



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.283>

УДК 678.644:549.6

Л.А. МАРКОВСЬКА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,

ORCID: 0000-0003-3427-9786

e-mail: lmarkovskaya@ukr.net

Н.Й. ПАРХОМЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

ORCID: 0000-0001-7481-9113

А.В. РУДЕНКО,

ДУ "Інститут урології" НАМН України, 9а, вул. В. Винниченка, Київ, 04053, Україна

ORCID: 0000-0002-5823-6556

О.А. САВЕЛЬЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

ORCID: 0000-0002-3167-8493

С.М. ОСТАПЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

ORCID: 0000-0001-8436-9080

Ю.В. САВЕЛЬЄВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

ORCID: 0000-0003-3356-9087

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

Синтезовано нові композиції на основі сітчастих і лінійних поліуретанів за різного вмісту реакційноздатних метало[Ni , Zn , Cu]неорганічних модифікаторів (MeHM). За результатами ІЧ-спектрального дослідження встановлено наявність координаційного зв'язку $Me-O$ із $C=O$ уретанової групи та утворення нових водневих зв'язків між $N-H$ та іоном хлору $CuCl_2$. Отже відбувається вбудовування активних сполук у структуру полімеру, що унеможливує дифузію MeHM на поверхню матеріалу з подальшим їх видаленням і пролонгує захисні функції покриття – стійкість до біокорозії, УФ-опромінення, хімічних агентів, термостійкість при збереженні високих показників адгезії/когезії.

Ключові слова: поліуретанові композиції, сітчасті, лінійні, металонеорганічні модифікатори, покриття, адгезія, стабільність, довкілля.

Надійність та довговічність матеріалів, а також будівель, споруд і конструкцій, пов'язана з їх руйнуванням під дією абіотичних і біотичних (зокрема, під дією мікроорганізмів) факторів, є актуальною проблемою, яка набуває

все більш важливого значення останнім часом [1]. Вирішення проблеми захисту від корозії полягає в розробці практичних заходів, що дають змогу попереджати корозію шляхом створення матеріалів більш досконалого складу із

Цитування: Марковська Л.А., Пархоменко Н.Й., Руденко А.В., Савельєва О.А., Остапюк С.М., Савельєв Ю.В. Дослідження структури та властивостей модифікованих металовмісними сполуками поліуретанових композицій. *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 4. С. 283—291. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.283>

заданими властивостями, а не лише ліквідувати її наслідки.

Застосування полімерних композицій із запрограмованими властивостями дає змогу створити принципово нові технології захисту від корозії поверхонь різного типу, а також технології ремонтно-відновлювальних робіт споруд і конструкцій, що експлуатуються за умов навантаження агресивних факторів техногенного (водні, лужні, слабокислі, сольові чи органічні середовища) та природного (атмосферні фактори, біодеструктори) походження [2]. Отримання полімерних матеріалів, стійких до біокорозії, полягає в принципах конструювання макромолекули шляхом введення в її архітектуру елементів і фрагментів, кооперативна дія яких надає біологічної активності, а також на цілеспрямованому виборі модифікаторів, здатних до хімічної та/або фізичної взаємодії з фрагментами макроланцюга [3–10]. Створення поліуретанових композицій із запрограмованими властивостями базується на комплексі особливостей, притаманних поліуретановим матеріалам: еластичності цих матеріалів у температурному діапазоні від -60 до $+60$ °С, що зумовлює їх стійкість до вібродинамічних і ударних навантажень за наявності високої адгезійної міцності та здатності з'єднувати різнорідні матеріали; високій стійкості адгезивів і покриттів до дії агресивних факторів навколишнього середовища та високій зносостійкості захисних покриттів і головне – здатності до фіксування функціональних модифікаторів у полімерній матриці, що унеможливить їх дифузію на поверхню матеріалу з подальшим їх видаленням і, таким чином, пролонгуватиме захисні функції покриття.

Використання поліуретанових композицій із запрограмованими властивостями для захисту поверхонь різного типу від руйнування під дією біотичних, абіотичних чи техногенних деструктуючих факторів дасть змогу практично виключити руйнування поверхонь, забезпечити довговічність їх експлуатації, відновити масу пошкоджених об'єктів і уможливить гарантовану пролонговану їх експлуатацію.

