



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.111>
УДК 678.644:549.6

Л.А. МАРКОВСЬКА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: lmarkovskaya@ukr.net
ORCID: 0000-0003-3427-9786

Н.Й. ПАРХОМЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0001-7481-9113

О.О. САВЕЛЬЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-3167-8493

Л.П. РОБОТА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: l49robota@gmail.com
ORCID: 0000-0001-5463-4816

Ю.В. САВЕЛЬЄВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: yuri2savelyev@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3356-9087

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНІВ ЛІНІЙНОЇ/СІТЧАСТОЇ СТРУКТУРИ, МОДИФІКОВАНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ

Створено ПКМ, які характеризуються високими показниками адгезії/когезії, та ПКМ із вмістом MeOM, що приводить до покращення адгезійних/когезійних та експлуатаційних властивостей. Показники водонепроникності бетонних зразків, захищених ПКМ, перевищують цей показник бетону вихід у 3,75 раза. ПКМ вихідні та модифіковані MeOM стійкі до дії морської води та сольового туману, а також до дії спеціальних реагентів за низьких температур – морозостійкість такого бетону після 50 циклів заморожування – розморожування становить 1,0 – 1,1, тобто, бетон, покритий ПКМ, набуває морозостійкості, бетонні кубики із захисним покриттям не мають пошкоджень, не виявлено змін поверхонь зразків і покриття, а не захищені бетонні кубики зруйнувалися. За результатами ІЧ-спектрального дослідження встановлено утворення амідної групи –CONH– у результаті приєднання водню СН-групи подвійного зв'язку молекули MeOM до азоту NCO-групи ТДІ, зміна профілю смуг валентних і деформаційних коливань СН-зв'язків різних груп свідчить про реакції за участю С–Н зв'язків та можливості утворення комплексних сполук, що впливають на структуру полімеру, тобто, відбувається фіксування активних сполук у макроланцюзі полімеру, що унеможливує їх дифузію на поверхню матеріалу з подальшим їх видаленням і пролонгує захисні функції покриття, яке має високі показники адгезійної/когезійної міцності, термостійкості, експлуатаційних властивостей, стійке до дії УФ-опромінення, біокорозії та хімічних агентів.

Ключові слова: композиційний матеріал, органо-неорганічні модифікатори, стабільність, адгезія/когезія, експлуатаційні властивості.

Цитування: Марковська Л.А., Пархоменко Н.Й., Савельєва О.О., Робота Л.П., Савельєв Ю.В. Властивості полімерних композиційних матеріалів на основі поліуретанів лінійної/сітчастої структури, модифікованих органо-неорганічними модифікаторами. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 2. С. 111—120. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.111>

Вступ

Створення принципово нових технологій захисту від корозії різного типу поверхонь, що експлуатуються за умов навантаження агресивних факторів техногенного (водні, лужні, слабокислі, сольові, органічні середовища) та природного походження (атмосферні фактори, біодеструктори) уможливило використанням полімерних композицій із заданими властивостями [1]. Отримання таких поліуретанових матеріалів зі спеціальними властивостями забезпечується застосуванням зокрема органо-неорганічних модифікаторів, здатних до хімічної або фізичної взаємодії з фрагментами макромолекули. Шляхом введення в структуру макроланцюга реакційноздатних органо-неорганічних модифікаторів отримують поліуретани різної структури, що набувають заданих властивостей: високих показників адгезії/когезії, стійкості до біокорозії, УФ- та ГЧ-опромінення, хімічних агентів (розчинів лугів, кислот, органічних розчинників і рідин) [2 – 8].

Метою цієї роботи є створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на основі поліуретанів сітчастої/лінійної структури із застосуванням органо-неорганічних модифікаторів для антикорозійного захисту поверхонь різного типу від руйнування під дією (а)біотичних і техногенних деструкуючих чинників, які матимуть високі показники адгезії/когезії, експлуатаційних параметрів.

Експериментальна частина

Вихідний лінійний поліуретан синтезували взаємодією 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з поліоксипропіленгліколем (Л-1000) за мольного співвідношення компонентів ТДІ:Л-1000=2:1 в етилацетаті (ЕА); вихідний сітчастий поліуретан синтезували взаємодією ТДІ з триметилпропаном (ТМП) за мольного співвідношення компонентів ТДІ:ТМП=3:1 з подовженням ланцюга Л-1000 в ЕА; суміші лінійного (ЛПУ) і сітчастого (СПУ) поліуретанів за масового співвідношення ЛПУ:СПУ=(30–50):(70–50) отримували механічним змішуванням; поліуретанові композиції із вмістом металоорганічних модифікаторів (МеОМ) отримували за аналогічною методикою, за винятком того, що спочатку синтезували

прекурсор ТДІ/МеОМ за надлишку діізоціанату.

