеризующимся минимальной температурой до минус 55 °С включительно. В частности, это легкоатлетический стадион в г. Колпашево, Томская область (см. приложение №4), и стадион Сибирского федерального университета в г. Красноярске, который строится в рамках подготовки к Зимней Универсиаде 2019 года. Фотографии двух из перечисленных объектов представлены на рисунках 6.3 и 6.4.



Рисунок 6.3 – Процесс укладки покрытия с улучшенными низкотемпературными свойствами на легкоатлетическом стадионе Сибирского федерального университета, г. Красноярск



Рисунок 6.4 – Беговые дорожки легкоатлетического стадиона в г. Колпашево (Томская область), изготовленные из морозостойкого ЭПДУ

Не менее актуальной проблемой является снижение горючести полиуретановых материалов, поскольку в соответствии с современными требованиями для эксплуатации в закрытых сооружениях могут быть допущены только материалы, которые обладают нормированными показателями горючести, воспламеняемости, распространения пламени и дымообразования. В этом направлении ранее [164] нами была разработана и запатентована полиуретановая композиция для покрытий пониженной горючести. Для достижения необходимых противопожарных характеристик было предложено применение галогенсодержащих пластификаторов в сочетании с дисперсными антипиренами (полифосфат аммония, оксид алюминия и пентагидрат тетрабората натрия) в количестве до 60 – 90 масс. ч. Поскольку это могло негативно сказаться на спортивно-технических показателях материала покрытий, то решалась важная задача по сохранению уровня требуемых IAAF показателей, в первую очередь «гашение силы» и «вертикальная деформация». Рецептурными приемами, включающими корректировку композиции по содержанию олигодиендиола, состава отверждающей системы и типа агента разветвления цепи, данная задача была решена. Такие ЭПДУ характеризуются значением ГС 36 % и показателем ВД 1,3 мм.

Проведенные исследования легли в основу практического применения разработанной нами композиции с пониженной горючестью, которая была использована при укладке синтетического покрытия крытого легкоатлетического манежа «Газпром», г. Санкт-Петербург (фото на рисунке 6.5). Эффективность разработки подтверждена в виде акта от легкоатлетической федерации (см. приложение № 5).

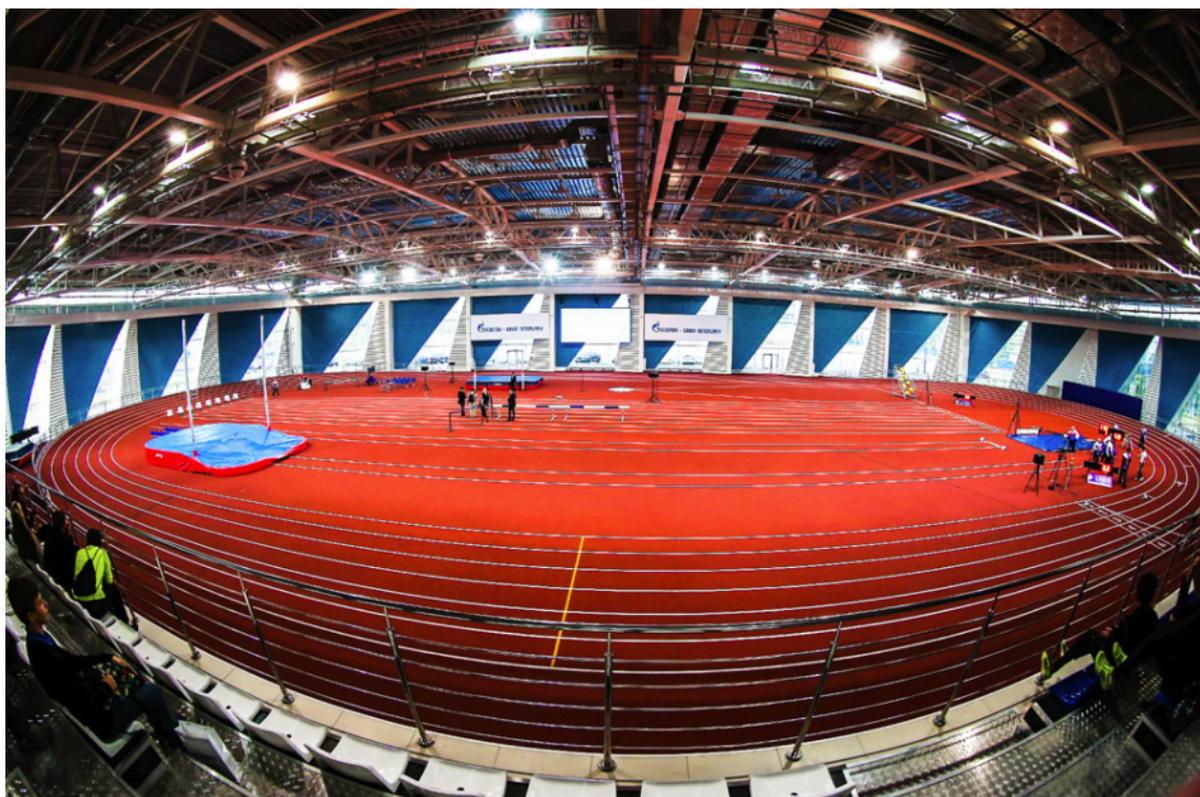


Рисунок 6.5 – Легкоатлетический манеж «Газпром» с синтетическим покрытием из трудногорючей полиуретановой композиции (г. Санкт – Петербург)

Отдельная часть данной работы была направлена на разработку эластичных полиуретанов на основе смесевых комбинаций олигодиендиолов с олигоэфирполиолами (главы 4 и 5). Использование таких композиций позволяет диверсифицировать источники поставки гидроксилсодержащих компонентов (особенно актуально в условиях возрастающей потребности в олигодиендиоле марки ПДИ-1К со стороны предприятий оборонно-промышленного комплекса РФ) и снизить конечную стоимость покрытий, за счет применения более дешевых олигоэфирполиолов. Получены данные о совместимости смесевых комбинаций на основе ОДД с ОЭП [180], исследованы физико-механические, низкотемпературные и динамические свойства материалов на их основе. Кроме того, проведены исследования по оценке гидролитической и термоокислительной стойкости смесевых эластичных полиуретанов. На примере комбинации олигобутадиендиола-2 и лапрола 1052 нами установлено, что с повышением содержания простого

олигоэфирполиола в композиции имеет место снижение гидролитической стойкости полиуретанов, оцениваемая по изменению условной прочности при растяжении $K\sigma$ и относительному удлинению при разрыве $K\varepsilon$ до и после воздействия кипящей воды. С учетом этих данных, а также результатов тестирования на термоокислительное старение таких материалов, выявлены предпочтительные смесевые комбинации гомоолигомера бутадиена и лапрола 1052, которые включают добавку 40 – 50 масс. ч. лапрола в расчете на 100 масс. ч. ОДД такого типа. Отвержденные материалы, полученные из наполненного и пластифицированного компонента А, при изготовлении которого была использована смесь олигобутадиендиола и лапрола марки 1052, обладают приемлемым уровнем спортивно-технических свойств (значения ГС составляют 35 – 37 %, а показатели ВД в пределах 1,5 – 1,7 мм). Это предопределило возможность выпуска опытно-промышленной партии уретанообразующей композиции на основе смеси ОДД и ОЭП в объеме 1 тонны.

Заключение

Полученная в результате выполненных исследований информация позволяет сделать нижеследующие выводы.

1. На основании впервые полученных данных температурных зависимостей фактора потерь, динамического модуля упругости и термомеханических свойств обоснованы подходы к созданию ЭПУ с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами, которые предусматривают использование в основе композиций олигодиендиолы, а также их смеси с олигоэфирполиолами при определенных соотношениях изоцианатных и гидроксильных (или суммы гидроксильных и аминных) реагирующих групп.