Тому, метою роботи є визначення впливу реакційноздатних металонеорганічних модифікаторів на структуру, а отже і властивості модифікованих металонеорганічними сполуками поліуретанових композицій, що мають високу

стійкість до хімічних агентів, біокорозії та УФ-опромінення при збереженні технологічних властивостей.

Експериментальна частина

Поліуретанові композиції (ПК) вихідні та із вмістом металонеорганічних модифікаторів (MeHM) отримують таким чином: лінійний поліуретан (ЛПУ) із вмістом металонеорганічних модифікаторів (ЛПУ/MeHM) синтезують взаємодією 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з реакційноздатним MeHM з подовженням ланцюга (ПЛ) лапролом молекулярної маси 1000 (Л-1000) в етилацетаті (ЕА) за співвідношення ЛПУ/MeHM:ЕА=1:1; сітчастий поліуретан (СПУ) із вмістом MeHM (СПУ/MeHM) синтезують взаємодією ТДІ з реакційноздатним MeHM, потім взаємодією отриманого прекурсором з триметололпропаном (ТМП) з подовженням ланцюга Л-1000 в ЕА за загального співвідношення СПУ/MeHM:ЕА=1:1; вихідні лінійні і сітчасті поліуретани отримують за аналогічною методикою, за виключенням реакції з MeHM; також отримують суміш лінійного і сітчастого поліуретанів за масового співвідношення ЛПУ:СПУ=(10–30):(90–70) вихідних і модифікованих MeHM.

Як реакційноздатні металонеорганічні модифікатори застосовують Ni-неорганічний модифікатор (NiHM), Cu-неорганічний модифікатор (CuHM) або Zn-неорганічний модифікатор (ZnHM).

Таким чином синтезовано поліуретанові композиції (ПК) на основі СПУ (зразки №№ 1, 4, 7, 10) із вмістом металонеорганічних модифікаторів NiHM 1,43 % мас., CuHM 1,47 % мас. та ZnHM 1,5 % мас.; на основі ЛПУ (зразки №№ 2, 5, 8, 11) із вмістом металонеорганічних модифікаторів NiHM 1,9 % мас., CuHM 1,96 % мас. та ZnHM 2,0 % мас. і на основі суміші сітчастого та лінійного ПУ (зразки №№ 3, 6, 9, 12) із вмістом NiHM 0,95 % мас., CuHM 0,98 % мас. та ZnHM 1,0 % мас. Зразки порівняння (№№ 10, 11, 12) отримано за подібною методикою, але вони не містять реакційноздатного MeHM.

Методи дослідження

Із застосуванням інфрачервоного (ІЧ) спектрометра з перетворенням Фур'є (FT-IR-Spectro-

meter «Tensor-37») методом ІЧ-спектроскопії на пропускання та відбиття (БППВВ)) проведені дослідження структури ПК із вмістом МеНМ. Фізико-механічні властивості, а саме адгезійну міцність визначали на розривній машині FU-1000 (VEB MWK «Fritz Heckert», Німеччина) за межею міцності за нормального відриву (P) згідно з [11], когезійні властивості – за межею міцності при розтязі (σ) та відносне видовження (ϵ) визначали згідно з [12]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами більше 5 паралельних випробувань. Дослідження адгезійних властивостей проводили на стандартизованих сталевих зразках циліндричної форми діаметром 50 мм. Краплю ПК розміщували між двома сталевими зразками, пришлифовували їх і залишали у вертикальному положенні на 30 діб. Зразки плівок ПК із вмістом МеНМ для визначення когезійних властивостей отримували таким чином: зразок розчину ПК виливали на поліетиленову форму, висушували 24 год у сушильній шафі за температури 40 °С, потім 5 год дегазували під вакуумом за температури 30 °С та витримували 24–48 год за кімнатної температури.

Життєздатність ПК визначали візуально методом спостереження кожної доби до желеутворення. Для цього використовували зразки ПК, отримані з вмістом різних МеНМ, які поміщали в хімічні склянки темного кольору з притертими пробками (для забезпечення герметичності) ємністю 150 мл у кількості 120–130 мл ПК.

Випробовування ПК щодо впливу комплексного атмосферного фактора: УФ- і ІЧ-опромінення (сонячне світло), підвищена температура (50 ± 5 °С) і вологість повітря (96 %) проводили в кліматичній камері протягом 120 год, що еквівалентно терміну експлуатації за атмосферних умов протягом 1 року.