Як реакційноздатні металоорганічні модифікатори (МеОМ) застосовували біс-(2,4-пентадіонат)-Ni або -Cu, або -Zn за їх вмісту 0,32 – 0,34 % відповідно.

Отже, синтезовано лінійний (ЛПУ) та сітчастий (СПУ) поліуретани, полімерний композиційний матеріал (ПКМ) на їх основі (СПУ₇₀/ЛПУ₃₀; СПУ₆₀/ЛПУ₄₀; СПУ₅₀/ЛПУ₅₀) і ПКМ із вмістом металоорганічних модифікаторів (СПУ₇₀/ЛПУ₃₀/NiOM; СПУ₆₀/ЛПУ₄₀/CuOM); СПУ₅₀/ЛПУ₅₀/ZnOM).

Методи дослідження

Фізико-механічні властивості, а саме адгезійну міцність визначали на розривній машині FU-1000 (VEB MWK "Fritz Heckert", Germany) за межею міцності при нормальному відриві (P) згідно з [9], когезійні властивості – за межею міцності при розтязі (σ) та відносним видовженням (ϵ) визначали згідно з [10]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами більше 5 паралельних випробувань. Дослідження адгезійних властивостей проводили на гостованих сталевих зразках циліндричної форми діаметром 50 мм. Краплю поліуретанової композиції поміщали між двома сталевими зразками, пришліфовували їх і залишали у вертикальному положенні на 30 дб. Зразки плівок ПКМ вихідних і з вмістом МеОМ для визначення когезійних властивостей отримували таким чином: зразок розчину ПКМ виливали на поліетиленову форму, висушували протягом 24 год. у сушильній шафі за температури 40 °С, потім 5 год. дегазували під вакуумом за температури 30 °С та витримували протягом 24 – 48 год. за кімнатної температури.

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

Вологопоглинання і паропроникність визначали згідно з [11].

Термостійкість зразків плівок ПК визначали методом термогравиметрії (Дериватограф

Q-1000, MOM Угорщина). За температуру початку деструкції брали температуру втрати 5 мас. % ваги.

Випробовування поліуретанових композицій 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.

Звичайними методами експериментальної мікології проведено встановлення природної контамінації на зразках ПКМ і відношення мікодеструкторів (пліснявих грибів) до вологості повітря та вологості субстрату [12], а також дослідження дії мікодеструкторів до ПКМ, згідно з [13, 14]. Дослідження проводили таким чином: зразки поліуретанової композиції у вигляді плівок і дисків із плівок витримували у вологій камері (до 87 % відн., $T = 27$ °С) та розміщували на живильне середовище «Сабуро» без додаткового інфікування і з інфікуванням. Фунгіцидність оцінювали за наявністю росту грибів на зразках (бал), грибовітійкість – за збереженням основних фізико-механічних властивостей зразків після біотестів.

Стійкість до дії води, бензину та хімічних середовищ визначали згідно з [15].

Методами ІЧ-спектроскопії (FT-IR-Spectrometer «Tensor-37») (на пропускання та відбиття (БППВВ)) проведено дослідження структури поліуретанової композиції (ПК) із вмістом металоорганічного модифікатора (MeOM).

Водонепроникність ПКМ визначали згідно з [16] за мокрою плямою. Водонепроникність бетону – це здатність штучного каменя не пропускати вологу за певного тиску. Позначається за допомогою символу W і парних цифр у діапазоні від 2 до 20, які показують тиск у МПа, за якого фрагменти бетону висотою 0,15 м і діаметром 0,15 м витримують тиск води і не пропускають її через себе.

Для визначення стійкості ПКМ вихідного і модифікованого MeOM до дії морської води металеві пластини (сталь-3) і бетонні кубики покривали із усіх боків ПКМ/СПУ, ПКМ/СПУ/NiOM (із вмістом органо-неорганічного модифікатора), витримували до повної полімеризації (30 діб) і занурювали в ємності з морською водою. Через певні проміжки часу (3–5 діб) досліджували стан зразків і знову занурювали в ємність з морською водою. Зразки витримували в ємності з морською водою протягом 60 діб.

Стійкість ПКМ вихідного і модифікованого MeOM до дії сольового туману визначали за аналогічною методикою визначення стійкості до дії морської води.

Стійкість ПКМ вихідного і модифікованого MeOM до дії спеціальних реагентів за низьких температур визначали згідно з [17].

