

СТАРЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА В ЕСТЕСТВЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**AGING OF PRODUCTS FROM RECYCLED POLYURETHANE IN NATURAL CLIMATIC CONDITIONS**

УДК 685.34.082:621.785.783

А.Н. Радюк, А.Н. Буркин**Витебский государственный технологический университет*<https://doi.org/10.24411/2079-7958-2019-13610>**A. Radyuk, A. Burkin****Vitebsk State Technological University***РЕФЕРАТ****СТАРЕНИЕ, ПЕНОПОЛИУРЕТАН, МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ, СВОЙСТВА, КАЧЕСТВО**

Объектом исследования являются полимерные изделия на основе отходов пенополиуретанов.

Предмет исследования – свойства подошв в процессе хранения в естественных климатических условиях.

В статье представлен анализ терминологии по определению «старение», приведен наилучший вариант определения, проанализированы работы по исследованию старения полиуретанов, проведены испытания, получены коэффициенты старения по обоснованному ранее перечню показателей.

Использованный метод – метод комплексной оценки качества.

Результаты работы – оценка и прогнозирование физико-механических и эксплуатационных свойств подошв в процессе хранения в естественных климатических условиях.

Область применения результатов – обувная промышленность. Использование полученных результатов позволяет заранее реагировать на последующие изменения физико-механических и эксплуатационных свойств подошв путем варьирования рецептурно-технологических и других факторов.

Научная новизна работы заключается в том, что на основе коэффициентов старения проведена комплексная оценка уровня качества, которая показала, что полученные композиционные материалы по физико-механическим и эксплуа-

ABSTRACT**AGING, POLYURETHANE, TEST METHODS, PROPERTIES, QUALITY**

Polyurethanes are widely used in the shoe industry. Products from polyurethane are exposed to various influences. This causes aging.

This article describes how to evaluate the properties of the soles during storage in natural climatic conditions.

Aging coefficients have been obtained according to certain physical, mechanical and performance characteristics. A comprehensive quality assessment was carried out.

* E-mail: stand_vstu@tut.by (A. Burkin)

тационными свойствам соответствуют материалам, традиционно применяемым в обувной промышленности, так как в процессе хранения в течение 1,5 года свойства подошв изменяются несущественно.

Практическая ценность работы состоит в получении изделий с прогнозируемыми заранее свойствами и долговечностью.

Полимерные материалы в результате их переработки, эксплуатации, хранения, под воздействием одновременно механических, световых, тепловых и других факторов подвергаются деструктивным процессам [1, 2]. При этом происходит старение и, как следствие, необратимо и самопроизвольно изменяются структура и состав полимера, приводя к изменению физико-механических показателей (прочность, эластичность, износо-, тепло-, морозостойкость и др.). В зависимости от первоначального состава полимера эти изменения также проявляются в повышении твердости, появлении липкости, изменении цвета или образовании трещин [2].

Процесс необратимого изменения свойств полимеров, вызванный воздействием различных немеханических факторов, отдельно и в совокупности, называется старением. Согласно техническим нормативным правовым актам (ТНПА), процесс старения полимерного материала – совокупность химических и физических процессов, происходящих в нем и приводящих к необратимым изменениям свойств [3]. Однако наилучшим определением, на наш взгляд, является определение [4], которое отражает процессы, факторы старения, а также варианты изменения свойств полимеров. Старение полимеров – это сложный комплекс химических и физических процессов, происходящих под влиянием окружающей среды, при их переработке, эксплуатации и хранении, приводящий к необратимым или обратимым изменениям (ухудшению) свойств полимеров [4].

В работе [5] отмечено, что процессу старения полиуретанов способствует длительное соприкосновение с атмосферным воздухом. Под действием кислорода и влаги воздуха, особенно при повышенной температуре и солнечной ин-

соляции, на поверхности полиуретана образуется сетка мелких трещин, полиуретаны меняют цвет на более темный, теряют свою эластичность и прочность. При этом отмечается, что стойкость к старению у полиуретановых эластомеров в несколько сотен раз выше, чем у натурального и синтетического каучуков (резин), и важным свойством пенополиуретанов (ППУ) является высокая стойкость к окислительному старению [6, 7]. Интенсивность старения полиуретана зависит от его состава и вида и уменьшается при добавлении в него противостарителей [8].