Термостійкість зразків плівок ПК визначали методом термогравіметрії (Дериватограф Q-1000, МОМ Угорщина). За температуру початку деструкції брали температуру втрати 5 % мас. ваги.

Для дослідження біологічних властивостей ПК встановили природну контамінацію і реакцію мікодефекторів (пліснявих грибів) на вологість повітря та вологість субстрату звичайними методами експериментальної мікології [13], а також дослідження дії мікодефекторів

згідно з [14, 15]. Дослідження проводили таким чином: зразки ПК у вигляді плівок і дисків із них витримували у камері (вологість до 87 % відн., $T = 27$ °С) та поміщали на живильне середовище «Сабуро» без додаткового інфікування і з інфікуванням. Фунгіцидність і грибостійкість оцінювали за наявністю росту грибів на зразках.

Стійкість до дії води, бензину та хімічних середовищ визначали згідно з [16].

Результати дослідження та їх обговорення

Методом ІЧ-спектроскопії (на пропускання та відбиття (БППВВ)) проведені дослідження структури ПК вихідних та із вмістом МеНМ. Дослідження реакції взаємодії мідьнеорганічного модифікатора (CuCl_2) з ТДІ проводили на модельних системах. Для цього синтезували прекурсор реакцією ТДІ з металонеорганічним модифікатором за мольного співвідношення ТДІ:МеНМ=10:1 відповідно, за температури 57–62 °С, інтенсивно перемішуючи протягом 60 хв, додавали подовжувач ланцюга (Л-1000) за мольного співвідношення реакційноздатних груп $\text{NCO}:\text{OH}=2:1$ і додавали блокувач ланцюга етиловий спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) за співвідношення реакційноздатних груп $\text{NCO}:\text{OH}=1:1$ за температури 55–60 °С, інтенсивно перемішуючи протягом 30 хв; синтезували олігоуретан ТДІ/Л-1000/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ за співвідношення реакційноздатних груп $\text{NCO}:\text{OH}=1:1$ і реєстрували ІЧ-спектри вихідного олігоуретану ($\text{OU}_{\text{вих.}}$),

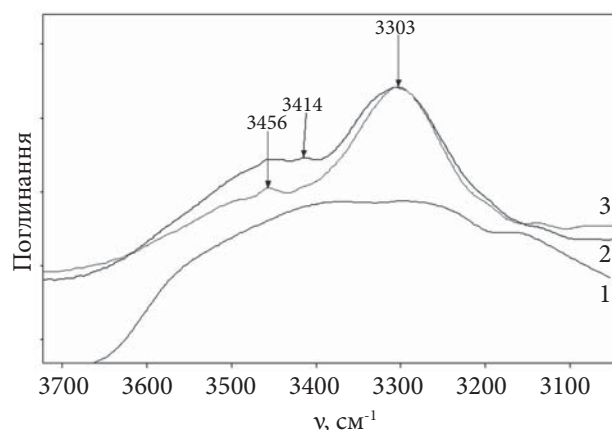


Рис. 1. ІЧ-спектри: CuHM (1); OU/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2); OU/CuHM/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3)

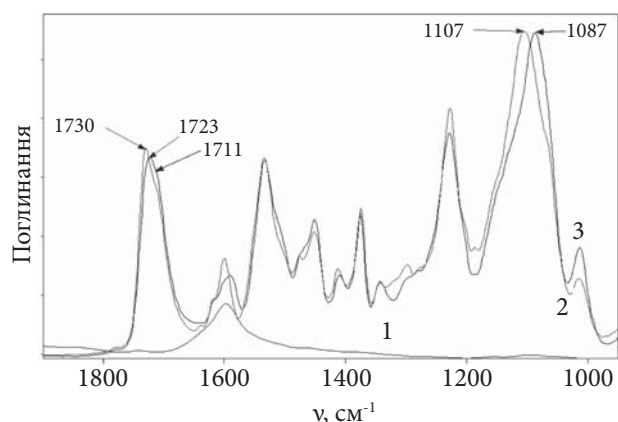
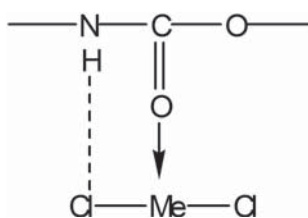