2. Выявлено, что для высоконаполненных и пластифицированных образцов ЭПДУ резкое уменьшение модуля E' (практически на 2 порядка) и возрастание значений $\text{tg } \delta$ (область α – релаксации) имеет место в интервале температур от -80 °С до -60 °С. Эластичность материалы сохраняют включительно до -70 °С, а показатели модуля упругости при повышенных температурах порядка $50-60$ °С находятся в пределах от 5 до 12 МПа.

3. Установлено, что разработанные полидиенуретаны, в частности, на основе ПДИ-1К, характеризуются температурой стеклования -87 °С, которая существенно ниже по сравнению с $T_{\text{ст}}$ материала-аналога на основе простого олигоэфирполиола, составляющей -37 °С.

4. Впервые установлено, что для достижения показателей ГС и ВД, нормируемых IAAF для спортивных покрытий (не < 35 % и в пределах $0,6 - 2,5$ мм, соответственно), доля олигодиендиола в рецептуре наполненной и пластифицированной композиции, содержащей глицерин в качестве АРЦ и при условии эквимольного соотношения NCO/OH, должна составлять не менее 37 масс. %.

5. Впервые разработаны эластичные полиуретаны на основе смесей олигодиендиола (гомоолигомер бутадиена с молекулярной массой ~ 3000) с

олигоэфирполиолами (лапролами) различной молекулярной массы и функциональности. На основании оценки совместимости и комплекса свойств, осуществленных при широком варьировании соотношения NCO/OH и/или $NCO / \Sigma OH + NH_2$, выявлены предпочтительные комбинации ОДД и ОЭП, позволяющие получать материалы, которые наряду с достаточно высокими физико-механическими свойствами, термоокислительной и гидролитической стойкостью, характеризуются значениями температуры стеклования (середины области) в пределах от - 42 °С до - 59 °С. Совокупность перечисленных факторов детерминирует возможность практического применения таких ЭПУ в качестве покрытий на спортивных объектах, в том числе на открытых сооружениях северных регионов.

6. Результаты исследований реализованы в разработке ЭПУ на основе олигодиендиола ПДИ-1К с улучшенными динамическими показателями, что подтверждено полученным сертификатом соответствия IAAF. Это позволило применить материал при устройстве легкоатлетических дорожек и секторов на стадионе ФГБУ «Юг-Спорт» (г. Кисловодск, Нижняя База). С применением разработанной морозостойкой композиции осуществлен монтаж синтетического покрытия, материал которого обладает температурой стеклования -87 °С, на спортивных объектах, расположенных в регионах с холодным климатом. В частности, в г. Колпашево Томской области и на стадионе Сибирского федерального университета в г. Красноярске, который строится в рамках подготовки к Зимней Универсиаде 2019 года.

Список литературы

1. IAAF Track and Field Facilities Manual. – Monte Carlo: International Association of Athletics Federations, 2004. – Charter 1–3. P. 140.
2. EN 1969:2000 Surfaces for sports areas. Determination of thickness of synthetic sports surfaces. P. 8.
3. EN 12230:2003 Surfaces for sports areas. Determination of tensile properties of synthetic sports surfaces. P. 12.
4. EN 14808:2005 Surfaces for sports areas. Determination of shock absorption. P. 12.
5. EN 14809:2005 Surfaces for sports areas. Determination of vertical deformation. P. 12.
6. EN 13036 - 4:2011 Road and airfield surface characteristics. Test methods . Method for measurement of slip/skid resistance of a surface: The pendulum test. P. 36.
7. Развитие покрытий дорожек спортивных сооружений [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.cnopm.ru/athletics/information/1984/december/covering_tracks_of_sports_facilities. Дата обращения - 05.11.2016.
8. Сертификация и тестирование легкоатлетических сооружений, покрытий и спортивного инвентаря / Балахничев В.В., Шамардин А.И., Медведев В.П., Балакши Т.М., Покровская Л.Д., Радинович Д.И.; Федер. агентство по физкул'туре и спорту, Всерос. федерация легкой атлетики. – Изд-е 2-е, дораб. – Волгоград: Принт, 2010. – 204 с.
9. EN 14877:2013 Synthetic surfaces for outdoor sports areas. Specification. P. 26
10. Проектирование и строительство легкоатлетических спортивных сооружений / Балахничев В.В., Медведев В.П., Фискалов В.Д.; Федер. агентство по физкул'туре и спорту, Всерос. федерация легкой атлетики– Волгоград, 2007. – 256 с.

11. Mondotrack sports surfaces [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.mondotrack.com/Mondotrack_41.cfm#1. Дата обращения - 05.11.2016.
12. Regupol® AG™ Running Tracks. Superior Track Surfaces [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.regupol.com/tracks/products/regupol-ag/>. Дата обращения - 05.11.2016.
13. Производство и продажа резиновых покрытий оптом и в розницу [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.rezipol.ru/>. Дата обращения - 05.11.2016.
14. Optimum sport surface technology [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.osst-surfaces.com/tracking.html>. Дата обращения - 05.11.2016.
15. Производство покрытий и материалов системы «Эластур» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.elastomer.org/продукция/>. Дата обращения - 15.10.2016.
16. Athletic Tracks. Sports flooring systems [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.conica.com/en/systems/sports-flooring/athletic-tracks/>. Дата обращения - 15.10.2016.
17. Stockmeier urethanes for running tracks [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.stockmeier-urethanes.de/en/153.php>. Дата обращения - 15.10.2016.
18. Polytrak technology for synthetic surfaces [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.mri-polytech.com/polytrak.php>. Дата обращения - 15.10.2016.
19. Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью / Медведев Г.В., Ваниев М.А., Тужиков О.О., Рыжкина А.А., Новаков И.А. // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2015. - № 4 (159). - С. 91-94.

20. Саундерс, Д. Х. Химия полиуретанов / Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
21. Райт, П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 197. – 304 с.
22. Любартович, С. А. Реакционное формование полиуретанов / С. А. Любартович, Ю. Л. Морозов, О. Б. Третьяков. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
23. Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеев. – Киев : Наукова Думка, 1974. – 279 с.
24. Кабанов, В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.3. Полиоксидазолы-Я. / В. А. Кабанов. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 стб. с илл.
25. Бюист, Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Дж. М. Бюист. Пер. с англ. под ред. Ф. А. Шутова - Москва: Химия, 1982. - 240 с.
26. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю.Ю. Керча [и др.] ; под. Ред Ю. Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 1989. – 232 с.
27. Role of the polyurethane component in the adhesive composition on the hydrolic stability of the adhesive / V. Kovacevic [at al.] // Int. J. Adhesion and Adhesives. – 1993. – vol.13. – №2. – с.126-136.
28. Козлова, Т. В. ИК-спектроскопическое исследование водородных связей и микрофазового разделения в полиуретанах : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т. В. Козлова. – Киев, 1978. – 17 с.
29. Seymour, R. Infrared Studies of Segmented Polyurethane elastomers. / R. Seymour, G. Estes, S. Cooper // J. Hydrogen bonding. Macromolecules. – 1970. – V.3, № 5. – P. 579 - 583.
30. Атовмян, Е.Г. Специфические межмолекулярные взаимодействия в олигобутадиенуретане / Е.Г. Атовмян, Т. Н. Федотова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1984. – Т.26, № 5. – С.1090-1095.