Исследованию старения полиуретанов посвящено достаточное количество работ, большинство из них зарубежные [9–14]. В Российской Федерации исследования посвящены старению полиуретанов в атмосферных условиях, но речь идет обычно либо о полиуретанах строительного назначения [15], либо о шинном производстве [16].

В любом случае, все эти исследования не позволяют до конца судить об инициализации процесса старения полиуретанов и их поведении в долгосрочной перспективе. Поэтому проблемы старения и стабилизации полимеров продолжают оставаться актуальной задачей для химиков-исследователей и практиков, работающих в области высокомолекулярных соединений. Продление времени «жизни» полимерных изделий в условиях их эксплуатации и хранения равносильно увеличению их производства и улучшению их качества. Достаточно точное прогнозирование времени надежной эксплуатации позволяет полнее использовать полимерные изделия без риска их выхода из строя.

На первый план сейчас выходят вопросы охраны окружающей среды. С этой целью разрабатываются научные основы процессов раз-

ложения использованных полимеров до мономеров с последующей их полимеризацией или пиролиза полимеров до низкомолекулярных соединений с утилизацией полученных продуктов. Поскольку до сих пор значительную часть полимерных отходов сжигают в специальных печах или на свалках, вопросы охраны окружающей среды оказываются тесно связанными с проблемами пиролиза и горения полимеров. Немаловажное значение имеет также вторичная переработка полимеров в изделия различного назначения.

Остается актуальным использование процессов деструкции для модификации полимерных изделий с целью улучшения их эксплуатационных свойств, а также создание полимеров с регулируемым «временем жизни».

Проведенный анализ позволил выявить, что имеется несколько методов проведения испытания на старение полимерных материалов. Существуют общие методы испытания пластмасс и отдельные методы испытания для резин, пластмасс, полиуретанов. Все методы и порядок проведения испытаний регламентируются соответствующими ТНПА.

В настоящее время применяются два вида испытаний полимеров: это испытания при естественных условиях старения и методы прогнозирования при моделировании искусственных условий климатического воздействия. Так изучение ГОСТ 9.708-83 показало, что существует два метода испытания пластмасс на воздействие климатических факторов [17]. Сущность одного из этих методов заключается в том, что образцы подвергаются воздействию естественных климатических факторов в течение заданного промежутка времени. Продолжительность испытаний не должна быть меньше одного года, но и не должна превышать 5 лет. В течение всего промежутка времени, отведенного под испытания, из общего числа образцов отбираются пробные экземпляры, которые подвергаются испытаниям. Полученные данные заносятся в протокол, а при завершении испытаний обрабатываются и представляются в виде графика или таблицы. Этот метод позволяет получить интересующие значения с высокой точностью, поэтому в представленной статье и исследование процесса старения происходило по данному методу.

Целью исследования является изучение процесса старения полиуретанов для низа обуви при естественных условиях хранения для прогнозирования и улучшения их физико-механических и эксплуатационных свойств.

За основу для подготовки методики исследования был взят ГОСТ 9.066-76 [18]. В данной статье изучается процесс старения при естественных условиях хранения в недеформируемом состоянии материалов и подошв с момента их производства и через 1,5 года. Данный период выбран исходя из того, что ресурс подошвы обычно составляет 2 года. При этом в зависимости от сезона потребитель носит обувь от 3 до 6 месяцев (период эксплуатации), а все остальное время занимает непосредственное хранение. Временной отрезок в 1,5 года соответствует максимальному двойному периоду хранения обуви.

