



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.259>

UDC: 678.644:549.6

LIUDMYLA MARKOVSKA* (ORCID:0000-0003-3427-9786), NATALIA PARKHOMENKO (ORCID:0000-0001-7481-9113), OLGA SAVELYEVA (ORCID:0000-0002-3167-8493), YURI SAVELYEV** (ORCID:0000-0003-3356-9087)

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine,

*e-mail: lmarkovskaya@ukr.net

**e-mail: yuri2savelyev@ gmail.com

EPOXY POLYURETHANES BASED ON BRANCHED POLYURETHANES CONTAINING ORGANOCOPPER COMPOUNDS AND THEIR PROPERTIES

Epoxy polyurethanes (EP) modified with branched polyurethanes containing Cu-organic compounds have been prepared, which has high physical and mechanical properties. Epoxy polyurethanes/network polyurethanes/copper acetylacetonate (EP/NPU_{70.30}/Cu(AA)₂) samples are characterized by high, and improved relative to epoxy urethanes, adhesion/cohesion properties, namely: 37.0/42.8 MPa. They are resistant to natural aggressive factors: UV and IR radiation, as well as fungicidal properties, their fungal resistance is 0 points. It has been found that all synthesized polymers, both of the original branched polyurethanes and epoxy polyurethanes, and branched polyurethanes and epoxy polyurethanes modified with a Cu-organic compound, are resistant to water, gasoline and organic solvents. The prolonged nature of the protective properties of polymers is ensured by the reliable fixation of Cu(AA)₂ in their composition, which is confirmed by the data of IR spectroscopic studies. It was found that in the process of interaction of Cu(AA)₂ with toluene diisocyanate (TDI), the formation of the amide group -CONH- occurs as a result of the addition of the γ -hydrogen of the CH group of Cu(AA)₂ to the nitrogen of the NCO group of TDI (appearance of the stretching vibration at 3296 cm⁻¹). A change in the profile of bands (intensity and position) of stretching and deformation vibrations of C-H bonds of other groups of the Cu-organic compound (1451–1304 cm⁻¹) and in the region of bending vibrations of the Cu-O bond (500–750 cm⁻¹) was noted. This indicates their participation in intermolecular interactions with fragments of the PU macrochain, thus contributing to the fixation of active substances in the polymer structure and, in turn, making it impossible for them to diffuse to the surface of the material with their subsequent removal, which prolongs the protective functions of the coatings.

Keywords: epoxy polyurethanes, branched polyurethanes, organometallic modifiers, stability, adhesion/cohesion, performance properties.

УДК: 678.644:549.6

Людмила Марковська*, Наталія Пархоменко, Ольга Савельєва, Юрій Савельєв**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

*e-mail: lmarkovskaya@ukr.net

**e-mail: yuri2savelyev@ gmail.com

Цитування: Markovska Liudmyla, Parkhomenko Natalia, Savelyeva Olga, Savelyev Yuri. Epoxy polyurethanes based on branched polyurethanes containing organocopper compounds and their properties. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 4: 259—265. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.259>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

ЕПОКСИПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ РОЗГАЛУЖЕНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ЗА ВМІСТУ МІДЬОРГАНІЧНОЇ СПОЛУКИ ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