31. Шилов, В. В. Формирование и особенности гетерогенной структуры многокомпонентных полимерных систем : автореф. дис. ... доктора хим. наук / В. В. Шилов. – Киев, 1983. – 39 с.
32. Brunette, C.M. Structural and mechanical properties of polybutadiene containing polyurethanes / C. M. Brunette, S. L. Hsu, W. Y. Mac-Knight // Polymer Engineering and Science. – 1981. – V.21, № 3. – P.163-174.
33. Samuels, S. Superstructure above the domain level in segmented polyurethanes / S. Samuels, G. Wilkes // Journal of the American Chemical Society Polim. Prepr. – 1971. – V.12, № 2. – P. 694 - 698.
34. Paik Sung, C. S. Properties of Segmented Polyether Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate. 2. Infrared and Mechanical Studies / C.S. Paik Sung, T. W. Smith, N. H. Sung // Macromolecules. – 1980. – V.13, № 1. – P.117 - 121.
35. Козлова, Т. В. Исследование микрофазового разделения в полиуретанах / Т. В. Козлова, В. В. Жарков // Поверхностные явления в полимерах. – 1976. – С. 51 - 61.
36. Козлова, Т.В. Влияние химической сшивки на водородные связи в уретановых блок-сополимерах / Т.В. Козлова, М.П. Летунский, В.В. Жарков // Высокмолекулярные соединения. Серия А. – 1983. – Т.25, № 9. – С. 1929 - 1933.
37. Miller, Y. Effect of hard segment length distribution to properties of polyether-polyurethane block copolymers / Y. Miller, S. Lin, K. Hwang. // Macromolecules. – 1985. – V.18, № 6. – P. 255 - 261.
38. Регулирование межмолекулярного взаимодействия в процессе реакционного формирования эластичных полиуретанов / Ю. Ю. Керча [и др.] // Украинский химический журнал. – 1990. – Т. 56, вып. 10. – С. 1105 - 1109.
39. Minoura, Y. Cross linking and mechanical properties of liquid rubber / Y. Minoura, S. Yamashita // Rubber Chemistry and Technology. – 1979. – V.52, № 5. – P. 920 - 948.

40. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
41. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов.- М.: Химия, 1990.- 288 с.
42. G. Oertel, Polyurethane Handbook (Hanser Publishers, Munich, 1985)
43. Z.S. Petrović, Polyurethanes (Marcel Dekker, Inc., New York, 2005), 2nd edn. Handbook of Polymer Synthesis
44. R. Bonart, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics B2(1), 115 (1968)
45. Dodiuk H, Belinski I, Dotan A, Kenig S. Polyurethane adhesives containing functionalized nanoclays. J Adhes Sci Tehnol 2006;20(12):1345-55.
46. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573с.
47. Chen, H., Zheng, M., Sun, H., Jia, Q., (2007). Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. Mat. Sci. Eng.: A 445–446, 725.
48. M.F. Sonnenschein. Polyurethanes. Science, Technology, Markets and Trends / Mark F. Sonnenschein, PhD, the Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA, 444 (2014)
49. M. Biron. Thermoplastics and thermoplastic composites / Michel Biron and Odile Marichal. Published by Elsevier Ltd. 1047 (2013)
50. Русецкий В.В., Колесников Н.М. Влияние технологических параметров на строение и свойства каучуков на основе преполимера СКУ-ПФЛ-100 // Каучук и резина.- 1987.- №6.- с. 14-16.
51. Влияние природы и молекулярной массы полиэфира на свойства полиуретанов типа СКУ-ОМ / Матросова Л.В., Бакирова И.Н., Розенталь Н.А., Зенитова Л.А. // Каучук и резина.- 1993.- №4.- с. 14-16.
52. Медведев, В. П. Современные спортивные покрытия на основе полидиенуретанов / В. П. Медведев, Д. В. Медведев, А. В. Нистратов // Пластические массы. – 2010. – №3. - С. 3-5.

53. А.С. 330178 СССР, МКИ С 08 F 1/28, С 08 D 1/00. Способ получения полимеров с концевыми функциональными группами / Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисичкин, О. М. Шмагин ; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева. – № 962181 ; опубл. 01.01.72, Бюл. № 8.

54. А.С. 995497 СССР, МКИ С 08 F 36/04, С 08 С 19/34, С 08 F 4/34. Способ получения низкомолекулярных с концевыми гидроксильными группами / Е. Н. Баранцевич, С. Е. Фомин, И. Б. Белов ; заявитель и патентообладатель Предприятие П/Я В-8415. – № 2954303 ; заявл. 18.07.80 ; опубл. 07.10.89, Бюл. № 37.

55. А.С. 2050369 СССР, МКИ С 08 F 236/10, С 08 F 2/06. Способ получения низкомолекулярных карбоцепных полимеров / Б. К. Басов, В. А. Лысанов, Г. Н. Пекин, В. В. Куликов ; заявитель Ярославский завод синтетического каучука ; патентообладатель АООТ «Первый синтетический каучук». – № 2291049/04 ; заявл. 21.11.80 ; опубл. 20.12.95, Бюл. № 8.

56. А.С. 1732672 СССР, МПК С 08 F 236/04. Способ получения низкомолекулярного карбоцепного каучука / Б. К. Басов, В. В. Куликов, И. Г. Кутырина ; заявитель Ярославский завод синтетического каучука ; патентообладатель АООТ «Первый синтетический каучук». – № 4863112/05 ; заявл. 29.08.90 ; опубл. 27.02.95.

57. А.С. 2028311 СССР, МПК С 08 F 236/04. Способ получения жидких гидроксилсодержащих олигодиенов / В. К. Грищенко, В. П. Бойко, Г. И. Дышлова ; заявитель и патентообладатель ВНИИ и ПКИ полимерных строительных материалов «НПО «Полимерстройматериалы». – № 4873128/05 ; заявл. 10.10.91 ; опубл. 09.02.95.

58. А.С. 2050369 СССР, МПК С 08 F 236/10, С 08 F 2/06. Способ получения низкомолекулярных карбоцепных полимеров / Б. К. Басов, В. А. Лысанов, Г. Н. Пекин ; опубл. 20.12.95.

59. А.С. 2050370 СССР, МПК С 08 F 236/10, С 08 F 2/06. Способ получения низкомолекулярных каучуков / В. А. Лысанов, Б. К. Басов, В. В.

Куликов, В. А. Тимофеев ; заявитель Ярославский завод синтетического каучука ; патентообладатель АООТ «Первый синтетический каучук». – № 3050563/04 ; заявл. 24.09.82 ; опубл. 20.12.95, Бюл. № 8.

60. Лукьяничев, В. В. Синтез, структура и свойства резин на основе пипериленсодержащих олигомеров : автореф. дис. ... кан. техн. наук / В. В. Лукьяничев. – Волгоград, 1994. – 25с.

61. Лукьяничев, В. В. Особенности старения уретановых эластомеров на основе олигодиенов смешанной микроструктуры / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов : сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – С. 65-70.

62. Влияние антиоксидантов на стойкость к старению литевых резин на основе олигодиена СКДП-Н / В. В. Лукьяничев [и др.] // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов : сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – С. 59-64.

63. Пат. 2057776 Российская Федерация, МПК 6 С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / В. В. Лукьяничев, А. М. Огрель, В. П. Медведев, Ю. В. Королев ; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 93029070/04 ; заявл. 08.05.93 ; опубл. 10.04.96.

64. Пат. 2131898 Российская Федерация, МПК 6 С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / А. М. Огрель, В. П. Медведев, В. В. Лукьяничев ; заявитель и патентообладатель ООО «НПФ «Эластомер». – № 97111629/04 ; заявл. 08.07.97 ; опубл. 20.06.99, Бюл. № 17.

65. А.С. 1286670 СССР, МПК Е 01 С 13/00. Покрытие беговых дорожек и спортивных площадок / В. П. Медведев, А. М. Огрель, А. Ф. Пучков ; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 3755913 ; заявл. 26.06.84 ; опубл. 30.01.87.

66. Пат. 2186812 Российская Федерация, МПК 7 С 09 D 13/00. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев, М. Г. Хамидулин ; заявитель и патентообладатель ООО «Компания

«Эластомер». – № 2000121666/04 ; заявл. 14.08.00 ; опубл. 10.08.02, Бюл. № 22, (II ч.).

67. Пат. 2190002 Российская Федерация, МПК 7 С 09 D 175/08. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев, М. Г. Хамидулин ; заявитель и патентообладатель ООО «Компания «Эластомер». – № 2000121665/04 ; заявл. 14.08.00 ; опубл. 27.09.02, Бюл. № 27.

68. Пат. 2151160 Российская Федерация, МПК 7 С 09 D 175/04. Способ получения композиции для полиуретанового покрытия / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев ; заявитель и патентообладатель ООО «НПФ «Эластомер». – № 98122574/04 ; заявл. 03.12.98 ; опубл. 20.06.00, Бюл. № 17.