Полимерные материалы на основе отходов ППУ получали методом литья под давлением смеси. В качестве основного компонента используют вторичное полимерное сырьё в виде отходов полиуретана производства обувных предприятий – ППУ. Полиуретановый компонент в условиях литья под давлением обеспечивает формирование эластичной полимерной матрицы, сохраняющей основные свойства исходных полиуретанов обувного назначения. С целью повышения технологичности переработки материала применяли дополнительные ингредиенты: масло индустриальное (ТУ 0253-003-71148628-2005) и стеарат кальция (ТУ У 24.1-34767516-003:2008). При добавлении масла индустриального обеспечивается функция пластификации полимерной матрицы с целью регулирования течения расплава, а также смазывание компонентов композита с целью облегчения их взаимного агломерирования. Применение стеарата кальция обеспечивает реализацию функции твердой смазки полимеров, а также повышает устойчивость вторичных полимеров к термоокислению.

Одним из наиболее перспективных вариантов, позволяющим существенно снизить себестоимость подошв (до 20 %) и улучшить ее эргономические показатели (снизить массу и повысить гибкость), является введение различного рода дешевых наполнителей и порообразователей.

Порообразователи используют в литьевых

композициях для получения пористого низа обуви. Получение пористых подошв очень важно, так как непористые подошвы достаточно тяжелые. Возможность модификации порообразователями отходов ППУ представлена в [19]. Состав композиции для получения пористых подошв приведен в [20].

Получение полимерных материалов с волокнистыми наполнителями (отходы коврового производства – кноп стригальный [21]) позволяет получить материалы, похожие на зарубежные – типа «кожволон», Relak, Tunit и т. д. Область их применения – подошвы для девичьей и женской обуви осенне-весеннего и летнего ассортимента. В работе использовали кноп стригальный полипропиленовый, с длиной волокон 2–4 мм.

Технология получения полиуретановых композиций для низа обуви подробно приведена в [22] и включает в себя следующие этапы: сортировка, измельчение, смешивание, гранулирование и литье. По данной технологии на ЧПУП «Обувное ремесло» (г. Витебск) были получены подошвы и проведены их испытания.

При обосновании перечня показателей полученных материалов были проанализированы стандарты, распространяющиеся на материалы для низа обуви [23]. Установлено, что в настоящее время действуют стандарты на методы испытаний резины, в связи с этим в основу исследований были взяты данные методики. Данный выбор объясняется близостью данных материалов: обувной резины и полиуретана, по ряду физико-механических показателей. Из предложенных в ГОСТ 9.066-76 показателей были выбраны только те, что встречаются в нормативной документации на полимерные материалы. Так как испытание на старение обычно сводится к определению соответствующих свойств испытуемого образца до воздействия каким-либо фактором (факторами) и после испытания и установлению коэффициента старения, то для оценки качества полученных подошв определяли следующие показатели: плотность, твердость, относительное удлинение при разрыве, условная прочность, относительное остаточное удлинение после разрыва, сопротивление истиранию. Стандарты, устанавливающие требования к подобным материалам из отходов, в настоящее время отсутствуют. Объем выборки, как правило, превышал

тот, что указан в ТНПА на соответствующий вид испытания и составил не менее 10 образцов. За результат испытаний принимали среднее арифметическое измерений.

Плотность образцов определяется в соответствии с ГОСТ 267-73 [24] путем взвешивания пластинок материалов с заданными геометрическими размерами, то есть определенного объема.

Твердость материалов является одной из важнейших характеристик. Обычно для обувных материалов она определяется по Шору А в соответствии с ГОСТ 263-75 [25].

Исследования прочностных характеристик образцов материалов проводили в соответствии с ГОСТ 270-75 [26]. Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва.

Для оценки сопротивления истиранию использовали методику ГОСТ 426-77 [27] на приборе МИ-2. Сущность методики испытания в следующем: два образца испытуемой резины закрепляют в рамках-держателях прибора, притирают их и испытывают в течение 300 секунд при нормальной силе на два образца, равной 26 Н.

При проведении испытания на старение образцы подошв находились в помещении лаборатории при нормальных условиях окружающей среды и не испытывали на себе воздействия, которым подвергаются материалы для низа обуви в процессе сезонной носки обуви.

Любой процесс старения характеризуется показателем, называемым коэффициентом старения, то есть относительным изменением значения показателя свойства материала, соответствующее заданной продолжительности старения. Значение изменения показателя (S) (за исключением твердости) в процентах и изменение твердости (H) вычисляют по формулам, приведенным в [18].

