

УДК 678.644:549.6

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, СТОЙКИЕ К ДЕЙСТВИЮ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ю.В. САВЕЛЬБЕВ, Л.А. МАРКОВСКАЯ, Е.Р. АХРАНОВИЧ<sup>+</sup>, Н.И. ПАРХОМЕНКО, О.А. САВЕЛЬБЕВА

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, 02160, г. Киев, Украина

*Созданы ПУ композиции, которые могут выполнять функции покрытия, пропитывающего или связующего составов. ПУ композиции обладают высокими показателями адгезии, а материалы на их основе — стойкостью к действию агрессивных абиотических и техногенных факторов: химическим агентам и водостойкостью, стойкостью к биокоррозии (грибостойкостью), УФ-облучению, износостойкостью. Встраивание активных соединений, Ni- или Cu-содержащих (NiСМ/CuСМ, соответственно), в макроцепь полимера исключает диффузию последних на поверхность материала с дальнейшим их удалением и, таким образом, пролонгирует защитные функции покрытия, что является преимуществом предлагаемых полиуретанов. Использование ПУ композиций, как защитных покрытий, определяется условиями эксплуатации объектов — при преобладающих бионагрузках более эффективны покрытия CuСМ — содержащие, в условиях интенсивного солнечного облучения — покрытия с NiСМ, при эксплуатации объектов в условиях интенсивного солнечного облучения и бионагрузках необходима NiСМ+CuСМ — ПУ композиция. Исследования ПУ композиций в натуральных условиях показали стойкость всех экспериментальных образцов к воздействию внешних факторов. Истираемость бетона, покрытого ПУ композициями, более, чем в 680 раз выше стойкости к истиранию исходного бетона. Техническое и экономическое преимущество созданных материалов — сохранение эксплуатационных свойств, продление безремонтного срока эксплуатации металлических, деревянных, кирпичных и бетонных конструкций и сооружений. Образцы ПУ композиций, не содержащие реакционноспособных MeСМ таким комплексом защитных свойств не обладают. Высокий уровень стойкости ПУ композиционного материала и полная конверсия исходных реагентов по разработанной технологии обуславливают экологичность его использования.*

**Ключевые слова:** полиуретановое покрытие, полифункциональность, стойкость, защита, абиотические, биотические и техногенные факторы.

### Введение

Использование полимерных композиций с заданными свойствами позволяет создать принципиально новые технологии защиты от коррозии разного типа поверхностей и технологии ремонтно-восстановительных работ сооружений и конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия нагрузки агрессивных факторов техногенного (водные, щелочные, слабокислые, солевые, органические среды) и природного происхождения (атмосферные факторы) [1]. В данное время оценка стойкости материалов и конструкций, подвергающихся действию агрессивных факторов окружающей среды, осуществляется с точки зрения химической (абиотические и техногенные факторы) и биологической стойкости (стойкость к действию биоде-

структоров, насчитывающих более 360 видов, среди которых наиболее агрессивными являются грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*) [2].

Путем структурно-химической модификации макромолекул ПУ и, благодаря особенностям технологии получения, в их структуру могут быть введены активные соединения целевого значения [3]. Модифицирование ПУ хелатными комплексами переходных металлов (в частности, никеля/цинка) придает им способность противодействовать деструктивным процессам, происходящим по механизму гидроперекисного гомолиза (УФ- и термоокислительного) [4].

Получение полимерных материалов, стойких к биокоррозии, осуществляется введением в структуру макромолекул элементов и фрагментов, коопера-

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: elena\_akh@ukr.net

тивное действие которых приводит к биологической активности, а также выбором модификаторов, способных к химическому или физическому взаимодействию с фрагментами макроцепи.

Полиуретановые композиции, используемые для защиты поверхностей разного типа [5–7] имеют хорошие показатели адгезионной и когезионной прочности, эластичности. Однако у них недостаточно высокая стойкость к химическим агентам, отсутствует стойкость к УФ-излучению, к биокоррозии, что не обеспечивает комплексную защиту материалов и конструкций от действия агрессивных факторов окружающей среды.

Исходя из этого, целью данной работы является разработка полифункциональных ПУ композиций для защиты разного типа поверхностей от разрушения под воздействием биотических и техногенных агрессивных факторов окружающей среды.