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження фізико-механічних властивостей ПКМ на основі суміші поліуретанів лінійної/сітчастої структури, подані в

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості зразків ПКМ

ПКМ	Фізико-механічні властивості					Термостійкість, °С
	Паропрон Пі, мг/см ² год.	Вологопоглинання, %	Адгез. міцн. σ , МПа	Когезійна міцність		
				σ , МПа	ϵ , %	
ЛПУ	0,90	1,60	17,0	20,0	400	180
СПУ	0,80	1,20	30,0	39,0	80	230
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀	0,70	1,20	36,5	43,6	200	230
СПУ ₆₀ /ЛПУ ₄₀	0,60	1,30	35,8	43,0	210	220
СПУ ₅₀ /ЛПУ ₅₀	0,60	1,30	29,0	40,0	220	220
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀ /NiOM	0,55	1,25	37,0	43,9	180	250
СПУ ₆₀ /ЛПУ ₄₀ /CuOM	0,50	1,30	36,5	43,6	190	250
СПУ ₅₀ /ЛПУ ₅₀ /ZnOM	0,54	1,30	35,7	42,8	170	250

Таблиця 2. Вплив комплексного атмосферного фактора на ПКМ

ПКМ	Когезійна міцність			
	ПКМ вихідні		ПКМ після клімокамери	
	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀ /NiOM	43,9	180	43,9	180
СПУ ₆₀ /ЛПУ ₄₀ /CuOM	43,6	190	35,8	150
СПУ ₅₀ /ЛПУ ₅₀ /ZnOM	42,8	170	34,7	140
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀	38,9	200	32,6	160
СПУ	39,0	80	30,0	40
ЛПУ	20,0	400	11,0	200

табл. 1, показали, що ці ПКМ характеризуються високими значеннями адгезії/когезії (29,0–36,5)/(40,0–43,6) МПа відповідно і високою еластичністю. Із таблиці видно, що сітчасті/лінійні поліуретани за різного співвідношення компонентів характеризуються високими показниками експлуатаційних властивостей і мають підвищену термостійкість (230 °C) в порівнянні з ЛПУ (180 °C).

Введення MeOM у структуру ПКМ приводить до покращення їхніх адгезійних/когезійних властивостей (35,7–37,0)/(42,8–43,9) МПа, (табл.1). Наявність у структурі ПКМ MeOM забезпечує ще більше підвищення термостійкості отриманих полімерних композиційних матеріалів і становить (250 °C) (табл. 1). Як свідчать дані, паропроникність усіх досліджуваних зразків ПКМ, що містять MeOM, погіршується. Вологопоглинання зразків ПКМ практично не змінюється. Значне погіршення паропроникності ПКМ із вмістом MeOM засвідчує високі показники їхніх фізико-механічних властивостей.

Результати дослідження впливу комплексного атмосферного фактора на ПКМ вихідних та із вмістом MeOM (табл. 2) показали, що зразки ПКМ із вмістом у своїй структурі NiOM мають підвищену стійкість до дії УФ- і ГЧ-опромінення.

Проведені дослідження фунгіцидних властивостей ПКМ вихідних та із вмістом органічних модифікаторів (табл. 3) показали, що перед початком дослідження на контрольних зразках, а також на зразках із вмістом NiOM було помічено по одній колонії мікодефекторів (пліснявих грибів) діаметром до 1–2 мм, зі спорами, з якої виділяли і ідентифікували *Penicillium cyclospium*. На зразках ПКМ із вмістом CuOM і ZnOM перед початком дослідження пліснявих грибів не було виявлено. Встановлено, що всі зразки ПКМ із вмістом CuOM, ZnOM мають фунгіцидні властивості, їхня грибовітькість становить 0 балів у вологій камері, на живильному середовищі без додаткового інфікування та з інфікуванням.

Таблиця 3. Фунгіцидні властивості ПКМ із вмістом MeOM

ПКМ	Оцінка дії мікодефекторів (грибовітькість, бал)			
	На вих. зразках	У вологій камері	На живил. середовищі без інфік.	На живил. середовищі з інфікуванням
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀ /NiOM	1	1	1	1
СПУ ₆₀ /ЛПУ ₄₀ /CuOM	0	0	0	0
СПУ ₅₀ /ЛПУ ₅₀ /ZnOM	0	0	0	0
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀	1	1	1	2
СПУ	1	1	1	2
ЛПУ	1	1	1	2

Таблиця 4. Фізико-механічні властивості ПКМ із вмістом MeOM до та після дії мікодеструкторів (пліснявих грибів)