69. А.С. 1229214 СССР, МПК С 09 D 3/72, С 08 L 25/04. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, А. М. Огрель, Е. З. Краснов ; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 3782068 ; заявл. 13.08.84 ; опубл. 07.05.86, Бюл. № 17.

70. А.С. 1819278 СССР, МПК С 09 D 115/00. Композиция для покрытий спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, А. М. Огрель, В. П. Медведев ; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 4896275 ; заявл. 25.12.90 ; опубл. 30.05.93, Бюл. № 20.

71. А.С. 1742297 СССР, МПК С 09 D 109/00. Полимерная композиция для покрытия беговых дорожек и спортивных площадок / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев, Ю. Л. Зотов ; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 4785697 ; заявл. 23.01.90 ; опубл. 23.06.92, Бюл. № 23.

72. А.С. 1775447 СССР, МПК С 09 D 109/00. Полимерная композиция для беговых дорожек и спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель, П. В. Яковлев ; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 4785820 ; заявл. 23.01.90 ; опубл. 15.11.92, Бюл. № 42.

73. Пат. 1319277 российская Федерация, МПК С 09 D 109/00. Композиция для покрытий спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, А. М. Огрель, В. П. Медведев ; опубл. 1993, Бюл. № 21.

74. Огрель, А.М. Синтез и некоторые свойства литевых резин на основе олигомера СКДП-Н / А. М. Огрель, В. П. Медведев, В. В. Лукьяничев // Каучук и резина. – 1991. – №9. – С. 16-17.

75. Пат. 2268279 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/14, С 08 L 15/00. Каучуковое покрытие / В. П. Медведев ; заявитель и патентообладатель В. П. Медведев – № 2003111721/04 ; заявл. 21.04.03 ; опубл. 20.01.06, Бюл. № 35.

76. Пат. 2332436 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/08, С 09 K 3/10. Композиции для покрытий / А. В. Нистратов, О. А. Резникова, И. А. Новаков, В. Г. Спирин ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2007116461/04 ; заявл. 02.05.07 ; опубл. 27.08.08, Бюл. № 24.

77. Пат. 2331661 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/08. Композиция для покрытий / А. В. Нистратов, О. А. Резникова, И. А. Новаков ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2007116462/04 ; заявл. 02.05.07 ; опубл. 20.08.08, Бюл. № 23.

78. Пат. 2434919 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/14, С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / А. В. Нистратов, С. В. Кудашов, Н. А. Рахимова, С. Ю. Гугина ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2010125421/05 ; заявл. 21.06.10 ; опубл. 27.11.11, Бюл. № 33.

79. Пат. 2393187 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/04, С 09 D 181/04, Е 01 С 13/06. Способ получения полимерного спортивного покрытия / А. В. Нистратов, С. В. Рева, В. А. Лукасик ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2008135169/04 ; заявл. 28.08.08 ; опубл. 27.06.10, Бюл. № 18.

80. Пат. 2391371 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/04, Е 01 С 13/06. Способ получения полимерного спортивного покрытия / А. В. Нистратов, С. В. Рева, В. А. Лукасик, И. А. Новаков ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2008135172/04 ; заявл. 28.08.08 ; опубл. 10.06.10, Бюл. № 16.

81. Пат. 2391372 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/04, Е 01 С 13/06. Способ получения полимерного спортивного покрытия / А. В. Нистратов, С. В. Рева, В. А. Лукасик, И. А. Новаков ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2008135173/04 ; заявл. 28.08.08 ; опубл. 10.06.10, Бюл. № 16.

82. Пат. 2391373 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/04, Е 01 С 13/06. Способ получения полимерного спортивного покрытия / А. В. Нистратов, С. В. Рева, В. А. Лукасик ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2008135207/04 ; заявл. 28.08.08 ; опубл. 10.06.10, Бюл. № 16.

83. Jason Mattia, Paul Painter. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(urethane-urea) and Their Blends with Poly(ethylene glycol). Materials Science and Engineering Department, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802. *Macromolecules*, 2007, 40 (5), pp 1546-1554.

84. Модифицированные полиуретаны / Омельченко С. И., Кадурина Т. И. — Киев: Наук. Думка, 1983. — 228 с.

85. Niemeyer, Timothy; Patel, Munjal and Geiger, Eric "A Further Examination of Soy-Based Polyols in Polyurethane Systems". Salt Lake City, UT: Alliance for the Polyurethane Industry Technical Conference, 2006.

86. Медведев, В.П. Разработка эластомерных покрытий для спортивных сооружений на основе анализа взаимодействия элементов в системе «опорно-двигательный аппарат спортсмена – покрытие»: дис. ... канд.

техн. наук: 05.17.12 / Медведев Виктор Прокофьевич. – Волгоград, 1989. – 229 с.

87. Nigg, B.M. (1990) The validity and relevance of the tests used for the assessment of sports surfaces. *Medical Science Sports Exercise* 22(1), 131±139

88. Dura, J.V., Hoyos, J.V., Lozano, L. & Martõñez, A. (1999). The effect of shock absorbing sports surfaces in jumping. *Sports Engineering*, 2(2), 103-108

89. Dura, J.V. (2000) Opinion study: application of IAAF rules in the Valencia region. *International association for Sports Surfaces Sciences YEAR 2000 FORUM*. Schaffhausen.

90. Stefanyshyn DJ, Nigg BM. in: *Proceedings of the 3rd Symposium on Sports Surfaces*, Calgary, 2003. p. 31–46

91. J.V. Durà, A.C. Garcia, J. Solaz, Testing shock absorbing materials: the application of a viscoelastic linear model, *Sports Eng.* 5 (2002)

92. Suvorova N.N. *Sinteticheskie pokrytija dlja legkoj atletiki i ih ispytaniya: metodicheskoe posobie*. – Ulan-Udje: Izdatel'stvo Burjatskogo gosuniversiteta, 2013. – 32 s

93. CEN/TC 217 - Surfaces for sports areas

94. B.M. Nigg, M.R. Yeadon, Biomechanical aspects of playing surfaces, *J. Sports Sci.* 5 (2) (1987) 117

95. Benanti M. Viscoelastic behavior of athletics track surfaces in relation to their force reduction / M. Benanti, L. Andena, F. Briatico-Vangosa // *Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, Politecnico di Milano*.

96. R.M. Silva, J.L. Rodrigues, V.V. Pinto, M.J. Ferreira, R. Russo, C.M. Pereira, Evaluation of shock absorption properties of rubber materials regarding footwear applications, *Polym. Test.* 28 (6) (2009) 642.

97. Radin, E.L., Yang, K.H., Riegger, C., et al. (1991) Relationship between lower limb dynamics and knee joint pain. *Journal of Orthopaedic Residence*, 9(3), 398 - 405

98. Radin, E.L., Martin, R.B., Burr, D.B., et al. (1985) Mechanical Factors in \bar{u} encing cartilage damage. In: Osteoarthritis: Current Clinical and Fundamental Problems, (ed. JG Peyron), pp. 90±99. CIBA-Geigy, Paris, France. (1985)
99. Nigg, B.M. (1983) External force measurements with sport shoes and playing surfaces. In: Biomechanical aspects of sport shoes and playing surfaces, (eds B.M. Nigg, B.A. Kerr), pp.11±23. University of Calgary, Canada.
100. Tschoegl, N.W. (1989) The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour. Springer-Verlag, Berlin
101. ASTM E1640 – 13 Стандартный метод определения температуры стеклования с помощью динамического механического анализа
102. Малкин А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – Москва: Химия, 1978. – 330 с.
103. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behavior / X. Ramis [и др.] // Polymer. – 2001. – Т. 42, вып. 23. – С. 9469-9479.
104. Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate) / L.V. Karabanova [и др.] // Polymer International. – 2004. – Т. 53, вып. 12. – С. 2051-2058.
105. Semiinterpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polyvinylpyrrolidone. I. Thermodynamic State and Dynamic Mechanical Analysis / L.V. Karabanova [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – Т. 80, вып. 6. – С. 852-862.
106. Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks / M. Cristea [и др.] // High Performance Polymers. – 2009. – Т. 21, вып. 6. – С. 608-623.
107. Hu J.L. Dependency of the shape memory properties of a polyurethane upon thermomechanical cyclic conditions / J.L. Hu, F.L. Ji, Y.W. Wong // Polymer International. – 2005. – Т. 54, вып. 3. – С. 600-605.