### Экспериментальная часть

Полиуретановую композицию для защитного покрытия синтезировали взаимодействием 2,4(2,6)-толуилендиизоцианата (ТДИ) и металлсодержащего модификатора (MeCM): Ni-содержащего (NiCM), Cu-содержащего (CuCM) или смеси Ni- и Cu-содержащего (NiCM+ CuCM) при разном мольном соотношении, с удлинением цепи полиоксипропиленгликолем ММ 1000 и последующим смешением в этилацетате с сетчатым форполимером на основе ТДИ и триметилпропана (образцы 1а–4а, 5к) или линейным полиизоцианатом (ПИЦ) (образцы 6б–10б, 11к). Образцы 5к, 11к – объекты сравнения (без металлсодержащего модификатора), полученные по подобной методике.

Исследование структуры полифункциональных полиуретановых материалов с MeCM в полимерной цепи проводили методом инфракрасной спектроскопии с использованием инфракрасного спектрометра «Тензор-37» с Фурье преобразованием.

Физико-механические свойства, а именно: адгезионную прочность определяли на разрывной машине FU-1000 (VEB MWK «Fritz Heckert», Germany) по пределу прочности при нормальном отрыве (Р) согласно [8], когезионные свойства — по пределу прочности при растяжении и относительному удлинению согласно [9]. Подтверждение значений показателей проверяли по результатам более 5 параллельных испытаний. Исследование адгезионных свойств проводили на гостированных стальных образцах цилиндрической формы диаметром 50 мм. Каплю ПУ композиции помещали между двумя стальными образцами, шлифовывали их и оставляли в вертикальном положении на 30 суток. Образцы пленок ПУ композиций для защитного покрытия с содержанием MeCM для определения когезионных свойств готовили следующим образом: раствор ПУ выливали в полиэтиленовую форму, сушили 24 часа в сушильном шкафу при температуре 40 °С, затем 5 часов дегазировали под вакуумом при температуре 30 °С и выдерживали 24–48 часов при комнатной

температуре. Исследование физико-механических свойств проводили для исходных образцов ПУ композиций, образцов после действия био(мико)деструкторов (плесневых грибов) и после испытаний в климатической камере.

Исследование ПУ композиций под влиянием комплексного атмосферного фактора: УФ- и ИК-излучения (солнечный свет), повышенной температуры (50±5 °С) и влажности воздуха (96%) проводили в климатической камере в течение 120 часов.

Стойкость к биокоррозии (грибостойкость) ПУ композиций относительно действия наиболее активных биодеструкторов – плесневых грибов родов *Aspergillus*, *Penicillium* и др. оценивали по присутствию роста грибов на образцах ПУ композиций методами экспериментальной микологии согласно [10–12]. Исследования проводили следующим образом: образцы ПУ композиций в виде пленок и дисков из пленок выдерживали во влажной камере (до 87% отн.,  $t = 27$  °С) и помещали на питательную среду «Сабуро» без инфицирования и с инфицированием. Фунгицидность и действие био(мико)деструкторов оценивали по наличию роста грибов на образцах.

Жизнеспособность ПУ композиций определяли визуально методом наблюдения ежедневно до geleобразования. Использовали образцы ПУ композиций, полученные с содержанием разных MeCM, помещенных в колбы темного цвета с притертыми пробками (для обеспечения герметичности) емкостью 150 мл в количестве 120–130 мл композиции.

Термостойкость образцов пленок ПУ композиций определяли методом термогравиметрии (Дериватограф Q-1000, MOM Венгрия) по зависимости потери массы навески от температуры.

Стойкость к действию воды, масла, бензина, дизельного топлива и химических сред — растворителей, разбавленных кислот (20%-ный серной и соляной) и щелочей определяли согласно [13].

Исследования на истираемость бетона, покрытого разными модификациями полифункциональной полимерной композиции проводили согласно [14].

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование взаимодействия MeCM с толуилендиизоцианатом (ТДИ) проведено на модельных системах. Для этого синтезировали прекурсор реакцией ТДИ с металлсодержащим модификатором при мольном соотношении ТДИ:MeCM=15:1, соответственно, температуре 80 °С и интенсивном перемешивании в течение 60 минут (до изменения цвета), добавляли блокиратор цепи этиловый спирт при соотношении реакционноспособных групп NCO:ОН=1:1, температуре (55–60) °С, интенсивном перемешивании в течение 30 минут и регистрировали ИК-спектры.