Створено поліфункціональні епоксиполіуретани, модифіковані розгалуженими поліуретанами за вмісту ацетилацетонату міді ($\text{Cu}(\text{AA})_2$), що мають високі фізико-механічні властивості. Зразки епоксиполіуретану/сітчастого поліуретану/ ацетилацетонату міді ($\text{ЕПУ/СПУ}_{70:30}/\text{Cu}(\text{AA})_2$) характеризуються поліпшеними порівняно з епоксидними адгезійними/когезійними властивостями, а саме 37,0/42,8 МПа. Вони стійкі до природних агресивних чинників – дії УФ- і ІЧ-опромінення, також мають фунгіцидні властивості, їхня грибостійкість становить 0 балів. Встановлено, що всі створені зразки розгалужених поліуретанів та епоксиполіуретанів як вихідних, так і модифікованих Cu -органічною сполукою, водо-, бензостійкі, а також стійкі до дії органічних розчинників. Пролонгований характер захисних властивостей полімерів забезпечується надійною фіксацією $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в їх складі, що підтверджують дані ІЧ-спектроскопічних досліджень. Установлено, що в процесі взаємодії $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з ТДІ утворюється амідна група $-\text{CONH}-$ внаслідок приєднання γ -водню CH -групи $\text{Cu}(\text{AA})_2$ до азоту NCO -групи ТДІ (поява смуги валентних коливань 3296 см^{-1}). Зафіксовано зміну профілю смуг (інтенсивності й положення) валентних і деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ -зв'язків інших груп Cu -органічної сполуки ($1451\text{--}1304\text{ см}^{-1}$) та в діапазоні деформаційних коливань смуги $\text{Cu}-\text{O}$ ($500\text{--}750\text{ см}^{-1}$). Це свідчить про їх участь у міжмолекулярних взаємодіях з фрагментами макроланцюга ПУ, що сприяє фіксуванню активних сполук у структурі полімеру, і своєю чергою, унеможливує дифузії на поверхню матеріалу з подальшим видаленням, отже, пролонгує захисні функції покриттів.

Ключові слова: епоксиполіуретани, розгалужені поліуретани, металоорганічні модифікатори, стабільність, адгезія/когезія, експлуатаційні властивості.

Вступ

Епоксидні полімери характеризуються високою адгезією до металів, бетону й інших матеріалів, а також механічною міцністю, проте вони недостатньо еластичні й недовговічні для використання як адгезиви та покриття [1]. Використання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) як захисних покриттів для антикорозійного захисту конструкцій об'єктів шляхом створення ПКМ із заданими властивостями гарантує надійну пролонговану експлуатацію металевих, залізобетонних конструкцій, будівель і споруд за умов динамічних абіотичних, біотичних і техногенних навантажень, практично відсутність руйнування захищених ПКМ бетонних поверхонь від змінної дії позитивних і негативних температур, і тривалість їх експлуатації [2–11]. Технологічні та фізико-механічні властивості композицій на основі епоксидних смол можна регулювати в широкому діапазоні поєднанням їх з деякими полімерами. Синтезовані нами епоксиполіуретани (ЕПУ) мають повний спектр необхідних властивостей антикорозійних покриттів тривалого використання [12].

Найперспективнішим шляхом поліпшення властивостей епоксидних полімерів з метою

запобігання крихкості виявилось введення спеціальних модифікаторів, які можуть забезпечити стійкість до дії агресивних чинників техногенного походження (водні, лужні, слабкокислі, солеві, органічні середовища). Як модифікатори застосовували розгалужені поліуретани (РПУ) на основі суміші сітчастого поліуретану (СПУ) та лінійного поліуретану (ЛПУ) за співвідношення $\text{СПУ:ЛПУ} = 70:30$ і за вмісту в їх складі металоорганічної сполуки, наприклад мідьорганічної сполуки ($\text{Cu}(\text{AA})_2$).

Тому метою цієї роботи є розроблення способу отримання епоксиполіуретанів (ЕПУ), модифікованих розгалуженими поліуретанами (РПУ) на основі суміші сітчастого поліуретану (СПУ) та лінійного поліуретану (ЛПУ), які матимуть високі показники адгезії та експлуатаційних властивостей для антикорозійного захисту поверхонь різного типу (металевих, бетонних та ін.) об'єктів від руйнування під дією а(біотичних) і техногенних деструктивних чинників.

Експериментальна частина

Епоксиполіуретанові композиції, модифіковані розгалуженим поліуретаном за вмісту мідьорганічної сполуки ($\text{Cu}(\text{AA})_2$), отримували у