Значение изменения показателя (S) (за исключением твердости) в процентах вычисляют по формуле (1).

$$S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где A_0 – значение показателя до старения; A_1 – значение показателя после старения.

Изменение твердости (H) вычисляются по формуле (2).

$$H = H_1 - H_0, \quad (2)$$

где H_0 – твердость до старения; H_1 – твердость после старения.

Диапазон значений исследуемых показате-

телей свойств полимерных материалов представлен в таблице 1.

Средние значения показателей старения (коэффициенты) для полимерных материалов представлены в таблице 2.

Анализ данных таблиц 1 и 2 показал, что исследование материалов на старение при хранении в естественных климатических условиях вызвало несущественное изменение твердости у всех образцов, при этом пористый материал (образец 3) показал иную динамику изменения твердости. Также произошли изменения в упру-

Таблица 1 – Свойства материалов и подошв

Показатели	Образцы					
	1		2		3	
	до	после	до	после	до	после
Плотность, $г/см^3$	1,1-1,2	1,05-1,15	1,01-1,03	1,01-1,02	0,98-1,09	0,92-1,02
Твердость, <i>усл. ед.</i>	75-80	78-81	80-85	85-88	65-70	65-66
Условная прочность, МПа	5,5-6,0	5,0-5,5	5,2-5,7	5,1-5,6	2,4-2,6	2,7-3,3
Относительное удлинение, %	266-278	198-210	150-200	50-115	138-144	100-138
Относительное остаточное удлинение, %	18-23	14-17	16-19	12-14	15-20	11-14
Сопrotивление истиранию, $Дж/мм^3$	6,5-7,5	5,9-6,8	6,2-6,8	4,6-5,5	2,9-3,1	2,8-3,0

Примечания: 1 – монолитный материал (полимерная матрица); 2 – волокнистый материал, содержание наполнителя 0,5-1,5 м.ч. по отношению к отходам ППУ; 3 – пористый материал, содержит различные виды порообразователей: гранулированный порообразователь, концентраты вспенивающих добавок, порошковый порообразователь и комбинированный порообразователь; в материале присутствуют различные виды пор, размеры которых колеблются в пределах от 5 до 100 мкм.

Таблица 2 – Показатели старения (коэффициенты) материалов и подошв

Показатели	Образцы		
	1	2	3
Показатель старения по плотности, %	-4,2	-0,5	-6,1
Показатель старения по твердости, усл. ед.	2,0	4,0	-2,5
Показатель старения по условной прочности, %	-8,5	-1,8	20,0
Показатель старения по относительному удлинению, %	-25,0	-54,6	-16,7
Показатель старения по относительному остаточному удлинению, %	-24,0	-25,5	-31,8
Показатель старения по сопротивлению истиранию, %	-9,0	-22,5	-3,4

го-прочностных характеристиках. После хранения прочность пористого материала (образец 3) возрастает, относительное удлинение уменьшается. Прочность волокнистого материала (образец 2) изменяется незначительно, а значения прочности монолитного материала (образец 1) ухудшаются в среднем на 8,5 %. Относительное удлинение при разрыве для волокнистого материала характеризуется значительным снижением показателя в среднем на 54,6 %, наименьшее снижение характерно для пористого материала – на 16,7 %.

В результате старения изменяются не только физико-механические свойства, но и эксплуатационные. Процесс старения в естественных климатических условиях способствует снижению сопротивления истиранию для монолитного (образец 1) и волокнистого (образец 2) материалов на 9 % и 22,5 % в среднем соответственно, для пористого материала (образец 3) сопротивление истиранию снижается в среднем на 3,4 %, причем для материалов, содержащих гранулированный и комбинированный порообразователь снижения не наблюдается.

Отмеченное выше говорит о том, что деструктивные процессы старения для полиуретана за 1,5 года значительно изменяют физико-механические и эксплуатационные свойства подошв и соответственно уменьшают продолжительность их эксплуатации. При этом результаты исследования старения в естественных климатических условиях позволяют более точно и адекватно прогнозировать поведение материалов в процессе эксплуатации.