В ИК-спектре CuCM (рис. 1, кр. 1) наблюдается полоса с максимумом 3070 см<sup>-1</sup> валентных колебаний СН при двойной связи. В результате реакции CuCM с ТДИ (спектр ПУ/CuCM, рис. 1, кр. 2) полоса 3070 см<sup>-1</sup> валентных колебаний СН при двойной

связи исчезает. Появляется новая полоса  $3296\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний NH групп, что является следствием взаимодействия модификатора CuCM с ТДИ с образованием амидной группы  $-\text{CONH}-$  в результате присоединения  $\gamma$ -водорода СН-группы к азоту NCO-группы ТДИ.

В области  $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний С–Н групп связей групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  в спектре CuCM наблюдается полоса с максимумом  $2920\text{ см}^{-1}$ . В спектре ПУ/CuCM в этой области появляются полосы с максимумами при  $2983$ ,  $2941\text{ см}^{-1}$  и слабая полоса  $2869\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний С–Н групп, то есть в результате взаимодействия CuCM с ТДИ происходит смещение полосы валентных колебаний С–Н групп с максимумом  $2920\text{ см}^{-1}$  в область более низких частот ( $2869\text{ см}^{-1}$ ). Исходный спектр CuCM

характеризуется полосами деформационных колебаний С–Н связей с максимумами  $1458$ ,  $1414$  и  $1355\text{ см}^{-1}$ . В результате реакции в спектре ПУ/CuCM появляются полосы деформационных колебаний С–Н связей с максимумами при  $1451$ ,  $1385$ ,  $1374$  и  $1304\text{ см}^{-1}$ , то есть происходит перераспределение профиля полос.

Таким образом, в процессе взаимодействия происходит изменение профиля полос (интенсивности и положения) валентных и деформационных колебаний С–Н связей разных групп, что свидетельствует о реакции с участием С–Н связей.

Аналогичные процессы происходят при введении в ПУ/NiCM (рис. 2, кр. 1).

В спектре NiCM также наблюдается полоса валентных колебаний СН при двойной связи с макси-

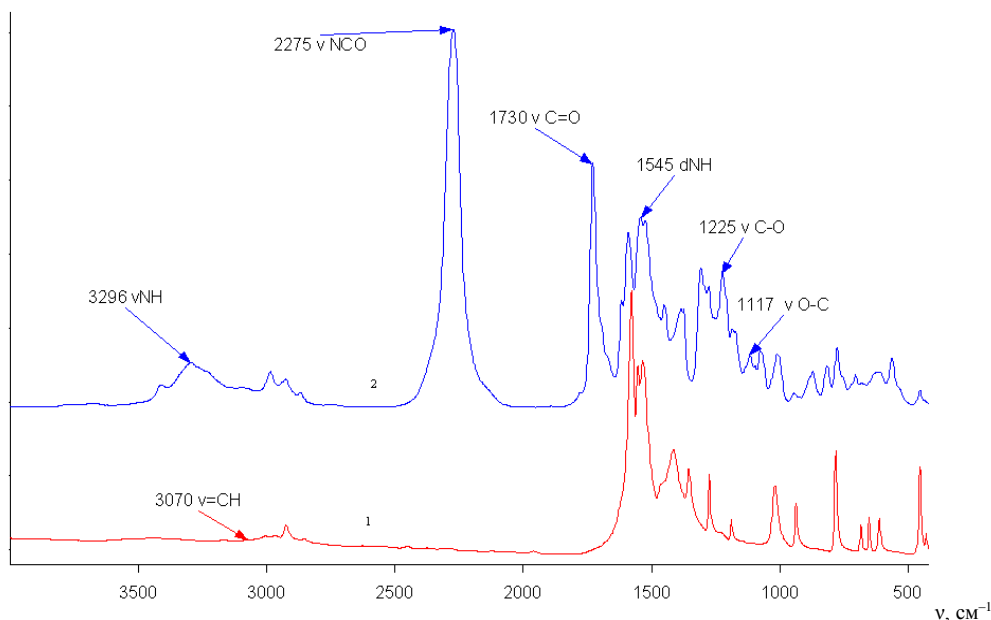


Рисунок 1 — ИК-спектры CuCM (1) и ПУ/CuCM (2)