такий спосіб: синтезували прекурсор – продукт взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і мідьорганічної сполуки за мольного співвідношення ТДІ:Cu(AA)₂ = 15:1 (Cu(AA)₂ додавали у вигляді 50 %-вого розчину в етилацетаті (ЕА)) – за температури 75–78 °С інтенсивно перемішуючи протягом 60 хв і охолоджуючи таким чином реакційну масу до температури 60 °С. Затим прекурсор змішували з поліетером Л-1000 за мольного співвідношення ТДІ/Cu(AA)₂:Л-1000 = 2:1 за температури 55–60 °С, інтенсивно перемішуючи протягом 30 хв і охолоджуючи таким чином до температури 20–25 °С, додавали ЕА до співвідношення (ТДІ/Cu(AA)₂:Л-1000):ЕА = 1:1 й отримували розчин ЛПУ/Cu(AA)₂ в етилацетаті за співвідношення ЛПУ/Cu(AA)₂:ЕА = 1:1. Затим додавали СПУ (продукт взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату і триметилпропану (ТДІ/ТМП) за мольного співвідношення 3:1 в етилацетаті за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП):ЕА = 7:3 за температури 50–55 °С з подовженням ланцюга (ПЛ) (Л-1000) за масового співвідношення ТДІ/ТМП:ЕА:ПЛ=100:40 за масового співвідношення ЛПУ/Cu(AA)₂:СПУ = 1:2. Затим додавали ЕА за масового співвідношення СПУ/ЛПУ/Cu(AA)₂:ЕА=1:1, гомогенізували перемішуванням і змішували з епоксидною смолою (ЕС) за масового співвідношення ЕС:СПУ/ЛПУ/Cu(AA)₂ = 100:25, гомогенізували перемішуванням за температури 26–30 °С протягом 25–30 хв, охолоджували до кімнатної температури інтенсивно перемішуючи, герметично закривали і витримували протягом 24–36 год за кімнатної температури. Отримані зразки основи ЕПУ змішували з розчинником (ЕА) за масового співвідношення ЕПУ:ЕА = 1:1 і герметично закривали. Перед використанням до розчину основи ЕПУ додавали отверджувач (ТВ) за масового співвідношення ЕС:ТВ = 100:20.

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 (Р) згідно з чинною нормативною документацією, когезійні властивості – за межею міцності при розтягуванні (σ) та відносне видовження (ε)

визначали згідно з чинною нормативною документацією. Відтворення значень показників перевіряли за результатами не менше 5 паралельних випробувань. Адгезійні властивості досліджували на гостованих сталевих зразках циліндричної форми діаметром 50 мм. Краплю епоксиполіуретанової композиції розміщували між двома сталевими зразками, пришлифовували їх і залишали у вертикальному положенні на 30 діб. Зразки плівок ЕС/СПУ вихідних і за вмісту Cu(AA)₂ для визначення когезійних властивостей отримували таким чином: зразок розчину ЕС/СПУ та ЕС/СПУ/Cu(AA)₂ виливали на поліетиленову форму, сушили 24 год у сушильній шафі за температури 40 °С, затим 5 год дегазували під вакуумом за температури 30 °С і витримували протягом 24–48 год за кімнатної температури.

Життєздатність ЕС/СПУ визначали щодоби візуально до початку желеутворення, використовуючи зразки ЕС/СПУ вихідні й отримані за вмісту Cu(AA)₂, які задля забезпечення герметичності поміщали в хімічні склянки темного кольору з притертими пробками ємністю 150 мл у кількості 120–130 мл Еп/СПУ.

Вологопоглинання і паропроникність визначали згідно з чинною нормативною документацією.

Термостійкість зразків плівок ЕС/СПУ та ЕС/СПУ/Cu(AA)₂ визначали методом термогравіметрії (дериватограф Q-1000, МОМ, Угорщина). За температуру початку деструкції брали температуру втрати 5 % ваги.

Випробування епоксиполіуретанових композицій щодо впливу комплексу атмосферних чинників (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 встановлено природну контамінацію на зразках ЕС/СПУ вихідних і за вмісту Cu(AA)₂ і реагування мікодеструкторів (пліснявих грибів) на вологість повітря й вологість субстрату [13], а також, згідно з чинною нормативною документацією, досліджено дію мікодеструкторів на ЕС/СПУ.