Рис. 2. ІЧ-спектри: CuHM (1); ОУ/C₂H₅ОН (2); ОУ/CuHM/C₂H₅ОН (3)

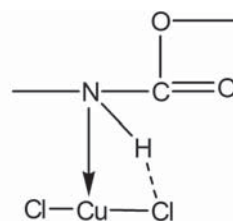
олігоуретану із вмістом MeHM (ОУ/CuHM) і CuCl₂ (рис. 1). Відсутність на ІЧ-спектрах вихідного олігомеру і олігомеру із вмістом MeHM смуги поглинання валентних коливань вільних NCO-груп $\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ cm}^{-1}$ свідчить про перебіг реакції та утворення уретанових груп.

Результати ІЧ-спектрального дослідження показали, що в області 3200–3600 cm^{-1} валентних коливань зв'язаних і вільних NH-груп уретану на спектрах обох олігомерів є спільна смуга 3303 cm^{-1} , у спектрі олігомеру із вмістом MeHM є посилення плеча в області валентних коливань слабо зв'язаних NH-груп 3456 cm^{-1} та з'являється нова смуга 3414 cm^{-1} (рис. 1), що може свідчити про наявність водневих зв'язків з іоном хлору дихлориду металу. В ІЧ-спектрі вихідного ОУ в області валентних коливань $\nu_{\text{C=O}}$ уретанової групи з'являється характерна для уретанової групи смуга поглинання (Амід I, $\nu_{\text{C=O}}$) 1730 cm^{-1} (рис.2).

Наявність в олігоуретані CuHM приводить до зсуву смуги валентних коливань $\nu_{\text{C=O}}$ уретанової групи в область 1723 cm^{-1} і появи інтенсивного плеча 1711 cm^{-1} (рис. 2), що свідчить про утворення координаційного зв'язку C=O → CuCl₂, що, з урахуванням вищенаведеного, може відбуватися за схемою:



У той же час в області коливань координаційного зв'язку N → Me 400–700 cm^{-1} ІЧ-спектр олігоуретану, модифікованого MeHM, характеризується появою трьох нових смуг з максимумами 530, 558 і 637 cm^{-1} (рис. 3). У спектрі вихідного ОУ смуги в цій області відсутні. Це підтверджує, що в результаті взаємодії ТДІ з MeHM може відбутися також утворення координаційного зв'язку N → Me за схемою:



Методом ІЧ-спектроскопії також проведено дослідження структури сітчастого і лінійного

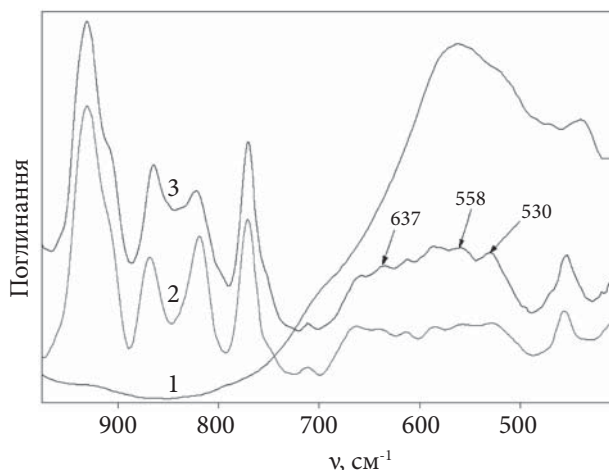


Рис. 3. ІЧ-спектри: CuHM (1); ОУ/C₂H₅ОН (2); ОУ/CuHM/C₂H₅ОН (3)

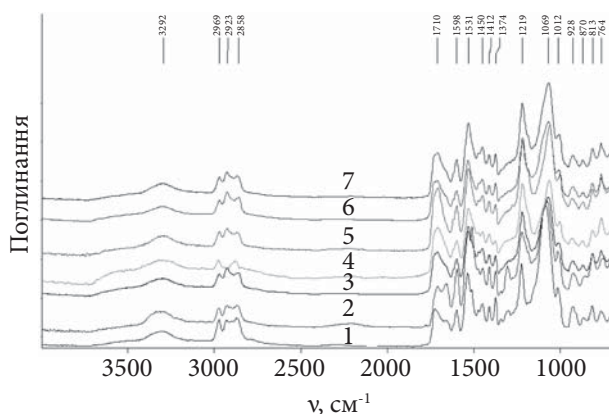


Рис. 4. ІЧ-спектри: ЛПУ (1); ЛПУ/ZnHM (2); ЛПУ30/ СПУ70/ ZnHM (3); СПУ (4); ПУ/ZnHM (5); ЛПУ30/ СПУ70 (6); ЛПУ10/ СПУ90/ ZnHM (7)

