



Грищенко В. К.



Мужев В. В.



Мишак В. Д.



Бойко В. П.



Валовий В. П.

Грищенко В. К., канд. хім. наук, провідний науковий співробітник відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів;

☎ +38 044 292 72 95 ✉ oligomer8@bigmir.net

Мужев В. В., молодший науковий співробітник відділу полімерних композитів

☎ +38 067 915 65 38 ✉ muzhev11@ua.fm

Мишак В. Д., канд. хім. наук, старший науковий співробітник відділу полімерних композитів;

☎ +38 044 552 72 95 ✉ vmyshak@ihvs.nas.gov.ua

Бойко В. П., канд. хім. наук, старший науковий співробітник відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів;

☎ +38 068 361 36 05 ✉ boikovita@bigmir.net

Валовий В. П., провідний інженер

відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів;

☎ +38 044 292 72 95 ✉ oligomer8@bigmir.net

V. Grishchenko, PhD in Chemistry, Leading Researcher, Department of Oligomer Chemistry and Network Polymers;

☎ +38 044 292 72 95 ✉ oligomer8@bigmir.net

V. Muzhev, Junior Researcher, Department of Polymer Composites;

☎ +38 067 915 65 38 ✉ vmuzhev11@ua.fm

V. Myshak, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Department of Polymer Composites,

☎ +38 044 552 72 95 ✉ vmyshak@ihvs.nas.gov.ua

V. Boiko, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Department of oligomer chemistry and network polymers;

☎ +38 068 361 36 05 boikovita@bigmir.net

V. Valoviy, Leading Engineer,

Department of oligomer chemistry and network polymers;

☎ +38 068 361 36 05 ✉ boikovita@bigmir.net

ВІТЧИЗНЯНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ З ЕЛАСТИЧНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ ТА СПОРТИВНИХ СПОРУД

DOMESTIC COMPOSITE POLYMERIC MATERIAL WITH ELASTIC FILLER FOR BUILDING AND SPORTS FACILITIES

ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ С ЭЛАСТИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И СПОРТИВНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Анотація. Розроблені високоефективні в процесі експлуатації та технологічні при нанесенні наливні композиції холодного тверднення вітчизняного виробництва на основі поліуретанових зв'язуючих і гумової крихти для будівельних і спортивних споруд. Виконані кінетичні вимірювання тверднення робочих складів композицій в залежності від вмісту наповнювача, молекулярної маси та природи олігомерного блоку. Досліджені фізико-механічні властивості зв'язуючих та матеріалу покриття.

Ключові слова: спортивні покриття, еластична поліуретанова композиція, гумова крихта, фізико-механічні властивості.

Annotation. Highly effective in the process of operation and technological when applied, cold-hardening liquid compositions of domestic production for construction and sports facilities based on polyurethane binders and rubber crumbs have been worked out. Kinetic measurements of curing working compositions were performed depending on the content of fillers, molecular weights and the nature of the oligomeric block. The physical and mechanical properties of binders and the coating material were studied.

Keywords: sports coatings, elastic polyurethane composition, rubber crumb, physical and mechanical properties.

Анотация. Разработаны высокоэффективные в процессе эксплуатации и технологичные при нанесении наливные композиции холодного отверждения отечественного производства для строительных и спортивных сооружений на основе полиуретановых связующих и резиновой крошки. Выполнены кинетические измерения отверждения рабочих составов композиций в зависимости от содержания наполнителя, молекулярной массы и природы олигомерного блока. Исследованы физико-механические свойства связующих и материала покрытия.

Ключевые слова: спортивные покрытия, эластичная полиуретановая композиция, резиновая крошка, физико-механические свойства.

Вступ

Незважаючи на кон'юнктурні коливання, будівельна галузь є сьогодні і буде в майбутньому одним з найбільш ефективних шляхів розвитку економіки України. Це багатопланова галузь, яка потребує велику кількість матеріалів, в тому числі і полімерних матеріалів різного призначення.

Будівництво спортивних споруд в останній час набуває широкого розповсюдження внаслідок зростання у світі популярності спорту і включення України в процес престижних міжнародних змагань. Це потребує відповідної спортивної інфраструктури. Потрібні матеріали і технології, які можуть швидко, ефективно і в великих об'ємах задовольнити потреби країни в цій галузі будівництва.