Применение полимерного материала в различных условиях эксплуатации (под действием различных факторов внешней среды) зависит от его способности сохранять свои эксплуатационные свойства, то есть от его долговечности. Под долговечностью понимается экономически целесообразная продолжительность эксплуатации материала без потери его работоспособности. Старение, вызывающее необратимое изменение структуры и физико-механических свойств материалов, оказывает непосредственное влияние на их срок службы, то есть на их долговечность.

Существует ряд методов прогнозирования изменения свойств полимерных материалов при старении. Один из способов прогнозирования

сроков эксплуатации и хранения состоит в том, что учитывает аналогии между составом и свойствами исследуемого материала и материала, поведение и долговечность которого в определенных условиях эксплуатации уже известны. При этом необходимо, чтобы число и интенсивность внешних факторов как можно точно совпадали с «эталонным материалом». Данный способ был взят за основу для прогнозирования сроков эксплуатации и хранения. В качестве «эталонного материала» выступали соответствующие материалы, традиционно применяемые для материалов низа обуви: монолитная резина, кожволон, пористая резина. Для этого проводилась оценка уровня качества полученных материалов с «эталонными» путем сравнения полученных значений показателей физико-механических и эксплуатационных свойств в процессе старения в естественных климатических условиях с нормируемыми значениями. Свойства исследуемых материалов после старения и нормируемые значения «эталонных» представлены в таблице 3.

На основе приведенных данных рассчитывалось отношение каждого показателя исследуемых материалов к значениям «эталона», эталон принимался за 100 %. Для комплексной оценки качества материалов использовали «многоугольник качества», для наглядного представления которого данные отображаются в виде лепестковой диаграммы. Для этого на осях диаграммы откладываются значения показателей качества, затем их концы соединяются прямыми линиями. В результате получается «многоугольник качества». Площадь такого многоугольника выступает интегральной характеристикой качества материала. Комплексный показатель качества рассчитывается как отношение фактической площади поверхности соответствующей лепестковой диаграммы к площади поверхности лепестковой диаграммы, принятой за «эталон». На рисунке 1 приведена лепестковая диаграмма относительных показателей для подошв и «эталонных», построенная с использованием пакета Microsoft Office Excel.

Анализ данных таблицы 3 показал, что значения показателей физико-механических и эксплуатационных свойств материалов в процессе естественного климатического старения по большинству показателей превосходят нор-

Таблица 3 – Свойства исследуемых материалов после старения и нормируемые значения «эталонов»

Показатели	Образцы					
	1*	1 после	2*	2 после	3*	3 после
Плотность, $г/см^3$	1,1-1,3	1,05-1,15	1,0-1,1	1,01-1,02	0,8-1,0	0,92-1,02
Твердость, <i>усл. ед.</i>	75-85	78-81	80-95	85-88	50-75	65-66
Условная прочность, <i>МПа</i>	4,5	5,0-5,5	5,0	5,1-5,6	2,5	2,7-3,3
Относительное удлинение, %	170	198-210	180	50-115	190	100-138
Относительное остаточное удлинение, %	20	14-17	20	12-14	20	11-14
Сопrotивление истиранию, <i>Дж/мм³</i>	2,5	5,9-6,8	2,5	4,6-5,5	2,5	2,8-3,0

Примечания: 1* – монолитная резина – «эталон»; 2* – кожволон – «эталон»; 3* – пористая резина – «эталон».



мируемые значения для подобных материалов. Плотность и твердость образцов исследуемых материалов находится в рамках значений монолитной резины, кожволона и пористой резины. После хранения прочность исследуемых материалов превышает нормируемые значе-

ния, наименьшее превышение характерно для волокнистого материала – в среднем на 7 %. Относительное удлинение при разрыве для волокнистого и пористого материала по сравнению с нормируемыми ниже в среднем на 54,2 % и 37,4 % соответственно, исключением является

монолитный материал – относительное удлинение превышает нормируемое в среднем на 20 %. Относительное остаточное удлинение по сравнению с нормируемыми ниже в среднем на 22,5 % у монолитного материала, на 35,0 % – у волокнистого и на 37,5 % – у пористого. Сопротивление истиранию исследуемых материалов превышает нормируемые значения, наименьшее превышение характерно для пористого материала – в среднем на 16 %.