Дослідження виконували таким чином: зразки поліуретанової композиції у вигляді

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості ЕПУ/СПУ/Cu(AA)₂

Ч.ч	Полімерні композиції	СПУ _{70/30}	Cu(AA) ₂	Фізико-механічні властивості					Життє-здатність
		СПУ/ЛПУ	%	Адгезійна міцність	Когезійна міцність		Паропроникність	Вологопоглинання	
				σ, МПа	σ, МПа	ε, %	Π, мг/(см²·год)	%	
1	ЕС/СПУ _{70/30}	70/30	–	32,6	41,5	80	0,72	1,01	>10
2	ЕС/СПУ _{70/30} /Cu(AA) ₂	70/30	0,064	37,0	42,8	78	0,90	1,07	>10
3	ЕС	–	–	26,5	29,0	70	0,70	0,69	>10
4	СПУ	100/0	–	30,0	40,0	80	0,80	1,20	>10

плівок і дисків із плівок витримували у вологій камері (до 87 %_{відн.}, $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$) та розміщували на живильному середовищі «Сабуро» без додаткового інфікування і з інфікуванням. Фунгіцидність оцінювали за наявністю росту грибів на зразках (бал), грибостійкість – за збереженням основних фізико-механічних властивостей зразків після біотестів.

Стійкість до дії води, бензину й хімічних середовищ визначали згідно з чинною нормативною документацією.

Методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії (FT-IR-Spectrometer «Tensor-37») (на проходження та з поверхні (БППВВ)) досліджено структуру ЕПК за вмісту мідьорганічної сполуки (Cu(AA)₂). Взаємодію Cu(AA)₂ з толуїлендіізоціанатом виявляли на модельних системах. Для цього синтезували прекурсор реакцією ТДІ з металоорганічним модифікатором за мольного співвідношення ТДІ: Cu(AA)₂ = 15:1 за температури 80 °C при інтенсивному

перемішуванні протягом 60 хв, додавали блокувач ланцюга (етиловий спирт) за співвідношення реакційноздатних груп NCO:OH = 1:1 за температури 55–60 °C при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв і реєстрували ІЧ-спектри.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження фізико-механічних властивостей ЕС/СПУ/Cu(AA)₂ наведені в табл.1. Введення у структуру Еп/СПУ мідьорганічної сполуки (Cu(AA)₂) сприяло значному поліпшенню адгезійних/когезійних властивостей: ЕПУ/СПУ/Cu(AA)₂ – 37,0/42,8 МПа. Як показали дані, наведені в табл. 1, паропроникність досліджуваних зразків ЕС/СПУ за наявності Cu(AA)₂ збільшувалась. Вологопоглинання зразків ЕПУ/СПУ/Cu(AA)₂ практично не змінювалась. Отже навіть при збільшенні

Таблиця 2. Результати дослідження впливу комплексу атмосферних чинників на епоксиполіуретани, модифіковані розгалуженими поліуретанами за вмісту мідьорганічної сполуки Cu(AA)₂

Ч.ч	Полімерні композиції	Cu(AA) ₂	Фізико-механічні властивості			
			Когезійна міцність вихідних зразків		Когезійна міцність зразків після кліматокамери	
			σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
1	ЕС/СПУ _{70/30} /Cu(AA) ₂	0,066	42,8	78	40,5	75
2	ЕС/СПУ _{70/30}	–	41,5	80	35,9	75
3	СПУ/ _{70/30}	–	38,0	200	32,6	160
4	ЕС	–	29,0	70	20,1	60

Таблиця 3. Результати дослідження фунгіцидних властивостей епоксиполіуретанів ЕС/СПУ_{70/30}/Cu(AA)₂ під дією мікодеstructorів (пліснявих грибів)

Ч.ч	Полімерна композиція	Cu(AA) ₂	Оцінка дії мікодеstructorів (ріст грибів, бали)			
			До початку досліджу	У вологій камері	На живиль. середовищі без інфікування	На живиль. середовищі з інфікуванням
1	ЕС/СПУ _{70/30} Cu(AA) ₂	0,066	0	0	0	0
2	ЕС/СПУ _{70/30}	-	1	1	1	2
3	СПУ _{70/30}	-	1	1	1	2
4	ЕС	-	1	1	1	2