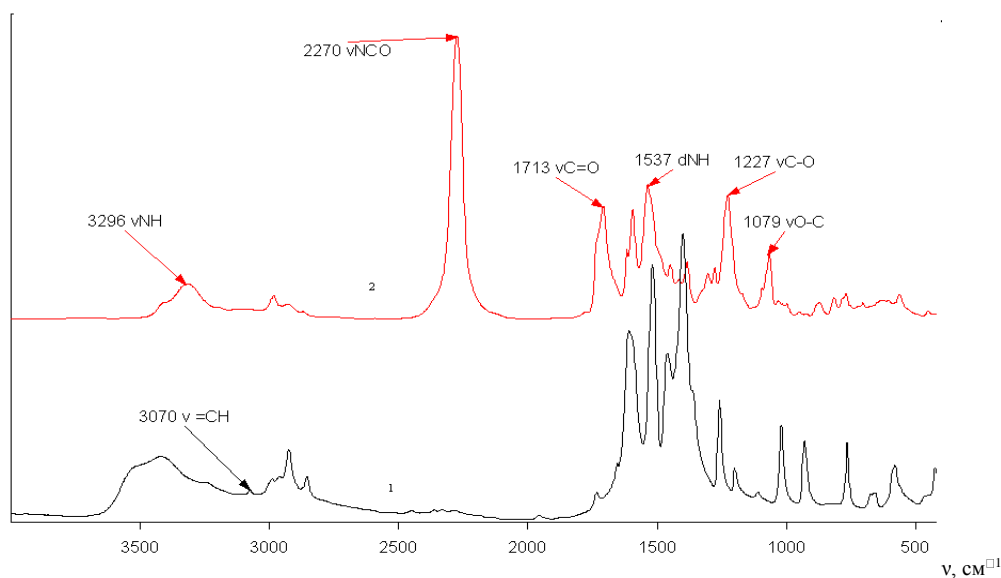


Рисунок 2 — ИК-спектры NiCM (1) и ПУ/NiCM (2)

мумом  $3070\text{ см}^{-1}$ , которая в результате реакции с ТДИ (рис. 2, спектр 2) исчезает. В спектре ПУ/NiCM появляется новая полоса  $3296\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний NH-групп. Изменение профиля полос (интенсивности и положения) валентных ( $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ) C–H связей разных групп свидетельствует прохождении реакции с участием C–H связей.

Из сказанного следует, что в результате взаимодействия ТДИ с MeCM образуются амидные (–NHCO–) и уретановые (–NHCOO–) группы, что характеризуется появлением интенсивной полосы амид I (валентных колебаний C=O амидных, уретановых групп) с максимумами при  $1730, 1713\text{ см}^{-1}$  и полосы амид II (деформационных колебаний NH групп) с максимумами при  $1545, 1537\text{ см}^{-1}$ , валентных колебаний C–O связей сложноэфирных групп ( $1225, 1227\text{ см}^{-1}$ ) и O–C связей эфирных групп ( $1117, 1079\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, установлено, что в результате взаимодействия ТДИ с MeCM происходит встраи-

вание активных соединений в макроцепь полимера.

Результаты исследований физико-механических свойств синтезированных образцов ПУ композиций представлены в таблице 1. Полученные ПУ композиции, модифицированные MeCM, как сетчатые, так и линейные обладают более высокими показателями адгезионной, когезионной прочности и водостойкости (при  $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с контрольными/5к, 11к образцами.

Когезионная прочность ЛПУ/(NiCM+CuCM) превышает этот показатель контрольного образца более чем в 2 раза. При этом значительно улучшается и термостойкость модифицированных MeCM сетчатых и линейных ПУ композиций при сохранении их жизнеспособности.

Проведенные исследования стойкости к действию комплексного атмосферного воздействия: УФ- и ИК-излучений, повышенной температуры ( $50\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ ) и влажности воздуха (96%) синтезированных ПУ композиций (таблица 2) свидетельствуют о том, что и СПУ и ЛПУ, модифицированные ре-