На диаграмме «эталон» приведен один раз, так как комплексный показатель качества для каждого из «эталонов» составляет 100 %.

Вычисленные значения площадей многоугольников и показателя качества приведены в таблице 4.

Полученные значения показателя качества для полимерных материалов варьируются от 91,8 % до 145,0 %. При этом следует отметить, что нормируемых значений для материалов низа обуви в процессе естественного климатического хранения нет ни в одном ТНПА. Поэтому если по большинству показателей значения свойств материалов в процессе старения превосходят или находятся в рамках нормируемых

значений эталонных материалов – монолитной резины, кожволонна и пористой резины, то они могут использоваться для производства материалов низа обуви как альтернативная замена традиционно применяемым материалам и при этом не уступать им по свойствам.

Таким образом, полученные результаты исследования свидетельствуют о том, что в процессе хранения в течение 1,5 года свойства материалов и подошв, изготовленных из отходов ППУ, изменяются несущественно по сравнению с первоначальными значениями. При этом исследуемые материалы даже после хранения обладают достаточными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, поэтому полученные материалы могут быть использованы для производства материалов для низа обуви. Проведенная комплексная оценка качества позволяет прогнозировать физико-механические и эксплуатационные свойства материалов в процессе их естественного климатического старения, способствует получению материалов с заранее заданными свойствами и повышению их конкурентоспособности.

Таблица 4 – Значения интегральных показателей оценки

Показатель	1	2	3	эталон
Площадь лепестковой диаграммы	37660	26273	23839	25981
Показатель качества, %	145,0	101,1	91,8	–

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Максанова, Л. А., Аюрова, О. Ж. (2004), *Полимерные соединения и их применение*, Улан-Удэ, 356 с.
2. Бергштейн, Л. А. (1989), *Лабораторный практикум по технологии резины*, Ленинград, 248 с.

REFERENCES

1. Maksanova, L. A., Ajurova, O. Zh. (2004), *Polimernye soedinenija i ih primenenie* [Polymeric compounds and their application], Ulan-Ude, 356 p.
2. Bergshtejn, L. A. (1989), *Laboratornyj praktikum po tehnologii reziny* [Laboratory Workshop on Rubber Technology], Leningrad, 248 p.

3. ГОСТ 9.710-84. *Единая система защиты от коррозии и старения. Старение полимерных материалов. Термины и определения*, Введ. 1986.01.01, Издательство стандартов, Москва, 1988, 10 с.
3. Standard 9.710-84. *Unified system of protection against corrosion and aging. Aging polymeric materials. Terms and definitions*, Vved. 1986.01.01, Izdatel'stvo standartov, Moscow, 1988, 10 p.
4. Заиков, Г. Е. (2000), Почему стареют полимеры, *Соросовский образовательный журнал*, 2000, т. 6, № 12, С. 48–55.
4. Zaikov, G. E. (2000), Pochemu starejut polimery, [Why polymers are aging], *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal – Soros Educational Journal*, 2000, vol. 6, № 12, pp. 48–55.
5. Culver, E. G. (1993), Polyurethane elastomers durable and versatile polymers, *Materials World*, 1993, № 6, pp. 225–228.
5. Culver, E. G. (1993), Polyurethane elastomers durable and versatile polymers, *Materials World*, 1993, № 6, pp. 225–228.
6. Пенополиуретаны (2019), режим доступа: <http://www.proppu.ru/ppu.php> (дата доступа 20 февраля 2019).
6. Polyurethane foam (2019), available at: <http://www.proppu.ru/ppu.php> (accessed 20 February 2019).
7. Полиуретаны (2019), режим доступа: <http://textarchive.ru/c-2529207-pall.html> (дата доступа 20 февраля 2019).
7. Polyurethane (2019), available at: <http://textarchive.ru/c-2529207-pall.html> (accessed 20 February 2019).
8. Rek, V. (2006), Kinetic Parameters Estimation for Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers, *Journal of Elastomers and Plastics*, 2006, № 38, pp. 105–118.
8. Rek, V. (2006), Kinetic Parameters Estimation for Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers, *Journal of Elastomers and Plastics*, 2006, № 38, pp. 105–118.
9. Aglan, H., Calhoun, M., Allie, L. (2008), Effect of UV and hydrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 108, № 1, pp. 558–564.
9. Aglan, H., Calhoun, M., Allie, L. (2008), Effect of UV and hydrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 108, № 1, pp. 558–564.
10. Boubakri, A., Elleuch, K., Guermazi, N., Ayedi, H.F. (2009), Investigations on hydrothermal aging of thermoplastic polyurethane material, *Materials and Design*, 2009, vol. 30, № 10, pp. 3958–3965.
10. Boubakri, A., Elleuch, K., Guermazi, N., Ayedi, H.F. (2009), Investigations on hydrothermal aging of thermoplastic polyurethane material, *Materials and Design*, 2009, vol. 30, № 10, pp. 3958–3965.
11. Herrera, M., Matuschek, G., Kettrup, A. (2002), Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 78, № 2, pp. 323–331.
11. Herrera, M., Matuschek, G., Kettrup, A. (2002), Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 78, № 2, pp. 323–331.
12. Davis, P., Evrard, G. (2007), Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92, № 8, pp. 323–331.
12. Davis, P., Evrard, G. (2007) Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92, № 8, pp. 323–331.