ПКМ	Фізико-механічні властивості			
	Когезійна міцність вихідних зразків ПКМ		Когезійна міцність зразків ПКМ після дії мікодеструкторів.	
	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀ /NiOM	43,9	180	40,9	170
СПУ ₆₀ /ЛПУ ₄₀ /CuOM	43,6	190	43,6	190
СПУ ₅₀ /ЛПУ ₅₀ /ZnOM	42,8	170	42,8	170
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀	38,9	200	33,4	150
СПУ	39,0	80	29,0	10
ЛПУ	20,0	400	10,0	190

На зразках без вмісту MeOM відмічено збільшення колонії. На зразках ПКМ, у структурі яких є NiOM, не помічено збільшення колонії, хоча життєздатність грибів зберігалась до кінця досліду, тобто, такі ПКМ фунгістатичні (табл. 3).

Дані стійкості до дії мікодеструкторів ПКМ із вмістом MeOM подано в табл. 4.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків ПКМ вихідних та із вмістом Cu-, Ni- і Z- орґано/неорґанічних модифікаторів до та після дії мікодеструкторів показали, що ПКМ із вмістом CuOM і ZnOM стійкі до дії мікодеструкторів, а ПКМ із вмістом NiOM набувають фунгістатичних властивостей, тобто, всі зразки ПКМ із вмістом MeOM після дії мікодеструкторів мають такі ж високі показники фізико-механічних властивостей, як і вихідні зразки ПКМ.

Результати дослідження стійкості до дії хімічних середовищ ПКМ вихідних і з вмістом металоорґанічних модифікаторів наведено в табл. 5.

Дослідження стійкості до дії води ПКМ вихідних і з вмістом MeOM показало, що приріст ваги за витримування протягом 90 діб становить від 0,2 до 0,5 мас. %. Ці ПКМ як вихідні, так і з вмістом металоорґанічних модифікаторів, стійкі до дії автомобільної олії, авіабензину, дизельного палива та розчинників. Максимальний приріст ваги за 90 діб становить від 0,10 до 5,05 мас. %. Дослідження хімічної стійкості до дії 20 %-вого водного розчину сірчаної кислоти показало, що за витримування протягом 90 діб приріст ваги ПКМ становить 0,77 мас. %, а приріст ваги ПКМ із вмістом Ni-, Cu- і Zn-орґанічних модифікаторів становить 0,43; 0,20 і 0,30 мас. % відповідно, тобто, такі ПКМ стійкі до дії розбавленої сірчаної кислоти. За витримування у 20 %-вому водному розчині гідроксиду калію протягом 90 діб приріст ваги для ПКМ вихідного і з вмістом Ni-, Cu- і Zn-орґанічних модифікаторів становить 0,20–0,44 мас. % відповідно, що свідчить про стійкість ПКМ вихідних і модифікованих металоорґанічними модифікаторами до дії 20 %-вого водного розчину гідроксиду калію.

Таблиця 5. Стійкість ПКМ вихідних і з вмістом MeOM до дії хімічних агентів

ПКМ	Приріст ваги ПКМ за витримування в хімічних агентах протягом 90 діб, мас. %							
	вода	авт. олія	бензин	диз. паливо	ЕА	бензол	20% розчин	
							H ₂ SO ₄	KaOH
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀ /NiOM	0,4	0,46	-0,10	3,00	4,0	4,0	0,43	0,44
СПУ ₆₀ /ЛПУ ₄₀ /CuOM	0,5	1,10	0,70	3,00	4,0	4,0	0,20	0,20
СПУ ₅₀ /ЛПУ ₅₀ /ZnOM	0,4	0,70	0,50	3,00	4,0	4,1	0,30	0,21
СПУ ₇₀ /ЛПУ ₃₀	0,2	0,57	2,60	5,05	-7,0	1,1	0,77	0,20

Таблиця 6. Приблизна відповідність марки бетону за водонепроникністю

Марка матеріалу	M100	M150	M200	M250	M300	M350	M400
Клас водонепроникності	W2	W2	W2	W4	W4	W6	W8

Таблиця 7. Визначення водонепроникності отриманих ПКМ

ПКМ	Клас водонепроникності						
ПУ праймер	W12						
ПУ праймер	W12						
ПУпраймер/ПКМ-3 (1 шар ПКМ-3)	W13						
ПУпраймер/ПКМ-3 (1 шар ПКМ-3)	W14						
ПУпраймер/ПКМ-3 (2шари ПКМ-3)	W15						
ПУпраймер/ПКМ-3 (2шари ПКМ-3)	W15						
Бетон <small>вих.</small> C25/30МПа(марка)	W4						

Досліджували також експлуатаційні властивості ПКМ.