Таблиця 4. Результати дослідження стійкості до дії хімічних середовищ епоксиполіуретанів, модифікованих розгалуженими поліуретанами за вмісту Cu органічної сполуки

Ч. ч.	Полімерна композиція	Cu(AA) ₂	Приріст ваги зразків ЕС/СПУ _{70/30} /Cu(AA) ₂ за витримання в хімічних реагентах протягом 90 діб			
			H ₂ O дист	Авіа бензин	20% розчин H ₂ SO ₄	20% розчин КОН
1	ЕС/СПУ _{70/30} / Cu(AA) ₂	0,066	1,40	1,10	3,0	0,70
2	ЕС/СПУ _{70/30}	-	0,50	0,75	3,0	1,00
3	СПУ _{70/30}	-	0,20	2,60	0,77	0,20
4	ЕС	-	0,12	1,30	1,0	1,0

паропроникності ЕПУ/СПУ/Cu(AA)₂ мають високі показники експлуатаційних властивостей.

Результати дослідження впливу комплексу атмосферних чинників (УФ- і ІЧ-опромінення (сонячне світло), підвищеної температури 50±5 °С і вологості повітря 96 %) на епоксиполіуретани, модифіковані розгалуженими поліуретанами за вмісту мідьорганічної сполуки, наведені в табл. 2. Показано, що зразки за вмісту Cu(AA)₂ дещо втрачали міцність і змінювали колір.

Для дослідження фунгіцидних властивостей ПКМ встановлено природну контамінацію і реагування мікодеstructorів на вологість повітря й вологість субстрату, а також досліджено дію мікодеstructorів згідно з чинною нормативною документацією.

Зразки досліджуваних полімерних матеріалів у вигляді плівок і дисків із плівок витримували у вологій камері та розміщували на живильному середовищі без інфікування і з додатковим інфікуванням. Фунгіцидність і дію мікодеstructorів оцінювали за наявністю росту грибів на зразках.

Проведені дослідження фунгіцидних властивостей досліджуваних зразків (табл. 3) показали, що перед початком дослідження на всіх зразках, окрім зразка №1, було зафіксовано по одній спороносній колонії мікодеstructorів (пліснявих грибів) діаметром до 1–2 мм, з яких виокремлювали та ідентифікували *Penicilium cyclopium*. На зразку №1 ЕС/СПУ_{70/30} за вмісту

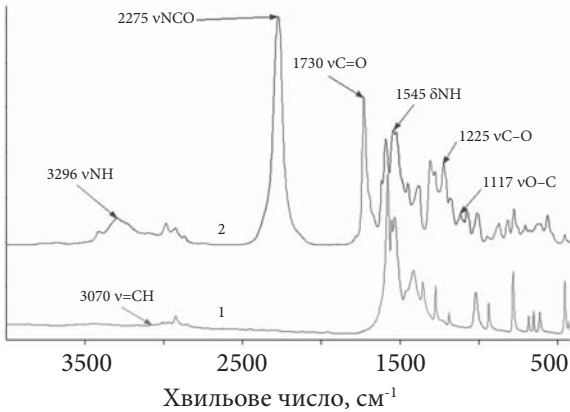


Рисунок. ІЧ-спектри Cu(AA)₂ (1) і полімеру ПУ/Cu(AA)₂ (2)

$\text{Cu}(\text{AA})_2$ перед початком дослідження пліснявих грибів не було виявлено. Отже встановлено, що цей зразок має фунгіцидні властивості, його грибостійкість становить 0 балів у вологій камері, на живильному середовищі без додаткового інфікування і з інфікуванням.

Результати дослідження стійкості до дії хімічних середовищ ЕС/ПУ, модифікованих розгалуженими поліуретанами за вмісту $\text{Cu}(\text{AA})_2$, наведено в табл. 4. Всі досліджувані зразки як вихідних розгалужених поліуретанів та епоксиполіуретанів, так і епоксиполіуретанів, модифікованих розгалуженими поліуретанами та Cu -органічною сполукою, водо- і бензостійкі, а також стійкі до дії органічних розчинників, розведених кислот і лугів.