108. Crosslinked polyurethanes with shape memory properties / J. Hu [и др.] // *Polymer International*. – 2005. – Т. 54, вып. 5. – С. 854-859.
109. Lin J.R. Shape-Memorized Crosslinked Ester-Type Polyurethane and Its Mechanical Viscoelastic Model / J.R. Lin, L.W. Chen // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Т. 73, вып. 7. – С. 1305-1319.
110. Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment / J.H. Yang [и др.] // *Polymer*. – 2003. – Т. 44, вып. 11. – С. 3251-3258.
111. Shape Memory Effect and Properties Memory Effect of Polyurethane / S. Farzaneh [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Т. 128, вып. 5. – С. 3240-3249.
112. Sombatsompop N. Dynamic Mechanical Properties of SBR and EPDM Vulcanisates Filled with Cryogenically Pulverized Flexible Polyurethane Foam Particles / N. Sombatsompop // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Т. 74, вып. 5. – С. 1129-1139.
113. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams / S.S. Narine [и др.] // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2007. – Т. 84, вып. 1. – С. 65-72.
114. Jones D.S. Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance / D.S. Jones // *International Journal of Pharmaceutics*. – 1999. – Т. 179, вып. 2. – С. 167-178.
115. Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective / J.P. Sheth [и др.] // *Polymer*. – 2004. – Т.45, вып. 20. – С. 6919-6932.
116. Ioan S. Effect of segmented poly(ester-siloxane)urethanes compositional parameters on differential scanning calorimetry and dynamic-mechanical measurements / S. Ioan, G. Grigorescu, A. Stanciu // *European Polymer Journal*. – 2002. – Т. 38, вып. 11. – С. 2295-2303.

117. Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols With Different Soft Segment Molecular Weight and Chemical Structure: Mechanical and Thermal Properties / A. Eceiza [и др.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2008. – Т. 48, вып. 2. – С. 297-306.
118. Zetterlund P. Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes Derived from Mono- and Disaccharides / P. Zetterlund, S. Hirose, T. Hatakeyama // *Polymer International*. – 1997. – Т. 42, вып. 1. – С. 1-8.
119. Effect of polyol molecular weight on the physical properties and haemocompatibility of polyurethanes containing polyethylene oxide macroglycols / J.H. Silver [и др.] // *Biomaterials*. – 1994. – Т. 15, вып. 9. – С. 695-704.
120. Crystallinity and Morphology of Segmented Polyurethanes with Different Soft-Segment Length / F. Li [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – Т. 62, вып. 4. – С. 631-638.
121. Liaw D.J. The Relative Physical and Thermal Properties of Polyurethane Elastomers: Effect of Chain Extenders of Bisphenols, Diisocyanate, and Polyol Structures / D.J. Liaw // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – Т. 66, вып. 7. – С. 1251-1265.
122. Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils / A. Zlatanić [и др.] // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 2004. – Т. 42, вып. 5. – С. 809-819.
123. Glass-transition dynamics of a polyurethane gel using ultrasonic spectroscopy, dynamic light scattering, and dynamical mechanical thermal analysis / M. Tabellout [и др.] // *Physical Review B*. – 1995. – Т. 51, вып. 18. – С. 12295-12302.
124. Large deformation rate-dependent stress–strain behavior of polyurea and polyurethanes / J. Yi [и др.] // *Polymer*. – 2006. – Т. 47, вып. 1. – С. 319-329.
125. Sun X. Block Copolymer of trans-Polyisoprene and Urethane Segment: Crystallization Behavior and Morphology / X. Sun, X. Ni // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Т. 94, вып. 6. – С. 2286-2294.

126. Thermal and Mechanical Properties of linear Segmented Polyurethanes with Butadiene Soft Segments / C.M. Brunette [и др.] // Polymer Engineering and Science. – 1981. – Т. 21, вып. 11. – С. 668-674.

127. Structural and Mechanical Properties of Polybutadiene-Containing Polyurethanes / C.M. Brunette [и др.] // Polymer Engineering and Science. – 1981. – Т. 21, вып. 3. – С. 163-171.

128. Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes / S. Desai [и др.] // European Polymer Journal. – 2000. – Т. 36, вып. 4. – С. 711-725.

129. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane and Polyurethane / Polyurea Elastomers Based on 4,4*-Diisocyanatodicyclohexyl Methane / J.W. Rosthauser [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Т. 64, вып. 5. – С. 957-970.

130. Chen X.D. Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thioltoluenediamine / X.D. Chen, N.Q. Zhou, H. Zhang // Journal of Biomedical Science and Engineering. – 2009. – Т. 2, вып. 4. – С. 245-253.

131. Chen S. Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index / S. Chen, Q. Wang, T. Wang // Journal of Polymer Research. – 2012. – Т. 19, вып. 11. – С. 1-7.

132. Tien Y.I. The Effect of Nano-Sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition, Dynamic Mechanical, and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane / Y.I. Tien, K.H. Wei. // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Т. 86, вып. 7. – С. 1741-1748.

133. Clemiston I.R. Castable Polyurethane Elastomers / I.R. Clemiston. – 2-е изд. – Boca Raton (USA) : CRC Press, 2015. – 317 с.

134. Волкова Е.Р., Астафьева С.А., Макарова М.А., Терешатов В.В. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, номер 6-1 2015 с. 21-24

135. Пат. 2494130 Российская Федерация, МПК C09D109/00, C09D175/14. Композиция для покрытий / А.И. Рахимов, М.П. Ганицев, Вас.П. Медведев, О.А. Родионова, М.Ю. Белянская; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». - № 2012124185/05; заявл. 09.06.2012; опубл. 27.09.2013.

136. Пат. 2493187 Российская Федерация, МПК C09D109/00, C09D175/14. Композиция для покрытий / А.И. Рахимов, М.П. Ганицев, Вас.П. Медведев, В.П. Тихомиров; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». - № 2012124183/05; заявл. 09.06.2012; опубл. 20.09.2013.

137. Пат. 2526073 Российская Федерация, МПК C09D109/00, C09D175/14. Композиция для покрытий / А.И. Рахимов, М.П. Ганицев, Вас.П. Медведев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». - № 2013103956/05; заявл. 29.01.2013; опубл. 20.08.2014.

138. Пат. 2266935 Российская Федерация, МПК 7 C 09 D 175/14, 109/00. Композиция для покрытий / Вас.П. Медведев, Р.В. Фисечко, А.И. Рахимов, Н.А. Сторожакова, А.В. Налесная; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. - № 2004117259/04; заявл. 07.06.2004; опубл. 27.12.2005.

139. Пат. 2263692 Российская Федерация, МПК 7 C 08 L 95/00, C 09 D 195/00. Способ получения битумно-каучуковой мастики / Вас.П. Медведев, Р.В. Фисечко, А.И. Рахимов, Н.А. Сторожакова, Е.Е. Жиндеева; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. - № 2004117260/04; заявл. 07.06.2004; опубл. 10.11.2005.

140. Пат. 2470972 Российская Федерация, МПК C09D175/14, C09D109/00. Композиция для покрытий / Н.А. Рахимова, М.А. Марышева, А.И. Рахимов, М.П. Ганицев, Вас.П. Медведев, В.Ф. Желтобрюхов, А.Ю. Марышев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский

государственный технический университет». - № 2011123924/05; заявл. 10.06.2011; опубл. 27.12.2012.

141. Пат. 2434912 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/08. Композиция для спортивных покрытий / И.А. Новаков, Ю.В. Попов, А.В. Нистратов, Е.В. Шишкин, С.Е. Латышова, Д.В. Пыльнов, В.А. Лукасик, Е.Н. Титова, С.Ю. Гугина; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». - № 2010125435/05; заявл. 21.06.2010; опубл. 27.11.2011.