Водонепроникність кожного зразка оцінювали за максимального тиску води, за якого ще не спостерігали просочення її через зразок, а серії зразків оцінювали за максимального тиску води, за якого на чотирьох із шести зразків не спостерігали просочення води.

Було виготовлено 6 зразків бетону циліндричної форми внутрішнім діаметром 150 мм і

висотою 150 мм для нанесення захисної ПКМ-3: два бетонні зразки покрили тільки праймером, два бетонні зразки покрили праймером і одним шаром ПКМ-3 і два бетонні зразки покрили праймером і двома шарами ПКМ-3. Підготовлені зразки витримували до повного отвердіння нанесеного покриття (30 діб). Підготовлені зразки встановлювали у гнізда установки для випробовування, надійно закріплювали і визначали водонепроникність за

Таблиця 8. Стійкість отриманих ПКМ до дії морської води

ПКМ	Матеріал зразка,	Вигляд і розмір зразка, см	Час витримки в морській воді, діб	A, % Зміна маси зразка	Вигляд зразків ПКМ після витримки в морській воді
ПКМ-3	Метал ст.-3	Пластина, 5×5	60	0,50	ПКМ і Пл. без пошкоджень
ПКМ-3	Метал ст.-3	Пластина, 5×5	60	0,41	ПКМ і Пл. без пошкоджень
ПКМ-3/NiOM	Метал ст.-3	Пластина, 5×5	60	0,28	ПКМ і Пл. без пошкоджень
ПКМ-3/NiOM	Метал ст.-3	Пластина, 5×5	60	0,29	ПКМ і Пл. без пошкоджень
ПКМ-3	Бетон	Куб, 2×2×2	60	0,90	ПУпокр. і Б/куб без пошкоджень
ПКМ-3	Бетон	Куб, 2×2×2	60	0,80	ПКМ і Б/куб без пошкоджень
ПКМ-3/NiOM	Бетон	Куб, 2×2×2	60	0,91	ПКМ і Б/куб без пошкоджень
ПКМ-3/NiOM	Бетон	Куб, 2×2×2	60	0,87	ПКМ і Б/куб без пошкоджень

мокрою плямою. Результати дослідження подані в табл. 7.

Встановлено, що бетонні зразки, захищені тільки праймером, мають водонепроникність, яка перевищує цей показник вихідного бетону С25/30 МПа в 3 рази. Показники водонепроникності бетонних зразків, захищених одним і двома шарами ПКМ-3, перевищують цей показник бетону вихідного в 3,5 і 3,75 рази відповідно.

Встановлено, що бетонні зразки, захищені ПКМ-3, мають показники водонепроникності в 3 – 4 рази вищі вихідного бетону, отже покриття значно підвищує водостійкість бетону.

Для визначення стійкості ПКМ на основі сітчастих/лінійних поліуретанів до дії морської води металеві пластини (сталь-3) і бетонні (кубики) покривали із усіх боків ПКМ-3 та ПКМ-3/NiOM, витримували до повної

полімеризації протягом 30 діб і занурювали в ємності з морською водою. Через певні проміжки часу (3–5 діб) досліджували стан зразків і знову занурювали в ємність з морською водою. Зразки витримували в ємності з морською водою протягом 60 діб. За результатами дослідження стійкості ПКМ-3 та ПКМ-3/NiOM до дії морської води (табл. 8) встановлено, що всі зразки (металеві і бетонні), покриті повністю (з усіх боків) ПКМ-3 та ПКМ-3/NiOM, після витримання в морській воді протягом 60 діб не мають пошкоджень, тобто, не виявлено змін поверхонь зразків і покриття.

Результати дослідження стійкості отриманих ПКМ до дії сольового туману подані в табл. 9. Встановлено, що всі зразки (металеві і бетонні), покриті повністю (з усіх боків) ПКМ-3 та ПКМ-3/NiOM, після витримання в атмосфері сольового туману протягом 60 діб не

Таблиця 9. Стійкість отриманих ПКМ до дії сольового туману

ПКМ	Матеріал зразка	Вигляд і розмір зразка, см	Час витримання в сольовому тумані, діб	А, % Зміна маси зразка	Вигляд зразків ПКМ після витримання в сольовому тумані
ПКМ-3	Метал ст.-3	Пластина, 5×5	60	0,03	ПКМ і Пл. без пошкоджень
ПКМ-3/NiOM	Метал ст.-3	Пластина, 5×5	60	0,10	ПКМ і Пл. без пошкоджень
ПКМ-3	Бетон	Куб, 2×2×2	60	0,90	ПУпокр. і Б/куб без пошкоджень
ПКМ-3/NiOM	Бетон	Куб, 2×2×2	60	0,98	ПКМ і Б/куб без пошкоджень