Таблица 1 — Свойства полифункциональных полиуретанов

| № п/п | MeCM      | Показатели физико-механических свойств     |                          |                                  |                  | Термостойкость, $^\circ\text{C}$ | Жизнеспособность, месяцы |
|-------|-----------|--|--------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------|
|       |           | Адгезионная прочность и водостойкость, МПа |                          | Показатели когезионной прочности |                  |                                  |                          |
|       |           | исх., ст.-ст. (30 суток)                   | в воде 30 суток, ст.-ст. | $\sigma_p$ , МПа                 | $\epsilon_p$ , % |                                  |                          |
| СПУ   |           |  |                          |                                  |                  |                                  |                          |
| 1а    | NiCM      | 33,6                                       | 32,5                     | 41,5                             | 40               | 250                              | $\geq 10$                |
| 2а    | CuCM      | 35,0                                       | 32,5                     | 42,9                             | 40               | 260                              | $\geq 10$                |
| 3а    | CuCM      | 35,0                                       | 32,5                     | 42,5                             | 40               | 260                              | $\geq 10$                |
| 4а    | NiCM+CuCM | 36,0                                       | 32,4                     | 46,0                             | 50               | 265                              | $\geq 10$                |
| 5к    | –         | 30,0                                       | 28,0                     | 40,0                             | 10               | 180                              | 10                       |
| ЛПУ   |           |  |                          |                                  |                  |                                  |                          |
| 6б    | NiCM      | 20,8                                       | 18,2                     | 37,0                             | 60               | 232                              | $\geq 10$                |
| 7б    | CuCM      | 20,3                                       | 17,9                     | 38,2                             | 50               | 240                              | $\geq 10$                |
| 8б    | CuCM      | 20,1                                       | 17,5                     | 36,1                             | 61               | 230                              | $\geq 10$                |
| 9б    | NiCM+CuCM | 24,5                                       | 22,5                     | 43,5                             | 58               | 270                              | $\geq 10$                |
| 10б   | NiCM+CuCM | 26,6                                       | 24,7                     | 50,0                             | 50               | 270                              | $\geq 10$                |
| 11к   | –         | 17,0                                       | 14,0                     | 20,0                             | 350              | 175                              | 10                       |

Таблица 2 — Результаты исследования влияния комплексного атмосферного воздействия на свойства полифункциональных ПУ-покрытий

| № п/п           | MeCM      | Физико-механические свойства ПУ покрытий |                  |   |                  |
|-----------------|-----------|--|------------------|---|------------------|
|                 |           | Показатели когезионной прочности, ПУисх. |                  | Показатели когезионной прочности после климатической камеры (120 часов) |                  |
|                 |           | $\sigma_p$ , МПа                         | $\epsilon_p$ , % | $\sigma_p$ , МПа  | $\epsilon_p$ , % |
| СПУ (а)         |           |  |                  |   |                  |
| 1а              | NiCM      | 41,5                                     | 40               | 41,0  | 40               |
| 2а              | CuCM      | 42,9                                     | 40               | 39,1  | 30               |
| 3а              | CuCM      | 42,5                                     | 40               | 38,6  | 25               |
| 4а              | NiCM+CuCM | 46,0                                     | 50               | 46,0  | 50               |
| 5к              | –         | 40,0                                     | 10               | 30,0  | 7,3              |
| Линейный ПУ (б) |           |  |                  |   |                  |
| 6б              | NiCM      | 37,0                                     | 60               | 37,0  | 60               |
| 7б              | CuCM      | 38,2                                     | 50               | 30,1  | 30               |
| 8б              | CuCM      | 36,1                                     | 64               | 30,5  | 30               |
| 9б              | NiCM+CuCM | 43,5                                     | 60               | 43,6  | 58               |
| 10б             | NiCM+CuCM | 50,0                                     | 59               | 53,1  | 50               |
| 11к             | –         | 20,0                                     | 350              | 10,8  | 180              |

акционноспособными МеСМ полностью сохраняют исходные свойства и характеризуются такими же высокими показателями когезионной прочности и эластичности в условиях действия агрессивных факторов окружающей среды.

Стойкость образцов полифункциональных ПУ композиций к биокорозии демонстрируют исследования фунгицидных свойств, представленные в таблице 3. Результаты работы показывают, что перед началом испытания на контрольных образцах (5к, 11к), а также на образцах с содержанием NiСМ (1а, 6б) было отмечено по одной спорноносительной колонии плесневых грибов до 1–2 мм в диаметре, из которой выделили и идентифицировали *Penicilium cyclopium*. На образцах ПУ композиций с содержанием CuСМ и смеси МеСМ NiСМ+CuСМ перед началом исследования не выявлено плесневых грибов (табл. 3). Следует отметить, что грибостойкость ПУ композиций с содержанием CuСМ и смеси МеСМ NiСМ+CuСМ до начала испытания во влажной камере, на питательной среде без дополнительного инфицирования и с инфицированием равна нулю, то есть они обладают фунгицидными свойствами и устойчивы к действию биокорозии.