142. Пат. 2470970 Российская Федерация, МПК С09D109/00, С09D175/14. Композиция для покрытий / Н.А. Рахимова, М.А. Марышева, А.И. Рахимов, М.П. Ганицев, Вас.П. Медведев, В.Ф. Желтобрюхов, А.Ю. Марышев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». - № 2011128997/05; заявл. 12.07.2011; опубл. 27.12.2012.

143. Пат. 2444551 Российская Федерация, МПК С 09 D 109/00, 175/14. Композиция для покрытий / Н.А. Рахимова, А.И. Рахимов, М.А. Марышева, В.Ф. Желтобрюхов, Вас.П. Медведев, А.Ю. Марышев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». - № 2010141256/05; заявл. 07.10.2010; опубл. 10.03.2012.

144. Пат. 2451046 Российская Федерация, МПК С 09 D 109/00, С 09 D 175/08, С 09 D 175/14. Композиция для покрытий / А.А. Берлин, И.А. Новаков, А.Я. Ляпунов, А.В. Нистратов, Л.С. Бехли, Д.В. Пыльнов, Е.Н. Титова, С.Ю. Гугина; заявители и патентообладатели ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова. - № 2010151307/05; заявл. 15.12.2010; опубл. 20.05.2012.

145. Лукьяничев В.В., Медведев Вик.П., Посух Ю.В., Нистратов А.В., Медведев Д.В., Тужиков О.О., Лукасик В.А., Новаков И.А. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства материалов на основе полидиенуретанов // Строительные материалы.- №5.- 2007.- с.63-65.

146. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на свойства наполненных полидиенуретанов / В.В. Лукьяничев, А.В. Нистратов, В.А. Лукасик, Д.В. Медведев, О.В. Нистратова, О.А. Резникова, П.Н. Лымарева, Ю.В. Посух // Полиуретановые технологии. - 2007. - № 6. - С. 34-36.

147. Исследование влияния модифицированного пластификатора ПЛ-105 на свойства материалов на основе полидиенуретанов / И.А. Новаков, В.В. Лукьяничев, А.В. Нистратов, В.А. Лукасик, Д.В. Медведев, О.А. Резникова, Ю.В. Посух, Вик.П. Медведев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2007. - № 11. - С. 24-26.

148. Исследование влияния рецептурного состава на технологические и технические свойства полиэфируретановых композиций и эластомеров / В.В. Лукьяничев, П.Н. Лымарева, А.В. Нистратов, Ю.В. Соловьева, Д.В. Медведев, В.А. Лукасик, О.А. Резникова // Полиуретановые технологии. - 2009. - № 3. - С. 26-29.

149. Полиуретаны «холодного» отверждения на основе реакционноспособных олигомеров: обзор / И.А. Новаков, Ю.Л. Морозов, А.В. Нистратов, С.В. Резниченко // Каучук и резина. - 2010. - № 3. - С. 39-45.

150. Современные спортивные покрытия на основе полидиенуретанов / В.П. Медведев, Д.В. Медведев, А.В. Нистратов, В.А. Лукасик // Пластические массы. - 2010. - № 3. - С. 3-5.

151. Композиции на основе арилированного гидроксилсодержащего бутadiен-изопренового олигомера ПДИ-1К / А.И. Рахимов, М.П. Ганицев, В.П. Медведев, М.А. Марышева, О.А. Родионова, М.Ю. Белянская // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 9 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2012. - № 5. - С. 114-117.

152. The Study of Elastic Polyurethane Thermal Stability by Differential Scanning Calorimetry / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Д.В. Медведев, Н.В. Сидоренко, Г.В. Медведев, Д.О. Гусев // Chemistry and Chemical Biology.

Methodologies and Applications / ed. by Roman Joswik and Andrei A. Dalinkevich. – [Б/м] : Apple Academic Press, 2014. – Chapter 22. – P. 263-274. – (Series «AAP Research Notes on Chemistry»).

153. Thermal stability of elastic polyurethane / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Д.В. Медведев, Н.В. Сидоренко, Г.В. Медведев, Д.О. Гусев // High Performance Elastomer Materials. An Engineering Approach / ed. by D.M. Bielinski, R. Kozlowski, G.E. Zaikov. – Toronto ; New Jersey : Apple Academic Press, 2014. – P. 248-258.

154. Research into polyurethanes stability by OIT (oxidative induction time) method / Медведев Г.В., Медведев Д.В., Кальченко Ю.О., Сидоренко Н.В., Новаков И.А. // Современные проблемы науки о полимерах: прогр. и тез. докл. 8-й Санкт-Петербургской конф. молодых учёных, 12-15 нояб. 2012 г. / Ин-т высокомолекулярных соединений РАН [и др.]. - СПб., 2012. - С. 96.

155. Thermal stability of elastic polyurethane / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Д.В. Медведев, Н.В. Сидоренко, Г.В. Медведев, Д.О. Гусев // Materials Science of Polymers. Plastics, Rubber, Blends, and Composites / ed. by A.K. Naghi [et al.]. – Oakville (Canada) : Apple Academic Press, 2015. – Ch. 9. – P. 145-154.

156. Новаков, И.А. Реакционноспособные олигомеры для создания спортивных и кровельных покрытий. Химия и технология / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Вик.П. Медведев // Олигомеры – 2015 : сб. тр. V междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров (г. Волгоград, 1-6 июня 2015 г.) / Ин-т химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ин-т проблем химической физики РАН, ВолгГТУ [и др.]. - Москва ; Черноголовка ; Волгоград, 2015. - С. 122-136.

157. Особенности влияния некоторых рецептурных факторов на физико-механические и динамические свойства полиуретанов на основе олигомерных композиций / И.А. Новаков, А.В. Нистратов, В.П. Медведев, Д.В. Пыльнов, В.А. Лукасик, П.Н. Лымарева, Е.Н. Титова, С.Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных

материалов». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - № 2. - С. 102-111.

158. Реологическое поведение литевой олигомерной диенуретановой композиции / В.П. Медведев, В.В. Чапуркин, С.И. Украинская, А.В. Нистратов, С.С. Словиковская, Д.В. Пыльнов // Каучук и резина. - 2011. - № 3. - С. 17-19.

159. Титова, Е.Н. Разработка наполненных полиуретановых композиций, модифицированных фторорганическими поверхностно-активными соединениями: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Титова Екатерина Николаевна. – Волгоград, 2012. – 111 с.

160. Гугина, С.Ю. Разработка полиуретановых композиций, модифицированных фторсодержащими глицериновыми эфирами 1,1,7-тригидроперфторгептанола: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Гугина Светлана Юрьевна. – Волгоград, 2014. – 114 с.

161. Пыльнов, Д.В. Полиуретановые эластомеры на основе полифункциональных олигоизопренов и телехелатных олигомеров с фторированными производными дифенилолметана: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Пыльнов Дмитрий Валерьевич. – Волгоград, 2013. – 155 с.

162. Медведев, Д.В. Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью и пониженной горючестью: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Медведев Даниил Викторович. – Волгоград, 2015. – 172 с.

163. Е. А. СТРИЖАК и др. «Роль полярности каучука в формировании гистерезисных свойств резин в условиях гармонического динамического напряжения»

164. Пат. 2476470 РФ, МПК С09D175/14, С09D109/00, С08K3/22, С08K3/32, С08K3/38. Полиуретановая композиция для покрытий пониженной горючести / Медведев В.П., Ваниев М.А., Медведев Д.В., Медведев Г.В.; ООО "Компания "Эластомер". - 2013.

165. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1 (Теория): учеб. пособие / Е.В. Черникова [и др.]; под ред. В.П. Шибяева; МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 2013 – 112 с.

166. Динамические и низкотемпературные свойства полиуретановых спортивных покрытий / Г.В. Медведев, М.А. Ваниев, Н.В. Сидоренко, Ю.В. Соловьева, Д.О. Гусев, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 12 (191). - С. 156-160.

167. Баркаускайте А.Ю. Разработка и исследование свойств олигодиенуретанов на основе гидроксилсодержащего олигомера с повышенной функциональностью: дипл. работа (диссертация магистра). Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 2017.