Таблиця 10. Стійкість отриманих ПКМ до дії спеціальних реагентів за низьких температур

Зразки	Вигляд і розмір зразка, см	Кількість циклів замороз.-розмороз.	Зміна маси зразка А, %	Морозостійкість бетону, P_m	Вигляд зразків ПКМ після 50 циклів замороз.-розмороз.
Бетон+ПКМ-3	Куб, 2×2×2	50	2,0	1,1	ПКМ і Б/куб без пошкоджень
Бетон+ ПКМ-3	Куб, 2×2×2	50	2,0	1,0	ПКМ і Б/куб без пошкоджень
Бетон + П К М - 3 / NiOM	Куб, 2×2×2	50	2,2	1,0	ПКМ і Б/куб без пошкоджень
Бетон + П К М - 3 / NiOM	Куб, 2×2×2	50	2,2	1,0	ПКМ і Б/куб без пошкоджень
Бетон вихідний	Куб, 2×2×2	30	-	-	Руйнування зразка

мають пошкоджень, тобто, не виявлено змін поверхонь зразків і покриття.

Дані стійкості отриманих ПКМ до дії спеціальних реагентів за низьких температур наведені в (табл. 10). Бетон морозостійкий, якщо показник морозостійкості ≥ 1 [17]. Втрата маси зразків допускається не більше 2 мас. %. Марку бетону за морозостійкістю визначають за рівнянням: $P_m = R_m / R$, де: P_m – показник морозостійкості суднобудівного бетону; R_m – межа міцності при стисканні зразків після заморожування, МПа; R – межа міцності при стисканні контрольних (вихідних) зразків, МПа.

Бетонні куби без захисного покриття через 30 циклів заморожування–розморожування зруйнувалися. Показник морозостійкості бетону після 50 циклів заморожування–розморожування становить 1,0–1,1, тобто, бетон, покритий як ПКМ/3 вихідним, так і ПКМ-4/NiOM, стає морозостійким.

Дослідження стійкості ПКМ вихідних та модифікованих металоорганічним модифікатором NiOM до дії спеціальних реагентів за низьких температур (табл. 10) показали, що бетонні зразки (куби), покриті повністю (з усіх боків) ПКМ-3 і ПКМ-3/NiOM після 50 циклів заморожування–розморожування не пошкоджені, тобто, не виявлено змін поверхні зразків і поверхні покриття. А використання полімерних композиційних матеріалів на основі ПКМ-3 вихідних і модифікованих металоорганічними модифікаторами для захисту бетону дає змогу практично виключити можливість руйнування захищених поліуретановим покриттям поверхонь і забезпечує тривалість їх експлуатації.

Характер взаємодії металоорганічного модифікатора з фрагментами макроланцюга поліуретанів, що є визначальним з погляду збереження наданих властивостей полімерному матеріалу, був досліджений методом ІЧ-спектроскопії (на пропускання та відбиття (БППВВ)). Для визначення взаємодії металоорганічного модифікатора (NiOM) з толуїлендіізоціанатом (ТДІ) синтезували прекурсор ТДІ/NiOM за надлишку діізоціанату, температури 70 °С та інтенсивного перемішування протягом 50 хв., додавали подовжувач ланцюга етиловий спирт (C_2H_5OH) за співвідношення реакційноздатних груп $NCO:OH=1:1$ за температури 55–60 °С та інтенсивного перемішування

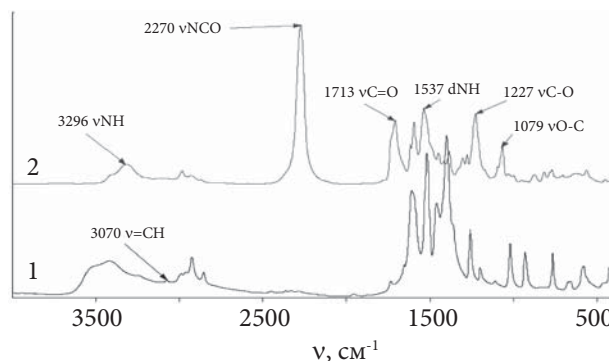


Рисунок. ІЧ-спектри: 1 – NiOM, 2 – ОУ/ NiOM

протягом 30 хв. і реєстрували ІЧ-спектри олігоуретану із вмістом MeOM, (ОУ/ NiOM) і NiOM (рисунок).