Пролонгований характер фунгіцидної активності ПУ забезпечувався надійною фіксацією $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в його складі, що підтверджують дані ІЧ-спектроскопічних досліджень.

У спектрі $\text{Cu}(\text{AA})_2$ (рисунок) спостерігали смугу з максимумом 3070 см^{-1} валентних коливань СН при подвійному зв'язку. В результаті реакції $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з ТДІ (спектр ПУ/ $\text{Cu}(\text{AA})_2$, рисунок) смуга валентних коливань за 3070 см^{-1} зникає. З'являється нова смуга 3296 см^{-1} , яку можна віднести до валентних коливань NH-груп, що є наслідком взаємодії $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з ТДІ з утворенням амідної групи $-\text{CONH}-$ у результаті приєднання γ -водню СН-групи до азоту NCO-групи ТДІ. В діапазоні $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ валентних коливань C–H- зв'язків СН-, CH_2 - і CH_3 -груп у спектрі $\text{Cu}(\text{AA})_2$ спостерігали смугу з максимумом 2920 см^{-1} . У спектрі ПУ/ $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в цьому діапазоні з'являються смуги з максимумами 2983 і 2941 см^{-1} та слабка смуга 2869 см^{-1} валентних коливань C–H-груп, тобто в результаті взаємодії $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з ТДІ відбувається зміщення смуги валентних коливань C–H-груп із максимумом 2920 см^{-1} в бік нижчих частот.

Вихідний спектр $\text{Cu}(\text{AA})_2$ характеризується смугами деформаційних коливань C–H- зв'язків з максимумами 1458 , 1414 і 1355 см^{-1} . В результаті реакції у спектрі ПУ/ $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з'являються смуги з максимумами 1451 , 1385 , 1374 і 1304 см^{-1} , тобто відбувається перерозподіл профілю смуг.

Отже у процесі взаємодії $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з ТДІ змінюється профіль (інтенсивність і положення) смуг валентних і деформаційних коливань C–H- зв'язків інших груп Cu -органічної спо-

луки, а також у діапазоні валентних коливань смуги Cu–O ($500\text{--}800\text{ см}^{-1}$), що свідчить про їх участь у міжмолекулярних взаємодіях із фрагментами макроланцюга ПУ.

Це сприяє фіксуванню активних сполук у структурі полімеру, що унеможливорює їхню дифузію на поверхню матеріалу з подальшим видаленням і пролонгує захисні функції покриття, яке має високі показники адгезійної/когезійної міцності, стійкість до дії пліснявих грибів, тобто фунгіцидні властивості, стійкість до УФ-опромінення, до хімічних агентів і високу термостійкість при збереженні технологічних властивостей. Отже створене покриття водо-, масло-, бензо-, світло-, біо- і хімічно стійке.

Висновки

1. Створено епоксиполіуретани, модифіковані розгалуженими поліуретанами за вмісту Cu -органічної сполуки.

2. Показано, що введення у структуру ЕС/СПУ_{70:30} Cu -органічної сполуки поліпшує адгезійні/когезійні властивості щодо епоксиполіуретанів: ЕС/СПУ_{70:30}/ $\text{Cu}(\text{AA})_2$ – $37,0/42,8\text{ МПа}$.

3. Виявлено, що зразки епоксиполіуретанів, модифікованих розгалуженими поліуретанами за вмісту Cu -органічної сполуки, стійкі до дії природних агресивних чинників – УФ- та ІЧ-опромінення. Вони також мають фунгіцидні властивості, їхня грибостійкість становить 0 балів у вологій камері, на живильному середовищі без додаткового інфікування і з інфікуванням.

4. Встановлено, що всі досліджувані зразки як вихідних розгалужених поліуретанів й епоксиполіуретанів, так і розгалужених поліуретанів і епоксиполіуретанів, модифікованих Cu -органічною сполукою, водо- та бензостійкі, а також стійкі до дії органічних розчинників.