Вимогам до спортивних покриттів краще за все відповідають еластичні покриття на основі поліуретанів. Широкий діапазон властивостей поліуретанів, високі фізико-механічні показники, легкість регулювання властивостей зміною рецептури і, нарешті, можливість використання наливної технології роблять поліуретани багатобіляючим матеріалом для покриттів спортивних майданчиків. Твердження на повітрі без використання спеціальних агентів також є важливим достоїнством цих матеріалів.

Мета роботи полягає у розробці високоефективних в процесі експлуатації та технологічних при нанесенні покриттів холодного тверднення вітчизняного виробництва на основі поліуретанових зв'язуючих і гумової крихти та використання

їх у будівельній індустрії України при зведенні та ремонті промислових споруд, насамперед спортивного призначення. Простота технології та її різнобічність роблять її перспективною для використання і в інших галузях господарства.

Еластичні матеріали широко використовуються у світовій практиці для створення пружних покриттів спортивних споруд – бігових доріжок і секторів стадіонів, ігрових полів та спортивних залів [1]. По способу виготовлення і типу еластомерні покриття підрозділяються на дві групи: а) збірні штучні або рулонні покриття, які виготовляються по традиційній технології виготовлення формових виробів і монтуються на місці експлуатації; б) монолітні наливні покриття із олігомерних каучуків і інших рідких продуктів, які виготовляються і тверднуть на місці укладки методом вільного лиття [2]. Пружне еластомерне покриття товщиною 10-18 мм кладеться на основу бігової доріжки чи спортплощадки. В наш час розповсюджені три типи спортивних покриттів у вигляді плит або рулонів – регупол, арман і рездор.

Регупол являє рулонний матеріал довжиною 40 м, шириною 1250 мм і товщиною 10-13 мм. Його виготовляють в заводських умовах шляхом пресування гумової крихти з розміром частинок 2-4 мм з поліуретановим зв'язуючим. Рулони приклеюються до поверхні площадки, утворюючи суцільний килим. Арман і рездор монтуються у вигляді плит розміром 500x500 або 500x2000 мм.

У відношенні до однорідності покриття наливні покриття є більш прогресивними. В наш час найпоширенішими наливними покриттями є латексно-бітумні емульсії, розчини або водні дисперсії полімерів [2]. Принциповим недоліком цих матеріалів є низький (20-60 %) вміст основної речовини. Монолітні покриття формуються за рахунок випаровування розчинника, що призводить до утворення капілярних пор і розвитку у матеріалі внутрішніх напруг, які приводять до погіршення експлуатаційних властивостей покриттів. Для одержання шару товщиною 1-2 мм необхідно проводити багаторазове нанесення композиції на основу і наступне її висушування, що призводить до значних трудовитрат.

Цих недоліків позбавлені композиції на основі низькомолекулярних олігомерних полімерів, які мають рідку консистенцію. Завдяки наявності на кінцях молекулярного ланцюга функціональних груп і невисокій в'язкості вони можуть використовуватися без розчинників, а формування еластомера відбувається за рахунок хімічних реакцій функціональних груп з відповідними групами твердника. Олігомери підбираються таким чином, щоб реакція твердіння відбувалася при звичайних температурах. Формування покриття відбувається за одну операцію і не приводить до появи внутрішніх напруг. Такі покриття формуються безпосередньо на місці укладки, не потребують монтажу або приклейки і утворюють єдиний безшовний килим на всій площадці. Серед наливних покриттів використовують такі як: тартан, рекортан, фізпол, спринт та ін.

Найчастіше для створення наливних композицій використовуються реакційноздатні дієнові олігомери, так звані рідкі каучуки [3]. Цим складам притаманні такі цінні властивості як висока гідролітична стабільність та морозостійкість. Важливою перевагою таких каучуків є їхня здатність до наповнення до високих ступенів дисперсними матеріалами, в тому числі гумовою крихтою. Однією з перших таких композицій була композиція на основі бутадієн-піпериленового каучуку СКДП-Н з молекулярною масою 1200-3200, в якій як зшиваючий агент додавали гліцерин, а як наповнювач – гумову крихту [4]. Композиція тверднула при обробці поліізоціанатом, тобто була поліуретанова. Хоч ця композиція мала непогану

міцність 1,7-1,8 МПа, її відносне подовження було незадовільним. Це зрозуміло, бо вибраний каучук мав низьку функціональність по гідроксильним групам (до 1,4), тобто композиція фактично тверднула за рахунок трифункціонального гліцерину, а олігомерний каучук виступав лише як пластифікатор. Крім того, ця композиція виявилася незадовільною до термоокислювального старіння.