ПУ, суміші (СПУ/ЛПУ) вихідних та із вмістом MeHM ZnHM (рис. 4, криві 1–7).

В області 3200–3600 cm^{-1} – валентних коливань зв'язаних і вільних NH-груп у спектрах вихідних лінійних, сітчастих ПУ і їх суміші спостерігається смуга 3298 cm^{-1} – валентних коливань NH-груп (рис.4, криві 1, 4, 6). Це смуга валентних коливань зв'язаних NH-груп. Спектри ЛПУ/ZnHM, ЛПУ₃₀/СПУ₇₀/ZnHM; СПУ/ZnHM і ЛПУ₁₀/СПУ₉₀/ZnHM характе-

ризуються тим, що на смузі з максимумом в області 3298 cm^{-1} з'являється широке плече з максимумом 3550 cm^{-1} (рис. 4, криві 2, 3, 5, 7), тобто, дублет смуг ZnCl_2 в цій області з максимумами 3500–3550 cm^{-1} в ПУ проявляється одним широким плечем 3550 cm^{-1} . Це смуга валентних коливань вільних NH-груп з максимумом 3550 cm^{-1} .

В області 1500–1800 cm^{-1} смуги амід I (валентні коливання C=O уретанових груп) і амід II

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості зразків ПК

№ зразка	ПК	MeHM			Фізико – механічні властивості			Термостійкість, °C
		NiHM, %	CuHM, %	ZnHM, %	Адгезійна міцність (σ), МПа	Когезійна міцність		
						σ , МПа	ϵ , %	
1	СПУ	1,43	-	-	35,0	50,0	93	250
2	ЛПУ	1,90	.	-	26,0	30,0	300	232
3	СПУ/ЛПУ	0,95	-	-	34,0	36,5	200	260
4	СПУ	-	1,47	-	35,7	43,5	57	260
5	ЛПУ	-	1,96	-	25,5	28,8	250	230
6	СПУ/ЛПУ	-	0,98	-	34,0	38,9	100	260
7	СПУ	-	-	1,50	35,0	42,4	57	260
8	ЛПУ	-	-	2,00	25,0	28,4	250	230
9	СПУ/ЛПУ	-	-	1,00	33,7	38,1	96	260
10	СПУ	-	-	-	30,0	40,0	80	240
11	ЛПУ	-	-	-	17,0	20,0	400	180
12	СПУ/ЛПУ	-	-	-	28,5	35,0	210	230

Життєздатність для всіх ПК >10 міс.

Таблиця 2. Результати дослідження впливу комплексного атмосферного фактора на ПК

№ зразка	ПК	MeHM,%			Когезійна міцність			
		NiHM	CuHM	ZnHM	вихідні ПК		ПК після клімокамери	
					σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %
1	СПУ	1,43	-	-	50,0	93	50,0	93
2	ЛПУ	1,90	.	-	30,0	300	30,0	300
3	СПУ/ЛПУ	0,95	-	-	36,5	200	36,5	200
4	СПУ	-	1,47	-	43,5	57	40,5	50
5	ЛПУ	-	1,96	-	28,8	250	25,8	200
6	СПУ/ЛПУ	-	0,98	-	38,9	100	35,0	60
7	СПУ	-	-	1,50	42,4	57	40,0	50
8	ЛПУ	-	-	2,00	28,4	250	24,4	200
9	СПУ/ЛПУ	-	-	1,00	38,1	96	35,6	56
10	СПУ	-	-	-	40,0	80	30,0	10
11	ЛПУ	-	-	-	20,0	400	11,0	200
12	СПУ/ЛПУ	-	-	-	35,0	210	25,0	130