На контрольных образцах отмечено увеличение колонии. На образцах ПУ композиций, в структуре которых имеется Ni-содержащий модификатор (NiСМ), не отмечено увеличения колонии, хотя жизнеспособность грибов сохранялась до конца опыта, т.е. ПУ композиция, модифицированная NiСМ, обладает фунгистатическими свойствами.

Результаты исследования физико-механических свойств модифицированных МеСМ ПУ композиций после действия биодеструкторов приведены в таблице 4.

Показатели адгезионных/когезионных свойств как СПУ, так и ЛПУ, модифицированных МеСМ, после действия биодеструкторов полностью сохраняются и характеризуются высокими значениями адгезионной/когезионной прочности, термостойкостью (табл. 4).

В результате исследования синтезированных полифункциональных ПУ композиций на стойкость к действию химических сред установлено, что они водо-, масло-, бензостойкие, стойкие к действию дизельного топлива, органических растворителей, разбавленных кислот и щелочей, о чем свидетельствуют результаты представленные на рис. 3.

Таблица 3 — Исследование фунгицидных свойств полифункциональных ПУ покрытий под действием плесневых грибов

| № п/п   | МеСМ      | Оценка действия микродеструкторов (роста грибов, баллы) |                   |  |                                       |
|---------|-----------|---|-------------------|--|---------------------------------------|
|         |           | На образцах до начала испытания                         | Во влажной камере | На питательной среде без инфицирования | На питательной среде с инфицированием |
| СПУ (а) |           |   |                   |  |                                       |
| 1а      | NiСМ      | 1   | 1                 | 1                                      | 1                                     |
| 2а      | CuСМ      | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 3а      | CuСМ      | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 4а      | NiСМ+CuСМ | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 5к      | –         | 1   | 1                 | 1                                      | 2                                     |
| ЛПУ (б) |           |   |                   |  |                                       |
| 6б      | NiСМ      | 1   | 1                 | 1                                      | 1                                     |
| 7б      | CuСМ      | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 8б      | CuСМ      | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 9б      | NiСМ+CuСМ | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 10б     | NiСМ+CuСМ | 0   | 0                 | 0                                      | 0                                     |
| 11к     | –         | 1   | 1                 | 1                                      | 2                                     |

Таблица 4 — Свойства полифункциональных ПУ покрытий после действия плесневых грибов

| № образца ПУ с МеСМ | Физико-механические свойства                    |                |   |                | Термостойкость, °С | Жизнеспособность, месяцы |
|---------------------|---|----------------|---|----------------|--------------------|--------------------------|
|                     | Адгезионная прочность, МПа, ст.-ст., (30 суток) |                | Когезионная прочность, $\sigma_p$ , МПа |                |                    |                          |
|                     | Исх. ПУ   | После б/дестр. | Исх. ПУ                                 | После б/дестр. |                    |                          |
| СПУ (а)             |   |                |   |                |                    |                          |
| 1а NiСМ             | 33,6  | 32,5           | 41,5                                    | 41,4           | 255                | ≥10                      |
| 2а CuСМ             | 35,0  | 34,5           | 42,5                                    | 42,5           | 260                | ≥ 10                     |
| 3а NiСМ+ CuСМ       | 36,0  | 35,4           | 46,0                                    | 46,0           | 270                | ≥ 10                     |
| 4к                  | 30,0  | 22,0           | 40,0                                    | 32,0           | 180                | 10                       |
| ЛПУ (б)             |   |                |   |                |                    |                          |
| 5б NiСМ             | 20,8  | 18,2           | 37,0                                    | 36,8           | 232                | ≥ 10                     |
| 6б CuСМ             | 20,1  | 19,5           | 36,1                                    | 36,1           | 230                | ≥10                      |
| 7б NiСМ+CuСМ        | 26,6  | 25,7           | 50,0                                    | 50,0           | 270                | ≥ 10                     |
| 8к                  | 17,0  | 12,0           | 20,0                                    | 14,1           | 175                | 10                       |