168. Медведев Д.В., Медведев Вик.П., Навроцкий В.А., Лукасик В.А. Изучение гидролитической стабильности полиэфируретанов // Известия ВолгГТУ.-Серия «Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов.- № 1.-вып.2.-2005.- С.82-86

169. Лапролы. Корпоративный сайт ПАО «Нижекамскнефтехим» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.nknh.ru/products/polyesters/laproy/>. Дата обращения - 15.07.2017.

170. Шварц, А. Г. Совмещение каучуков с синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. – 224 с.

171. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.

172. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. т.1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

173. Левкина Н.Л. Расчет растворимости полимеров / Н.Л. Левкина // Методические указания. – Саратов, СГТУ, 2010. – 30 с.

174. Медведев В. П. Определение параметров, характеризующих вулканизационную сетку и степень сшивания методом равновесного набухания / В.П. Медведев, Ю.В. Соловьева // Методические указания к лабораторной работе. - Волгоград, ВолгГТУ, 2009. – 13 с.

175. Пат. 2298568 Российская Федерация, МПК С 08 L 75/04. Морозостойкая полиуретановая композиция / В.В. Терешатов, М.А. Макарова, В.Ю. Сеничев; заявитель и патентообладатель ГУ Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук. - № 2006106076/04; заявл. 26.02.2006; опубл. 10.05.2007.

176. Разработка полиуретанов с регулируемыми показателями деформации и гашения силы / Г.В. Медведев, М.А. Ваниев, Вик.П. Медведев, И.А. Новаков // Олигомеры – 2015 : сб. тез. докл. V междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров (г. Волгоград, 1-6 июня 2015 г.) / Ин-т химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ин-т проблем химической физики РАН, ВолгГТУ [и др.]. - Москва ; Черноголовка ; Волгоград, 2015. - С. 161.

177. Разработка эластомерных материалов на основе реакционноспособных олигомеров для устройства синтетических спортивных покрытий / М.А. Ваниев, И.А. Новаков, Г.В. Медведев, Вик.П. Медведев // Каучук и Резина – 2016: традиции и новации : сб. матер. VI всерос. конф. (с междунар. участием) (г. Москва, ЦВК «Экспоцентр», 19-20 апр. 2016 г.) / Мин-во промышленности и торговли РФ, ООО «НИИЭМИ», Московский технол. ун-т (Ин-т тонких химических технологий). - Москва, 2016. - С. 40.

178. Функциональные полиуретановые материалы с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Г.В. Медведев // Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Пленарные лекции. Т.1. / Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. - С. 90 - 111.

179. Исследование влияния отверждающей системы на динамические свойства и температуру стеклования полиуретановых материалов / Г.В. Медведев, М.А. Ваниев, И.А. Новаков, Вик.П. Медведев // Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Пленарные лекции. Т.1. / Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. - С. 159

Медведев, М.А. Ваниев, В.П. Медведев, Д.О. Гусев, И.А. Новаков // Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов Т.2. / Черногловка: ИПХФ РАН, 2017. – 218 с.

180. Compatibility estimation of oligobutadienediol with simple oligoetherpolyols for molded polyurethane compositions development / I.A. Novakov, V.P. Medvedev, M.A. Vaniev, G.V. Medvedev, S.A. Sakibayeva, A.Y. Kovaleva. // Oriental Journal of Chemistry. - 2017, Vol. 33, №. (5).

181. Влияние стабилизаторов на индукционное время окисления полидиенуретанов / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Н.В. Сидоренко, Г.В. Медведев, О.В. Бахир, Д.О. Гусев // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 4 (183). - С. 147-150.

182. Свойства полиуретанов, полученных структурированием олигодиендиолов по двойным связям и гидроксильным группам / В.П. Медведев, В.В. Чапуркин, А.В. Мурзин, М.А. Ваниев, В.И. Фролова, Г.В. Медведев, И.А. Новаков // Клеи. Герметки. Технологии - Москва, 2017. - № 10. - С. 14-18.

Приложения

	<p>IAAF CERTIFICATION SYSTEM</p> <p>REPORT OF SYNTHETIC SURFACE PRODUCT TEST</p>
---	--

This form must be sent to:	<p>INTERNATIONAL ASSOCIATION OF ATHLETICS FEDERATIONS Attention: Technical Manager 17, rue Princesse Florestine BP 359 - MC 98007 Monaco Cedex Tel: (+377) 93 10 88 88 - Fax: (+377) 93 15 95 15 - Direct Fax (+377) 93 50 32 63 E-mail: technicalofficer@iaaf.org</p>
-----------------------------------	---

To obtain an IAAF Product Certificate for a synthetic surfacing material, the product must have been proven to conform to the specifications in the IAAF Track Facilities Testing Protocols. The testing must be undertaken by an IAAF Accredited Laboratory for Synthetic Surface Testing using equipment and testing procedures in accordance with the IAAF Track Facilities Testing Protocols and the results of the testing must be recorded on this proforma.

TESTING		
Testing Laboratory:	LABOSPORT	
Date of Test:	From 10/08/2015 to 11/08/2015	
Tester(s)' Name(s):	Florian Deu	
Test Report No.:	R150857-A1	
TRACK SURFACE PRODUCT		
Product's Trade Name:	ELASTUR	
Manufacturer:	ELASTOMER Ltd	
Address:	Marshal Chuikov St., 75 400005 VOLGOGRAD, RUSSIA	
Telephone:	+78442 230206, +78442 239680	
Fax:	+78442 238756	
E-mail:	elastomer@vlpost.ru	
Material Supplier(s):	ELASTOMER Ltd	
Basic description	<input checked="" type="checkbox"/> Full polyurethane	<input type="checkbox"/> Spraycoat system
	<input type="checkbox"/> Sandwich system	<input type="checkbox"/> Polyurethane on rubber
	<input type="checkbox"/> Other:	
Description of Surface Composition		Appr. Thickness
Top Layer/Texture:	Coloured rubber EPDM granules	1-4 mm
Middle Layer(s):	Upper protection and decoration layer made of full-polyurethane composition	2,2 mm
Bottom Layer:	Full polyurethane composition	12 mm

Four sample pieces of the product, each at least 500mm x 500mm, should be supplied to the laboratory by the manufacturer. (One sample for testing and three samples for retention by the laboratory and the IAAF.)

CONTENTS

1. DIFFERENCE BETWEEN OVERALL THICKNESS AND ABSOLUTE THICKNESS4

2. TESTING AT STANDARD LABORATORY TEMPERATURE4

3. THE EFFECT OF TEMPERATURE ON FORCE REDUCTION AND VERTICAL DEFORMATION4

4. FRICTION (COEFFICIENT OF FRICTION OR TRRL SCALE READING).....5

5. TENSILE TESTS5

ATTACHMENTS.....6

CONCLUSIONS.....6

1. Difference between Overall Thickness and Absolute Thickness (in mm to 0.1mm)

Thickness	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4*	Test 5	Test 6	Average
Overall	14.9	14.7	14.8	15.1	15.0	14.9	14.9
Absolute	13.5	13.6	13.2	13.4	13.5	13.2	13.4
Difference	1.4	1.1	1.6	1.7	1.5	1.7	1.5

*A minimum of four thickness measures shall be taken.

2. Testing at Standard Laboratory Temperature ^o

Recorded Test Drop No.*	Thickness (Absolute) mm	Sample Temperature °C	Force Reduction %	Vertical Deformation mm
1	13.4	23	36.6	2.0
2	13.4	23	36.7	2.0
3	13.4	23		2.0
Averages	13.4	23	36.7	2.0

*The average result is determined from two recorded results for FR and three recorded results for VD in accordance with the Test Protocols

^o Additional testing at other locations on the sample may be undertaken and recorded.

Do any of the individual force reduction and/or vertical deformation results fall outside the allowable ranges of 35% to 50% and 0.6mm and 2.5mm for force reduction and vertical deformation respectively?