- № 8, pp. 1455–1464.
13. Oprea, S., Oprea, V. (2002), Mechanical behavior during different weathering tests of the polyurethane elastomers films, *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, № 6, pp. 1205–1210.
14. Rutkowska, M., Krasowska, K., Heimowska, A., Steinka, I., Janik, H. (2002), Degradation of polyurethanes in sea water, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 76, № 2, pp. 233–239.
15. Лысенко, Н. В. (2007), Прогнозирование и технологические условия повышения долговечности пенополиуретана для строительных изделий, *автореферат кандидата технических наук*, Тамбов, 2007, 21 с.
16. Яковлев, С. Н. (2013), Долговечность массивных полиуретановых шин, *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2013, № 4 С. 84–87.
17. ГОСТ 9.708-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов, Введ. 1985.01.01, Издательство стандартов, Москва, 1984, 10 с.
18. ГОСТ 9.066-76. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов, Введ. 1977.01.01, Издательство стандартов, Москва, 1986, 11 с.
19. Радюк, А. Н., Буркин, А. Н. [и др.]. (2017), Модификация порообразователями отходов пенополиуретанов, заочная науч.-практич. конф. «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг», *Сборник научных трудов международной научно-практической конференции*, Шахты, 2017, С. 272–279.
- 1455–1464.
13. Oprea, S., Oprea, V. (2002), Mechanical behavior during different weathering tests of the polyurethane elastomers films, *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, № 6, pp. 1205–1210.
14. Rutkowska, M., Krasowska, K., Heimowska, A., Steinka, I., Janik, H. (2002), Degradation of polyurethanes in sea water, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 76, № 2, pp. 233–239.
15. Lysenko, N.V. (2007), Prognozirovanie i tehnologicheskie uslovija povyshenija dolgovechnosti penopoliiuretana dlja stroitel'nyh izdelij, [Prediction and technological conditions for increasing the durability of polyurethane foam for building products], *avtoreferat kandidata tehniceskikh nauk – abstract of a candidate of technical sciences*, Tambov, 2007, 21 p.
16. Jakovlev, S. N. (2013), *Durability of massive polyurethane tires* [Dolgovechnost' massivnyh poliuretanyovyh shin], *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tehniceskogo universiteta – Vestnik of Kuzbass State Technical University*, 2013, № 4, pp. 84–87.
17. Standard 9.708-83. *Unified system of protection against corrosion and aging. Plastics. Test methods for aging under the influence of natural and artificial climatic factors*, Vved. 1985.01.01, Izdatel'stvo standartov, Moscow, 1984, 10 p.
18. Standard 9.066-76. *Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Test method for resistance to aging when exposed to natural climatic factors*, Vved. 1977.01.01, Izdatel'stvo standartov, Moscow, 1986, 11 p.
19. Radjuk, A. N., Burkin, A. N. [i dr.]. (2017), *Modification of waste polyurethane foam blowing agents* [Modifikacija poroobrazovateljami othodov penopoliiuretanyovyh], zaocnaja nauch.-praktich. konf. «Tehniceskoe regulirovanie: bazovaja osnova kachestva materialov, tovarov i