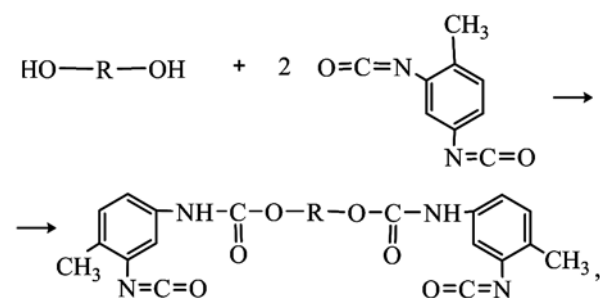
На основі рідких каучуків була розроблена низка композицій [5-10]. Проте фізико-механічні та експлуатаційні властивості цих покриттів все ще мають ряд істотних недоліків, зокрема, недостатню міцність.

Використання олігомерів на основі простих полієфірів, а саме оксиду пропілену [11], виглядає більш привабливо. Ці продукти мають функціональність по гідроксильним групам, близьку до 2, тому при твердненні дають стабільні матеріали з відтворюваними характеристиками. З них легко одержують так звані форполімери – продукти обробки діізоціанатами, при якій кінцеві гідроксильні групи заміщаються ізоціанатними з високою реакційною здатністю. Далі ці групи можуть отверджуватися широким рядом сполук, які містять гідроксильні, аміногрупи або інші функціональні групи.

Експериментальна частина

Однокомпонентний композиційний полімерний матеріал з еластичним наповнювачем для будівельних та спортивних споруд розроблений на основі ізоціанатного преполімеру, наповнювачів та цільових добавок. Синтезовано макродіізоціанати (МДІ) на основі олігоетерполіолів різної молекулярної маси з функціональністю 2 і 3. МДІ використані в складах композицій поліуретанових покриттів, наповнених еластичним наповнювачем – гумовою крихтою з відпрацьованих автомобільних шин та крихтою з ЕПДМ (етилен-пропілен-дієновий каучук) кольорової гуми. Після змішування компонентів поліуретанова композиція являє собою однорідну масу, що легко наноситься наливом на горизонтальні поверхні, а також може бути використана як збірні штучні або рулонні покриття, які виготовляються по традиційній технології виготовлення формових виробів і монтуються на місці експлуатації.

Уретановий преполімер з кінцевими ізоціанатними групами одержують по реакції приєднання суміші ізомерів 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанату (80:20) до кінцевих гідроксильних груп олігоетерполіолів (ОЕП) або рідких каучуків різної молекулярної маси та функціональності. Реакцію проводять при вибраному мольному співвідношенні реагентів при нагріванні реакційної суміші без використання каталізатора. Для синтезу преполімеру [12-13] розраховується необхідна кількість олігоетерполіолу та діізоціанату, виходячи з мольного співвідношення 1:2 або 1:3 в залежності від функціональності ОЕП. Схема реакції наведена нижче.



де R – олігоетерполіол або рідкий каучук.

Відповідно до хімізму процесу були синтезовані уретанові преполімери з кінцевими ізоціанатними групами різної молекулярної маси (1450-4000) та вмістом ізоціанатних груп 3-6 мас. %. Для синтезу преполімерів не-

обхідна підготовка ОЕП, що включає в себе процес сушіння від вологи. Цей процес виконують шляхом вакуумування ОЕП з барботуванням інертним газом за температури 80-90 °С протягом 4 год. Наявність води у складі ОЕП та інших рідких компонентів композиції визначають згідно ГОСТ 14870.

Синтез преполімеру здійснюють шляхом змішування ОЕП та діізоціанату (ДІЦ) при кімнатній температурі. Повільно піднімають температуру реакції уретаноутворення при інтенсивному перемішуванні до температури реакційної маси 50-60 °С. Процес реакції ведуть до визначеного розрахунком значення відсотка ізоціанатних груп в кінцевому продукті. Контроль реакції проводили методом ІЧ Фур'є спектроскопії.

Кінетику реакції синтезу МДІ (конверсії NCO-груп та утворення уретанових) досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1).

Після закінчення реакції уретаноутворення кінцевий продукт вивантажують в суху герметичну тару для подальшого використання в якості зв'язуючого.