Таблиця 3. Фунгіцидні властивості ПК із вмістом MeHM

№ зразка	ПК	MeHM, %			Оцінка дії мікодеструкторів (росту грибів, бали)			
		NiHM	CuHM	ZnHM	На вих. зразках	У вологій камері	На живильн. середовищі без інфікування.	На живильн. середовищі з інфікуванням
1	СПУ	1,43	-	-	1	1	1	1
2	ЛПУ	1,90	-	-	1	1	1	1
3	СПУ/ЛПУ	0,95	-	-	1	1	1	1
4	СПУ	-	1,47	-	0	0	0	0
5	ЛПУ	-	1,96	-	0	0	0	0
6	СПУ/ЛПУ	-	0,98	-	0	0	0	0
7	СПУ	-	-	1,50	0	0	0	0
8	ЛПУ	-	-	2,00	0	0	0	0
9	СПУ/ЛПУ	-	-	1,00	0	0	0	0
10	СПУ	-	-	-	1	1	1	2
11	ЛПУ	-	-	-	1	1	1	2
12	СПУ/ЛПУ	-	-	-	1	1	1	2

Таблиця 4. Результати дослідження стійкості ПК до дії хімічних агентів

№ зразка	MeHM, %			Приріст ваги ПК за витримання в хімічних реагентах протягом 240 год, % мас.							
	NiHM	CuHM	ZnHM	вода	авт. олія	бензин	диз. паливо	ЕА	бензол	20 %-вий розчин	
										HCl	NaOH
1	1,43	-	-	1,00	0,50	0,50	4,00	0,90	1,10	1,00	0,50
2	1,90	-	-	1,50	2,10	2,10	5,00	4,00	4,40	8,10	0,60
3	0,95	-	-	1,47	0,50	0,50	4,90	0,90	1,20	1,00	0,50
4	-	1,47	-	0,55	2,40	2,50	5,10	4,20	3,00	6,20	0,70
5	-	1,96	-	1,40	0,30	0,50	4,00	1,45	3,10	1,00	0,50
6	-	0,98	-	1,00	1,00	1,20	1,00	3,80	4,20	5,30	0,80
7	-	-	1,50	0,58	2,50	2,70	5,30	4,50	3,00	6,40	0,70
8	-	-	2,00	1,50	0,50	0,60	4,20	1,65	3,30	1,00	0,50
9	-	-	1,00	1,10	1,20	2,80	1,20	4,00	4,40	5,50	0,80
10	-	-	-	1,10	0,46	0,50	3,00	4,00	3,00	6,40	0,90
11	-	-	-	1,48	1,10	2,50	3,00	4,00	3,30	1,00	0,70
12	-	-	-	1,00	0,50	0,50	4,00	2,80	4,30	5,30	0,80

(деформаційні коливання NH-груп) змінюється профіль смуг амід I і амід II. У спектрах вихідних лінійних і сітчастих ПУ спостерігається смуга 1727 см^{-1} в парі з 1708 см^{-1} валентних коливань зв'язаних і вільних C=O уретанових груп відповідно (рис. 4, криві 1, 4, 6). У спектрах лінійних і сітчастих ПУ із вмістом ZnHM з'являється плече і смуга 1663 см^{-1} валентних коливань C=O уретанових груп із зміщенням в область низьких частот. Смуга 1600 см^{-1}

відповідає площинним коливанням бензольного кільця з плечем 1622 см^{-1} . Відбувається перерозподіл водневих зв'язків в області деформаційних коливань NH-груп смуга 1530 см^{-1} вихідних лінійних і сітчастих ПУ. У спектрах лінійних і сітчастих ПУ із вмістом ZnHM з'являється плече 1515 см^{-1} , яке може проявлятися і смугою, це додаткові NH-групи. Отже у структурі полімерного ланцюга дихлориди перехідних металів зв'язані водневими зв'язками

між N–H та іоном хлору дихлориду металу, а також координаційним зв'язком Me–O із C=O уретанової групи.

Із результатів дослідження фізико-механічних властивостей зразків ПК (табл.1) видно, що ПК із вмістом у структурі MeHM характеризуються високими показниками експлуатаційних властивостей і мають високі показники адгезії 30–35 МПа та когезії 40–50 МПа на основі лінійних і сітчастих ПУ відповідно, перевищуючи відповідні показники адгезії в 1,7–1,2 і когезії в 2,0–1,25 раза вихідних лінійних і сітчастих ПУ відповідно, характеризуються хорошими показниками термостійкості та високою життєздатністю їх розчинів.