20. Буркин, А. Н., Шаповалов, В. М., Зотов, С. В., Овчинников, К. В., Гольдаде, В. А., Радюк, А. Н., Соколова, Н.М., Борозна, В.Д., Ковальков, Н.С. (2018), *Гранулированная композиция для литья облегченных обувных подошв*, № а 20180001 от 03 января 2018 г.
21. Отходы для вторичного использования (2019), режим доступа: <http://vitcarpet.com/catalogue/othody/> (дата доступа 25 февраля 2019).
22. Радюк, А. Н., Буркин, А. Н. (2018), Получение подошв из отходов пенополиуретанов с волокнистым наполнителем, *Сборник научных статей международной научно-технической конференции*, Витебск, 2018, С. 266–269.
23. Радюк, А. Н., Цобанова, Н. В. (2017), Анализ показателей качества материалов для низа обуви, *Материалы докладов международной научно-технической конференции*, Витебск, 2017, С. 281–283.
24. ГОСТ 267-73. Резина. Методы определения плотности, Введ. 1975.01.01, ИПК Издательство стандартов, Москва, 2001, 5 с.
25. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А, Введ. 1977.01.01, Издательство стандартов, Москва, 1989, 5 с.
26. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении, Введ. 1978.01.01, Стандартинформ, Москва, 2008, 10 с.
27. ГОСТ 426-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении, Введ. 1978.01.01, ИПК Издательство стандартов, Москва, 2002, 6 с.
20. Burkin, A. N., Shapovalov, V. M., Zotov, S. V., Ovchinnikov, K. V., Gol'dade, V. A., Radjuk, A. N., Sokolova, N. M., Borozna, V. D., Koval'kov, N. S. (2018), *Granulirovannaja kompozicija dlja lit'ja oblegchennyh obuvnyh podoshv* [Granular composition for casting lightweight shoe soles], State Register of Patents of Belarus, Minsk, BY, Req. № а 20180001 of 3 January 2018.
21. Waste for recycling (2019), available at: <http://vitcarpet.com/catalogue/othody/> (accessed 25 February 2019).
22. Radjuk, A. N., Burkin, A. N. (2018), *Obtaining soles from waste polyurethane foam with fibrous filler* [Poluchenie podoshv iz othodov penopoliiuretanov s voloknistym napolnitelem], *Sbornik nauchnyh statej mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii*, Vitebsk, 2018, pp. 266–269.
23. Radjuk, A. N., Cobanova, N. V. (2017), *Analysis of quality indicators of materials for the bottom of shoes* [Analiz pokazatelej kachestva materialov dlja niza obuvi], *Materialy dokladov mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii*, Vitebsk, 2017, pp. 281–283.
24. Standard 267-73. *Rezina. Metody opredelenija plotnosti* [Rubber. Methods for determining the density], Vved. 1975-01-01, IPK Izdatel'stvo standartov, Moscow, 2001, 5 p.
25. Standard 263-75 *Rubber. Method for the determination of hardness Shore A*, Vved. 1977.01.01, Izdatel'stvo standartov, Moscow, 1989, 5 p.
26. Standard 270-75. *Rubber. Method for the determination of elastic strength properties under tension*, Vved. 1978.01.01, Standardinform, Moscow, 2008, 10 p.

27. Standard 426-77. *Rubber. Method for determining abrasion resistance during slip*, Vved. 1978.01.01, ИПК Izdatel'stvo standartov, Moscow, 2002, 6 p.

Статья поступила в редакцию 11. 03. 2019 г.