YES NO

3. The Effect of Temperature on Force Reduction and Vertical Deformation

Thickness (Absolute) mm	Intended Sample Temperature °C	Actual Sample Temperature °C	Force Reduction %	Vertical Deformation mm
13.4	0	-1	35	1.8
13.4	10	10	36	1.9
13.4	20	20	36	1.9
13.4	23	23	37	2.0
13.4	30	31	36	2.0
13.4	40	41	37	2.1
13.4	50	51	37	2.2

Do any of the individual force reduction and/or vertical deformation results in the temperature range 10°C to 40°C fall outside the allowable ranges of 35% to 50%, and 0.6mm and 2.5mm for force reduction and vertical deformation respectively?

YES NO

If the answer is YES then the manufacturer should be advised so that they can make the necessary arrangements to ensure that their surfacing will not fail an in-situ test because of temperature effects on the properties.

4. Friction (Coefficient of Friction or TRRL Scale Reading)
--

Test No.	Friction Reading*
1	56
2	54
3	55
4	55
5	55
Average	55

*Average of five readings for the TRRL Pendulum or the average of three readings for the Sliding Resistance Tester.

Are any of the individual friction readings less than TRRL Scale reading of 47 or Coefficient of Friction 0.5? (If so highlight the readings in BOLD.)

YES NO

5. Tensile Tests

Property	Unit	Sample No*						Average
		1	2	3	4	5	6	
Tensile Strength	Mpa	0.60	0.67	0.65	0.62	0.63	0.64	0.64
Elongation	%	50	68	60	60	68	62	61

*A minimum of four specimens shall be tested.

Are the average tensile strength or the average break elongation % less than 0.5Mpa for non-porous surfaces and 0.4MPA for porous surfaces, and 40% respectively?

YES NO

Attachments

One reference sample of the material tested is to be supplied with the report to the IAAF.

Conclusions

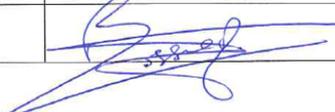
The synthetic surfacing material was tested in accordance with the IAAF Track Facilities Protocols as incorporated in the IAAF Track and Field Facilities Manual.

I hereby certify that all information provided in the report is accurate and is the result of well-conducted laboratory testing.

I consider that the synthetic surfacing material meets the requirements for an IAAF Product Certificate.

YES NO

If the answer is NO please state below the reason(s) why the track surfacing material does not meet the specifications in the IAAF Track Facilities Testing Protocols fully.

Date:	11/08/2015
Authorised Director's Name:	Benoit BOSSUET
Signature:	

International Association of Athletics Federations



Product Certificate

The IAAF is pleased to certify hereby that the following product:

Product's Trade Name: Synthetic surface, Elastur

Description, Colour / Absolute Thickness: Full PUR, 14.9mm

Company Name, Country: Elastomer LLC, RUS

Catalogue Number: -

IAAF Certification Number: S-02-0027

has been tested and meets the technical requirements for use in all international athletics competitions.
 Test Report: N° R150857-A1, 10/11 June 2015, Labosport (FRA)

Valid from: 1 September 2015

Until the last day of: September 2019

This certificate is issued in accordance with the terms and conditions of the IAAF Certification System of track and field facilities, implements and competition equipment.

ESSAR GABRIEL
IAAF General Secretary

JORGE SALCEDO
IAAF Technical Committee Chairman





**МИНИСТЕРСТВО СПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР СПОРТИВНОЙ ПОДГОТОВКИ»
(ФГБУ «Юг Спорт»)**

Баугу ул. д.6, Сочи, 354002, тел (862) 267-29-21, факс (862) 267-15-91 e-mail: info@yos-sport.ru,
ОКПО 05118387, ОГРН 1142367004130, ИНН / КПП 2315056379 / 231901001

АКТ

о практическом применении результатов диссертационного исследования
Медведева Георгия Викторовича по теме: «Полиуретановые материалы для спортивных
покрытий с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами
на основе олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов»

На легкоатлетическом стадионе ФГБУ «Юг Спорт» («Нижняя база» в г. Кисловодск) синтетические покрытия беговых дорожек и прыжковых секторов выполнены из полиуретановой композиции на основе отечественного олигодиендиола ПДИ-1К, разработанной в рамках выполнения диссертационной работы Медведева Г.В.

Покрытия на основе разработанной композиции обладают высокими спортивно-техническими и упруго-прочностными характеристиками, что подтверждается сертификатом Международной ассоциации легкоатлетических федераций (IAAF). Данное обстоятельство имеет важное значение, в силу того, что легкоатлетический стадион предназначен для тренировочного процесса членов сборных команд РФ по легкой атлетике и проведения крупных российских соревнований по календарю Всероссийской федерации легкой атлетики.

Директор ФГБУ «Юг Спорт»,
советник министра спорта РФ,
кандидат экономических наук,
Заслуженный нефтегазовед



М.В. Дремов

147/141

**МУНИЦИПАЛЬНОЕ АВТОНОМНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДЕТСКО-ЮНОШЕСКАЯ СПОРТИВНАЯ ШКОЛА
ИМЕНИ О. РАХМАТУЛИНОЙ»**

Ленина ул., 52 г. Колпашево, Томской области 636460

Электронный адрес: kolpdush@yandex.ru, тел/факс 838 (254) 5-79-15, тел. 5-25-37
ИНН 7007007618, КПП 700701001, БИК 046900000

25.09.2017 № _____
на № _____ от _____

АКТ

о практическом использовании результатов диссертационного исследования Медведева Георгия Викторовича по теме: «Полиуретановые материалы для спортивных покрытий с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами на основе олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов»

В 2017 году при выполнении работ по устройству покрытий легкоатлетического стадиона МАУДО «ДЮСШ им. О.Рахматулиной» (г. Колпашево, Томская область) была использована морозостойкая полиуретановая композиция на основе олигодиендиола марки ПДИ-1К. Одним из преимуществ таких покрытий является их низкая температура стеклования, что предопределяет возможность применения в регионах с холодным климатом, в том числе и в Сибири.

Помимо этого, синтетические спортивные покрытия, изготовленные из разработанной в рамках выполнения диссертационной работы Медведева Г.В., соответствуют международным стандартам, что подтверждается сертификатом Международной ассоциации легкоатлетических федераций.

Тренеры и легкоатлеты отмечают травмобезопасность и эффективность проведения тренировочного процесса на покрытиях, что вероятнее всего связано с высоким уровнем спортивно-технических параметров.

Директор МАУДО
«ДЮСШ им. О.Рахматулиной»



Г.В. Злодеева

Региональная общественная организация
«Спортивная федерация
легкой атлетики Санкт-Петербурга»
ИНН 7841291537 КПП 784101001
ОГРН 1137800007509



191186, Россия, г. Санкт-Петербург,
ул. Миллионная, д. 22
т/ф: (812) 315-58-09, +79112299347
www.sflaspb.ru, e-mail: sflaspb@yandex.ru

Исх №484/ЮТ от 27.09.2017 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационного исследования
Медведева Георгия Викторовича по теме:
«Полиуретановые материалы для спортивных покрытий с улучшенными
динамическими и низкотемпературными свойствами на основе
олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов».

Литьевая полиуретановая композиция на основе олигодиендиола, разработанная в рамках выполнения диссертационной работы Медведева Г.В., применена при укладке синтетического спортивного покрытия крытого легкоатлетического манежа «Газпром», г. Санкт-Петербург. Покрытия на ее основе обладают высокими амортизационными и упруго-прочностными свойствами, которые отвечают требованиям IAAF (Международная федерация легкой атлетики) и ВФЛА (Всероссийская федерация легкой атлетики). Помимо этого, материал покрытий на основе использованной полиуретановой композиции обладает улучшенными противопожарными характеристиками, что актуально для соблюдения пожарной безопасности при эксплуатации покрытий в закрытых помещениях.

Покрытия активно используются федерацией легкой атлетики Санкт-Петербурга при проведении соревнований и тренировочного процесса спортсменов.

Президент
РОО «Спортивная федерация легкой атлетики Санкт-Петербурга»
Ю.В.Тарасенко