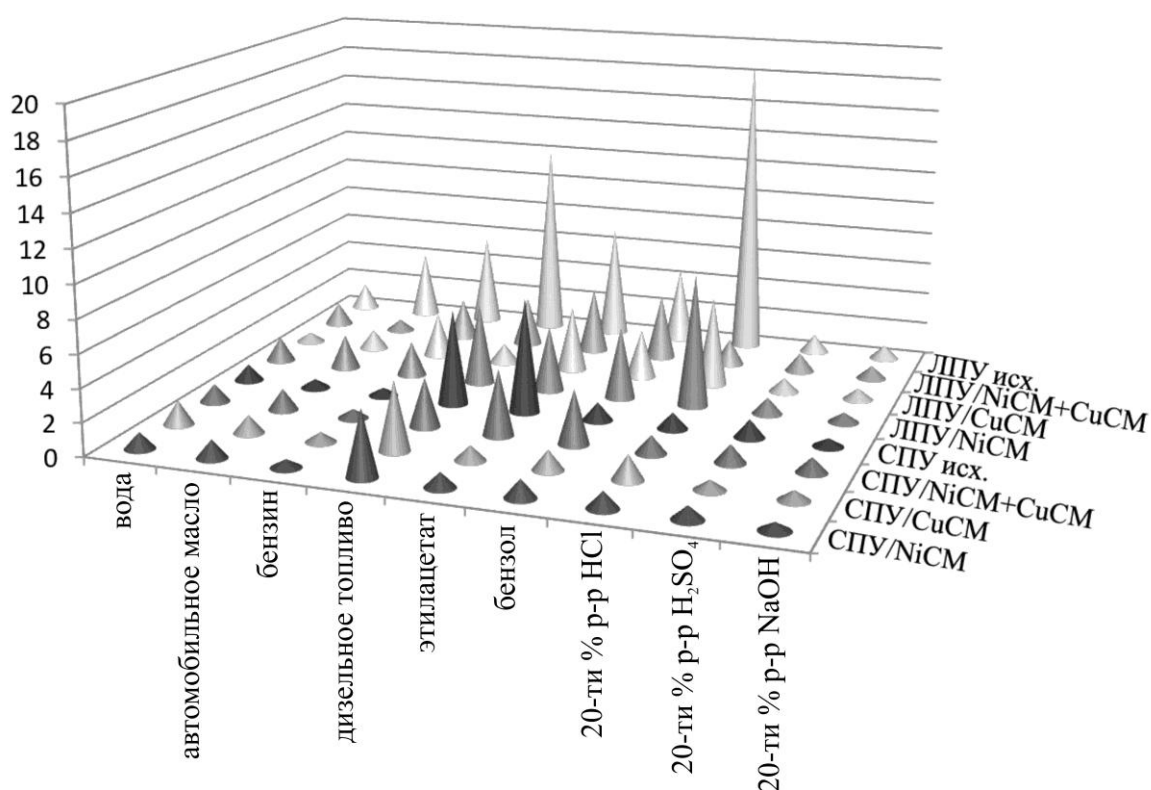


Рисунок 3 — Исследование стойкости ПУ-композиций к действию химических сред, мас. %.

Исследование защитных покрытий в натуральных условиях показали, что все экспериментальные образцы выдержали испытания — поверхность полимерного покрытия на всех образцах не имеет повреждений, изменения цвета и внешнего вида не происходит, покрытия не отслаивались от материала образца, в то время как оборотная сторона металлических пластин, не защищенная полимерным материалом, та же покрыта слоем ржавчины.

Проведены исследования на истираемость бе-

тона, покрытого разными полифункциональными ПУ-композициями (рис. 4). Показано, что даже один слой пропитки (бетон/ПУпраймер) повышает стойкость к истиранию исходного бетона (бетон исх.) в 1,3 раза. При этом истираемость бетона, покрытого исходным СПУ (бетон/СПУисх.) и СПУ, модифицированным Си-содержащим модификатором (бетон/СПУ/CuCM) составляет  $0,0019 \text{ г/см}^2$ , что более, чем в 680 раз превышает стойкость к истиранию исходного бетона. Бетон, покрытый СПУ, модифици-