В ІЧ-спектрі NiOM (рисунок, крива 1) спостерігається смуга з максимумом 3070 cm^{-1} валентних коливань СН-груп подвійного зв'язку, яка в результаті реакції з ТДІ (рисунок, крива 2) зникає. В спектрі ОУ/NiOM з'являється нова смуга 3296 cm^{-1} валентних коливань NH-груп. Взаємодія модифікатора NiOM з ТДІ, очевидно, відбувається з утворенням амідної групи $-CONH-$ у результаті приєднання водню СН-групи до азоту NCO-групи ТДІ. В процесі реакції також відбувається зміна профілю смуг (інтенсивності й положення) валентних (2700–3000 cm^{-1}) і деформаційних коливань (1300–1500 cm^{-1}) С–Н-зв'язків різних груп, що свідчить про реакції за участю С–Н-зв'язків, а також можливості утворення комплексних сполук, що впливають на структуру полімеру.

Отже, в результаті взаємодії ТДІ з MeOM відбувається утворення амідних ($-NHCO-$) і уретанових ($-NHCOO-$)-груп, що характеризується появою інтенсивної смуги амід І (валентних коливань $C=O$ амідних, уретанових груп) з максимумом 1713 cm^{-1} і смуги амід ІІ (деформаційних коливань NH-груп) з максимумом 1537 cm^{-1} , валентних коливань С–О-зв'язків естерних груп 1227 cm^{-1} та О–С-зв'язків етерних груп 1079 cm^{-1} .

Встановлено, що утворення амідної групи $-CONH-$ у результаті приєднання водню СН-групи подвійного зв'язку молекули NiOM до азоту NCO-групи ТДІ, зміна профілю смуг валентних і деформаційних коливань СН-зв'язків різних груп свідчить про реакції за участю С–Н-зв'язків і можливості утворення

комплексних сполук, що впливають на структуру полімеру.

Тобто, відбувається фіксування активних сполук у макроланцюзі полімеру, що унеможливає їх дифузію на поверхню матеріалу з подальшим їх видаленням і пролонгує захисні функції покриття, яке має високі показники адгезійної/когезійної міцності, термостійкості, експлуатаційних властивостей, стійке до дії УФ-опромінення, біокорозії та хімічних агентів.

Висновки

1. Створено полімерні композиційні матеріали (ПКМ), які характеризуються високими показниками адгезії/когезії (29,0–36,5)/(40,0–43,6) МПа, і ПКМ із вмістом 0,32–0,34 мас. % NiOM, CuOM чи ZnOM, що приводить до підвищення адгезійних/когезійних показників (35,7–37,0)/(42,8–43,9) МПа та термостійкості, яка для ПКМ/MeOM становить 250 °С.

2. Природа MeOM визначає характер функціональності ПКМ – зразки ПКМ/NiOM стійкі до дії УФ- і ГЧ-опромінення, ПКМ/CuOM/ZnOM мають фунгіцидні властивості щодо найбільш активних біодеструкторів та їхня

грибостійкість оцінюється найвищим балом – 0, ПКМ як вихідні, так і з вмістом MeOM, стійкі до дії хімічних агентів, підвищеної температури та вологості.

3. Створені ПКМ мають високі показники експлуатаційних властивостей: показники водонепроникності бетонних зразків, захищених ПКМ, перевищують цей показник бетону вихідного у 3,75 раза; ПКМ вихідні та модифіковані MeOM стійкі до дії морської води та сольового туману, до дії спеціальних реагентів за низьких температур – морозостійкість такого бетону після 50 циклів заморожування–розморожування становить 1,0–1,1, тобто, бетон, покритий ПКМ, набуває морозостійкості, бетонні кубики із захисним покриттям не мають пошкоджень, не виявлено змін поверхонь зразків і покриття, а не захищені бетонні кубики зруйнувалися.

4. За результатами ГЧ-спектрального дослідження встановлено, що в полімерній системі відбувається фіксування MeOM у макроланцюзі полімеру шляхом утворення амідних та уретанових зв'язків, що унеможливає їх дифузію на поверхню матеріалу з подальшим їх видаленням і завдяки цьому пролонгує захисні функції покриття.