5. Показано, що у процесі взаємодії $\text{Cu}(\text{AA})_2$ з ТДІ утворюється амідна група внаслідок приєднання γ -водню СН-групи $\text{Cu}(\text{AA})_2$ до азоту NCO-групи ТДІ, що підтверджується появою смуги поглинання за 3296 см^{-1} . Також зафіксовано зміну профілю (інтенсивності і положення) смуг валентних і деформаційних коливань C–H- зв'язків інших груп Cu -органічної сполуки (1451 , 1385 , 1374 і 1304 см^{-1}) та в діапазоні валентних коливань смуги Cu–O ($500\text{--}800\text{ см}^{-1}$).

Це свідчить про їх участь у міжмолекулярних взаємодіях із фрагментами макроланцюга ПУ, що сприяє фіксуванню активних сполук у структурі полімеру і таким чином унеможливорює дифузію на поверхню матеріалу з подальшим видаленням і пролонгує захисні функції покриттів.

6. Отже створено поліфункціональні покриття, що мають високі показники адгезійної/когезійної міцності, пролонговану термостійкість і стійкість до дії пліснявих грибів, УФ-опромінення, хімічних агентів, а також високі технологічні властивості.

REFERENCES

1. *Chaojing M.* Study on preparation on properties of polyurethane modified epoxy resin. Engineering Research Express. 2024, 6: 2. <http://doi.org/10.1088/2631-8695/ad4f4f>.
2. *Lebedev E. V., Savelyev Yu. V.* Polymers on guard of people health. Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr., 2008, 10: 16–22. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/3442>.
3. Patent UA 84253. IPC C08J3/00, C08J3/20, C08L75/00, C08L75/06, C08L75/08. Process for the preparation of polyurethane composition. Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Parkhomenko N.I., Savelyeva O.O. Publ. 10.10.2013, Bul. 19.
4. Patent UA 85112. IPC C08J3/00, C08J3/20, C08L75/00, C08L75/06, C08L75/08. Process for the preparation of polyurethane composition. Yu.V. Savelyev, L.A. Markovska, N.I. Parhomenko, O.O. Savelyeva. Publ. 11.11.2013, Bul. 21.
5. Patent UA 80830. IPC C08L75/00. Polyurethane composition. Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Parkhomenko N.I., Savelyeva O.O. Publ. 10.06.2013, Bul. 11.
6. Patent UA 85111. IPC C08L75/04, C08L75/06, C08L75/08. Polyurethane composition. Yu.V. Savelyev, Markovska L.A., Parkhomenko N.I., Savelyeva O.O. Publ. 11.11.2013, Bul. 21.
7. Patent UA 105706. IPC C08L75/00, C08 L75/06, C08L75/08 Process for the preparation of polyurethane composition. Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Parkhomenko N.I., Savelyeva O.O. Publ. 10.06.2014, Bul. 11.
8. Patent UA 90677. IPC C08J3/00, C08J3/20, C08K5/500, C08L75/00, C08L75/08. Process for the preparation of polyurethane composition for protective coating. Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Parkhomenko N.I., Savelyeva O.O. Publ. 10.06.2014, Bul. 11.
9. Patent UA 90678. IPC C08J3/00, C08J3/20, C08K5/500, C08L75/00, C08L75/08. Process for the preparation of polyurethane composition for protective coating. Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Parkhomenko N.I., Savelyeva O.O. Publ. 10.06.2014, Bul. 11.
10. *Markovska L.A., Parkhomenko, N.I., Savelyeva O.O., Robota L.P., Savelyev Yu. V.* Properties of Polymer Composite Materials Based on Linear/Network Polyurethanes Modified with Organo-Inorganic Modifiers. Polimernyi Zhurnal, 2022, 2: 111–120. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.111>.
11. *Markovska L.A., Parhomenko, N.I., Rudenko A.V. Savelyeva O.O., Ostapyuk S.M., Savelyev Yu. V.* Investigation of the structure and properties of polyurethane compositions modified with metal-containing compounds. Polimernyi Zhurnal, 2020, 4: 283–291. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.283>.
12. *Markovska L.A.* Epoxyurethane adhesive compositions for special purposes. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2013, 1: 95–99. <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2013/1/Markovskaya.pdf>.
13. *Metody eksperimentalnoi mikologii. Spravochnik. K.: Nauk. dumka, 1989, 540.*

Received 29.01.2025