Фізико-механічні характеристики зразків покриттів виконували відповідно до ГОСТ 14359 «Методы механических испытаний, общие требования», ГОСТ 110212 «Метод определения на абразивный износ», а також ГОСТ 24621 «Метод определения твердости по Шору». Випробування проводили на розривній машині типу ТТМ-10 D H 500N (Німеччина), що призначена для випробувань на розтяг й вимір зусиль із точністю до 1 % від вимірюваної величини, забезпечує постійну швидкість руху затиску від 100 мм/хв до 300 мм/хв, здійснює запис діаграми «напруження-деформація». Навантаження дорівнювало 500N.

Зразки покриттів для випробувань готували у вигляді пластин товщиною 10 мм, шириною 8 мм і довжиною 200 мм. Зі зразків кожного типу готували по 4-5 лопаточок відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7.-133. У Випробувальному Центрі будівельних матеріалів і виробів ДП «НДІБМВ» вивчені властивості і відповідність вимогам правил пожежної безпеки та ток-

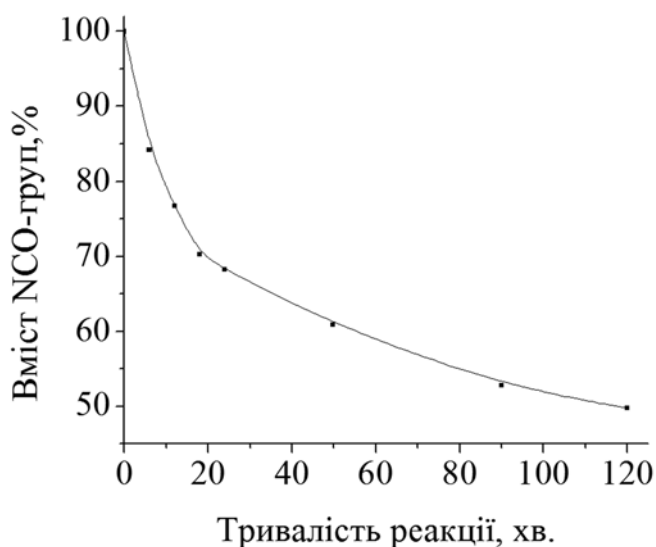


Рис. 1. Кінетика утворення макродіізоціанату

сикології напрацьованих зразків уретанового форполімеру і наповненої еластичним наповнювачем композиції наливного покриття ПУЕЛАСТ СП. Створені та погоджені з МОЗ України і ДСУ з надзвичайних ситуацій технічні умови (ТУ У 22.1-05417041-026:2013 «Композиції полімерні з еластичним наповнювачем для покриттів спортивних майданчиків».

Композиції для спортивних покриттів умовно позначені як ПУЕЛАСТ (поліуретанові покриття еластичні). Марки композицій залежно від призначення наведено в табл. 1.

Зв'язуюче для композицій відповідає вимогам, наведеним в табл. 2.

Фізико-технічні показники зв'язуючого та матеріалу покриття відповідають вимогам, наведеним в табл. 3.

Таблиця 1.

Марки спортивних покриттів та їхні характеристики

Марка композиції	Характеристика покриття
ПУЕЛАСТ СП1	Одношарове із зв'язуючого та гумової крихти (2-4) мм. Рекомендована товщина шару (6-16) мм. Лицьова поверхня шорстка.
ПУЕЛАСТ СП2	Одношарове із зв'язуючого та гумової крихти (0,8-2) мм. Рекомендована товщина шару (6-13) мм. Лицьова поверхня шорстка.
ПУЕЛАСТ СП3	Двошарове. Рекомендована товщина нижнього шару (8-10) мм із зв'язуючого та чорної гумової крихти (2-4) мм. Рекомендована товщина лицьового шару до 3 мм із зв'язуючого та чорної або кольорової гумової крихти (0,8-2) мм. Рекомендована товщина двошарового покриття (10-13) мм. Лицьова поверхня шорстка.
ПУЕЛАСТ СП4	Двошарове. Рекомендована товщина нижнього шару (8-10) мм із зв'язуючого та чорної гумової крихти (2-4) мм. Рекомендована товщина лицьового шару до 3 мм із зв'язуючого та кольорового EPDM грануляту розміром (0,8-2) мм. Рекомендована товщина двошарового покриття (10-13) мм. Лицьова поверхня шорстка.

Таблиця 2.