Результати дослідження впливу комплексного атмосферного фактора на ПК показали (табл. 2), що зразки ПК із вмістом у своїй структурі Ni-неорганічного модифікатора стійкі до дії УФ- і ГЧ-опромінення, тоді як вихідні зразки та зразки із вмістом Cu- і Zn-неорганічних модифікаторів дещо втрачають міцність.

Проведені дослідження фунгіцидних властивостей ПК показали, що перед початком дослідження на контрольних зразках 10–12, а також на зразках 1–3 із вмістом Ni-неорганічного модифікатора було відмічено по одній колонії мікодефекторів (пліснявих грибів) діаметром до 1–2 мм, зі спорами, з якої виділили та ідентифікували *Penicilium cyclospium*. На зразках ПК із вмістом Cu- і Zn-неорганічного модифікатора перед початком дослідження пліснявих грибів не було виявлено (табл. 3).

Результати дослідження показали, що всі зразки ПК із вмістом NiHM, CuHM і ZnHM мають фунгіцидні властивості та їхня грибостійкість становить 0 балів у вологій камері, на живильному середовищі без додаткового інфікування і на живильному середовищі з інфікуванням. На контрольних зразках відмічено збільшення колонії. А на зразках ПК, у структурі яких є NiHM, не відмічено збільшення колонії, хоча життєздатність грибів зберігалась до завершення дослідження, тобто, ПК, модифіковані NiHM, мають фунгістатичні властивості (табл. 3).

Отже, у структурі полімерного ланцюга є зв'язані дихлориди перехідних металів, наявність

яких дає можливість отримувати ПК із комплексом заданих властивостей, а саме: стійкість до дії пліснявих грибів (фунгіцидні властивості) забезпечує наявність хлоридів Zn, Cu; фотостабільність – NiCl₂.

За результатами випробовування синтезованих ПК на стійкість до дії хімічних середовищ [16] встановлено, що отримані ПК водо-, масло-, бензостійкі, стійкі до дії дизельного палива, органічних розчинників, розбавлених кислот і лугів (табл. 4).

Висновки

Створено нові поліуретанові композиції, стійкі до дії агресивних біотичних, абіотичних і техногенних факторів довкілля на основі сітчастих, лінійних поліуретанів та їх суміші з використанням металонеорганічних модифікаторів.

Як металовмісні модифікатори з метою адаптації до доступної бази сировини використовували метало[Zn, Cu, Ni]неорганічні модифікатори (MeHM) із вмістом останніх 0,95–2,00 % мас. на відміну від високовартісних металоорганічних модифікаторів.

За результатами ГЧ-спектрального дослідження встановлено наявність координаційного зв'язку Me–O із C=O уретанової групи та утворення нових водневих зв'язків між N–H та іоном хлору CuCl₂. Отже відбувається вбудовування активних сполук у структуру полімеру, що унеможлиблює дифузію MeHM на поверхню матеріалу з подальшим їх видаленням і пролонгує захисні функції покриття.

Встановлено, що введення у структуру полімеру дихлоридів перехідних металів дає можливість спрямованого отримання поліуретанових композицій з комплексом заданих властивостей необмеженого терміну дії, а саме: стійкість до дії пліснявих грибів (фунгіцидні властивості), що забезпечує наявність іонів Zn, Cu і фотостабільність за рахунок іона Ni.

На основі розробленої базової моделі створені різні варіанти водо-, масло-, бензо-, світло-, біо- і хімічно стійких поліуретанових композицій, склад яких визначатиметься призначенням або умовами використання.