REFERENCES

1. Lebedev E.V., Savelyev Yu.V. Polimemery, scho protydiyut atatsi mikroorganizmiv. Visnyk NAN Ukrainy, 2008, no. 10: 16–22.
2. Pat. 84253 Ukraina. МПК С 08 J 3/00, С 08 J 3/20, С 08 L 75/00, С 08 L 75/06, С 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozitsii. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 10.10.2013, Byul. no. 19.
3. Pat. 85112 Ukraina. МПК С 08 J 3/00, С 08 J 3/20, С 08 L 75/00, С 08 L 75/06, С 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozhytsii. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 11.11.2013, Byul. no. 21.
4. Pat. 80830 Ukraina. МПК С 08 L 75/00. Poliuretanova kompozhytsiya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 10.06.2013, Byul. no. 11.
5. Pat. 85111 Ukraina. МПК С 08 L 75/04, С 08 L 75/06, С 08 L 75/08. Poliuretanova kompozhytsiya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 11.11.2013, Byul. no. 21.
6. Pat 105706 Ukrain. МПК С 08 L 75/00. С 08 L 75/06, С 08 L 75/08 Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozhytsii. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 10.06.2014, Byul. no. 11.
7. Pat. 90677 Ukraina. МПК С 08 J 3/00, С 08 J 3/20, С 08 K 5/500, С 08 L 75/00, С 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozhytsii dlya zakhisnoho pokryttya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 10.06.2014, Byul. no. 11.
8. Pat. 90678 Ukraina. МПК С 08 J 3/00, С 08 J 3/20, С 08 K 5/500, С 08 L 75/00, С 08 L 75/08. Sposib oderzhannya poliuretanovoi kompozhytsii dlya zahysnoho pokryttya. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Opubl. 10.06.2014, Byul. no. 11.
9. GOST 14760-69. Klei. Metod opredeleniya prochnosti pri otryve. Izd-vo standartov, 1969: 7.
10. GOST 14236-81. Plenki polimernye. Metody ispytaniya na rastyazhenie. Izd-vo standartov. 1961: 6.
11. GOST 22900-78. Koja iskusstvennaya i plenochnie materiali. Metodi ohpredeleniya paropronicaemosti i

- vlagopoglocheniya. M.: Izd-vo standartov, 1978: 8.
12. Metody eksperimentalnoi mikologii. Spravochnik. K.: Nauk. dumka, 1989: 540.
13. 14 GOST 9.049-91. ESZKS. Materialy polimernye i ih komponenty. Metody laboratornyh ispytaniy na stoikost k vozdeistviyu plesnevnyh gribov.
14. GOST 9.053- 75. ESZKS. Materialy nemetallicheskie i izdeliya I ih primenenie. Metod ispytaniya na mikrobiologicheskuyu stoikost v prirodnykh usloviyakh v atmosfere.
15. GOST 12020– 72. Plastmassy. Metody opredeleniya stoikosti k deistviyu khimicheskikh sred. – M.: Izd-vo standartov, 1972: 13.
16. GOST 12730.5-84 Betoni. Metodi 0predeleniya vodonepronicyemosti. M.: Izd-vo standartov, 1984: 6.
17. OST 5.9266- 76. Betoni. Ispytaniye betonf na morozostoikosty. M.: Izd-vo standartov, 1976: 6.

Received 16.02.2022

L.A. Markovska,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: lmarkovskaya@ukr.net

N.Y. Parkhomenko,

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

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
L.P. Robota,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: l49robota@gmail.com

Yu. V. Saveliev,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: yuri2savelyev@gmail.com

PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON LINEAR/NETWORK POLYURETHANES MODIFIED WITH ORGANO-INORGANIC MODIFIERS

Created PKM, which are characterized by high adhesion/cohesion characteristics (29.0-36.5)/(40.0-43.6) MPa, and PKM with a content of MeOM: NiOM-0,32%; CuOM-0,33%; ZnOM-0,34%, which leads to an increase in adhesion/cohesion properties, namely: (35,7–37,0) / (42,8–43,9) MPa and have high performance properties: indicators of water resistance of concrete samples protected by PKM, exceed this indicator of concrete_{initial} up to 3,75 times; initial PKM and modified with MeOM are resistant to sea water and salt fog, as well as to action of special reagents at low temperatures - frost resistance of such concrete after 50 freeze-thaw cycles is 1,0–1,1, ie, concrete coated with PKM becomes frost resistant; concrete cubes with a protective coating have no damage, no changes in the surface of the samples and the surface of the coating, however, not protected concrete cubes collapsed.

According to the IR data, the formation of the amide group -CONH- as a result of the addition of hydrogen of the CH group of the double bond of the MeOM molecule to the nitrogen of the NCO group of TDI was established; the change in the profile of valence and deformation bands oscillations of CH bonds of different groups indicates reactions involving CH bonds and the possibility of complex compounds formation that affect the structure of the polymer, that is to say, the active compounds are fixed in the polymer macrochain, which prevents their diffusion on the material surface and their subsequent removal and prolongs the protective functions of the coating, which has high adhesion/cohesion strength, resistance to UV radiation, biocorrosion, and chemical agents, enhances heat resistance and provides high performance.

Keywords: composite material, organoinorganic modifiers, stability, adhesion/cohesion, performance properties.