Норми показників для зв'язуючого

Назва показника	Норма
Зв'язуюче – полімер	поліуретан
Зовнішній вигляд	Прозора однорідна рідина без сторонніх включень
Масова частка нелетких речовин, %	не менше 99,0
Густина, кг/м ³	не менше 1200
Вміст ізоціанатних груп, % за масою	2 – 6
В'язкість, Па.с,	не більше 20

Показники властивостей для зв'язуючого та матеріалу покриття

Назва показника	Значення показника для марки зв'язуючого			
	ПУЕЛАСТ СП1	ПУЕЛАСТ СП2	ПУЕЛАСТ СП3	ПУЕЛАСТ СП4
Зв'язуюче	поліуретан			
Рекомендована крупність наповнювача, мм, не більше: - гумова крихта - кольоровий EPDM гранулят	4	4	2; 4 2	2; 4 2
Час гелеутворення (життєздатність), год., не більше	2	2	2	2
Час повного отвердіння, год., не більше	48	48	48	48
Матеріал покриття				
Колір	відповідно до каталогу кольорів			
Густина, кг/м ³ , не менше	800			
Міцність при розриві, МПа, не менше	0,3			
Відносне подовження при розриві, %, не менше	40			
Відновлюваність, %, не менше	80	85	80	85
Стираємість, мкм, не більше	20			
Міцність зчеплення між шарами, Н/см, не менше	-	-	0,02	0,02

Висновки

1. Синтезовано преполімери – макродіізоціанати (МДІ) на основі олігоетерполіолів різної молекулярної маси з функціональністю 2 і 3. МДІ використані як зв'язуючі в поліуретанових композиціях, наповнених еластичними наповнювачами – гумовою крихтою з відпрацьованих автомобільних шин та крихтою з ЕПДМ кольорової гуми.

2. Виконані дослідження по одержанню композицій з оптимальними властивостями шляхом наповнення поліуретанових зв'язуючих на основі ізоціанатних преполи-

мерів еластичними наповнювачами на основі гумової крихти.

3. Напрацьовані зразки уретанового преполімеру і поліуретанової композиції та вивчені їхні властивості на відповідність вимогам правил пожежної безпеки та токсикології у Випробувальному Центрі будівельних матеріалів і виробів ДП «НДІБМВ».

4. Створені технічні умови (ТУ У 22.1-05417041-026:2013 «Композиції полімерні з еластичним наповнювачем для покриттів спортивних майданчиків»).

Література:

1. Новые эластичные материалы для наливных покрытий / Огрель А.М., Лукьяничев В.В. // Наука – производству. – 2000. – № 1. – С. 36-39.
2. Эластомерные покрытия спортивного назначения и критерии оценки их свойств / Огрель А.М., Медведев В.П., Медведев Д.В. // Каучук и резина. – 1991. – № 3. – С. 22-26.
3. Грищенко В.К., Бойко В.П. Жидкие каучуки – актуальность, перспективы производства // Хім. пром. України. – 2004. – № 4. – С. 11-16.
4. А. с. СССР 1286670. Медведев В.П., Огрель А.М., Пучков А.Ф., Медведев Д.В. Покрытие беговых дорожек и спортивных площадок. Оpubл. 26.06.1984.
5. А. с. СССР 1742297. Медведев В.П., Огрель А.М., Лукьяничев В.В., Зотов Ю.Л., Яремина Н.Б., Но Б.И. Полимерная композиция для покрытий беговых дорожек и спортивных площадок. Оpubл. 23.06.92.
6. Пат. РФ 2057776. Лукьяничев В.В., Огрель А.М., Медведев В.П., Королев Ю.В., Овчинникова Р.Ф., Сидоренко С.А., Курилов Г.В., Сергеев С.А. Композиция для покрытий. Оpubл. 10.04.96.
7. Пат. РФ 2211850. Огрель А.М., Лукьяничев В.В., Соловьева Ю.В. Композиция для покрытий. Оpubл. 10.09.2003.
8. Пат. РФ 2412971. Медведев В.П. Композиция для покрытий. Оpubл. 10.08.2010.
9. Ger. Gebrauchsmusterschrift DE 29,916,359. Grundmann E. Self-leveling mixt. for floors based on recycled materials. Publ. 15.03.2001.
10. Современные спортивные покрытия на основе полидиенуретанов / Медведев В.П., Медведев Д.В., Нистратов А.В., Лукасик В.А. // Пластические массы – 2010. – № 3. – С. 3-5.
11. Булатов Г.А. Полиуретаны в современной технике. – М: Машиностроение, 1983. – 272с.
12. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 224 с.
13. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. – Л.: Химия, 1973. – 304с.
14. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.