REFERENCES

1. *Lebedev E.V., Savelyev Yu.V.* Polimemery, scho protydyut atatsi mikroorganizmiv. Visnyk NAN Ukrainy, 2008, no. 10: 16–22.
2. *Lebedev E.V., Savelyev Yu.V., Kolyada V.M.* Funktsionalni polimery ta kompozytsiini materialy na ikh osnovi dlya budivnytstva. Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tehnika. 2011, **42**: 76–80.
3. *D.H. Saunders, K.K. Frish.* Khimiya poliuretanov. Moskva: Khimiya, 1968: 470.
4. Patent no. 84253 Ukraina. MPK C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 L 75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozitsii. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 10.10.2013, Byul. no. 19.
5. Patent no. 85112 Ukraina. MPK C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 L 75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozitsii. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 11.11.2013, Byul. no. 21.
6. Patent no. 80830 Ukraina. MPK C 08 L 75/00. Poliuretanova kompozitsiya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 10.06.2013, Byul. no. 11.
7. Patent no. 85111 Ukraina. MPK C 08 L 75/04, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Poliuretanova kompozitsiya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 11.11.2013, Byul. no. 21.
8. Patent no. 105706 Ukrain. MPK C 08 L 75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08 Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozitsii. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 10.06.2014, Byul. No. 11.
9. Patent no. 90677 Ukraina. MPK C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 K 5/500, C 08 L 75/00, C 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozitsii dlya zakhisnoho pokryttya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 10.06.2014, Byul. no. 11.
10. Patent no. 90678 Ukraina. MPK C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 K 5/500, C 08 L 75/00, C 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozitsii dlya zahysnoho pokryttya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Institut khimii vysokomolekulyarnykh spoluk NAN Ukrainy. Opubl. 10.06.2014, Byul. no. 11.
11. GOST 14760-69. Klei. Metod opredeleniya prochnosti pri otryve. Izd-vo standartov, 1969: 7.
12. GOST 14236-81. Plenki polimernye. Metody ispytaniya na rastyazhenie. Izd-vo standartov. 1961: 6.
13. Metody eksperimentalnoi mikologii. Spravochnik. K.: Nauk. dumka, 1989: 540.
14. GOST 9.049-91. ESZKS. Materialy polimernye i ih komponenty. Metody laboratornykh ispytaniy na stoikost k vozdeistviyu plesnevyyh gribov.
15. GOST 9.053- 75. ESZKS. Materialy nemetallicheskie i izdeliya I ih primenenie. Metod ispytaniya na mikrobiologicheskuyu stoikost v prirodnykh usloviyakh v atmosfere.
16. GOST 12020- 72. Plastmassy. Metody opredeleniya stoikosti k deistviyu khimicheskikh sred. M.: Izd-vo standartov. 1972: 13.

Recieved 06.10.2020

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYURETHANE COMPOSITIONS MODIFIED WITH METAL-CONTAINING COMPOUNDS

L.A. Markovska,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

N.Y. Parkhomenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

A.V. Rudenko,

SI "Institute of Urology" NAMS of Ukraine, 9A, V.A Vynnychenko str., Kyiv, 04053, Ukraine

O.A. Savelyeva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.M. Ostapyuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Yu. V. Saveliev,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

New cross-linked and linear polyurethane compositions with different content of various reactive metal[Ni,Zn,Cu] inorganic modifiers (MIM) were synthesized. The results of IR spectroscopy confirm the reaction and structural reorganization in the system under the influence of MIM. Thus, in the region of stretching vibrations of NH groups of the urethane fragment, a shoulder increase was noted in the region of weakly bound stretching vibrations of NH groups at 3456 cm^{-1} and a new band at 4314 cm^{-1} appears, which indicates the presence of hydrogen bonds with the chlorine ion CuCl_2 . The presence of MIM in polyurethane leads to a shift of valence vibration of urethane group band $\nu\text{C}=\text{O}$ to the region of 1723 cm^{-1} and the appearance of an intensive shoulder 1711 cm^{-1} , which indicates the formation of a coordination bond $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Cu}[\text{Cl}_2]$. The appearance in the IR spectrum of the polymer with MENM content of three new bands with maximums (530 , 558 and 637) cm^{-1} indicates the formation of a coordination bond $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$. It was shown that the presence of transition metals dichlorides in the polymer structure provides opportunities for target production of polyurethane compositions with a set of specified properties, namely: fungicide properties, which were provided by the presence of Zn- and Cu-chlorides, photostability which was provided by the presence of Ni-chloride. In this case, the incorporation of active compounds into the structure of the polymer excludes the diffusion of MIM on the surface of the material with subsequent removal and thus prolongs the protective functions of the coating - resistance to biocorrosion, UV radiation, chemical agents, heat resistance while maintaining high adhesion / cohesion.

Keywords: polyurethane compositions, cross-linked, linear, inorganic modifiers, coatings, adhesion, stability, environment.