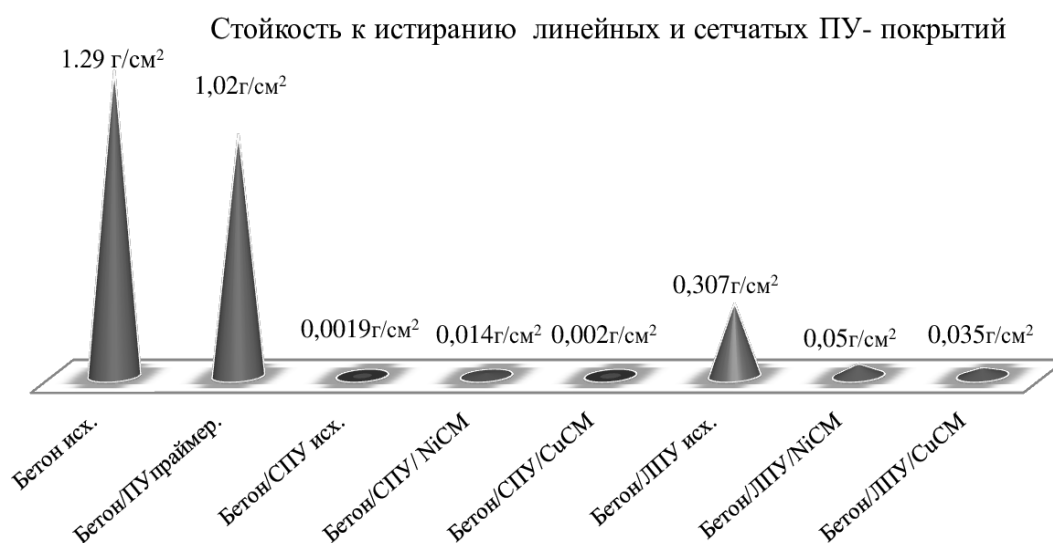


Рисунок 4 — Исследование стойкости к истиранию СПУ- и ЛПУ-композиций.

рованным Ni-содержащим модификатором (бетон/СПУ/NiСМ) также характеризуется достаточно высокой стойкостью к истиранию ( $0,014 \text{ г/см}^2$ ).

Бетон, покрытый исходным ЛПУ (Бетон/ЛПУисх.) имеет более низкий показатель истираемости. ( $0,30 \text{ г/см}^2$ ), при этом по отношению к исходному бетону устойчивость к истиранию бетона, покрытого ЛПУ, модифицированным CuСМ (бетон/ЛПУ/CuСМ), возрастает в 37 раз и в 26 раз возрастает устойчивость к истиранию бетона, покрытого ЛПУ, модифицированным NiСМ (бетон/ЛПУ/NiСМ).

## Выводы

Созданы ПУ композиции как полифункциональные защитные материалы, которые могут выполнять функции покрытия, пропитывающего или связующего составов. ПУ композиции обладают высоким уровнем адгезии, а материалы на их основе — стойкостью к действию агрессивных биотических и техногенных факторов: стойкостью к биокоррозии (грибостойкостью), УФ-излучению, химическим агентам, водостойкостью и износостойкостью.

Встраивание активных соединений в макроцепь полимера делает невозможным их диффузию на поверхность материала с дальнейшим их удалением и, таким образом, пролонгирует защитные функции покрытия, что является преимуществом синтезированных полиуретанов по отношению к подобным материалам как зарубежного, так и отечественного производства.

ПУ композиции характеризуются высокими технологическими показателями — стабильностью свойств во времени и высокой жизнеспособностью их растворов (не менее 10 месяцев).

Использование ПУ композиций в качестве защитных покрытий определяется условиями эксплуатации: при преобладающих бионагрузках следует использовать покрытия с CuСМ. В условиях интенсивного солнечного излучения — покрытия с NiСМ. При эксплуатации объектов в условиях интенсивного солнечного облучения и бионагрузках необходима NiСМ+CuСМ — ПУ композиция.

Исследование ПУ композиций в натуральных условиях показали, что все экспериментальные образцы выдержали испытания: поверхность полимерного покрытия на всех образцах не имеет повреждений, изменения цвета и внешнего вида, покрытия не отслаивались от материала образца, в то время как обратная сторона металлических пластин, не защищенная полимерным материалом, была покрыта слоем ржавчины. Образцы ПУ-композиций, не содержащие реакционноспособных MeСМ таким комплексом защитных свойств не обладают.

Разработанные ПУ композиции рекомендуются для применения как защитные материалы, пропитывающие или связующие составы на объектах строительства, архитектуры и жилищно-коммунального

хозяйства, инфраструктуры в химической, легкой и пищевой промышленности.

Техническое и экономическое преимущество созданных материалов — сохранение эксплуатационных свойств, продление безремонтного срока эксплуатации металлических, деревянных, кирпичных и бетонных конструкций и сооружений. Высокий уровень стойкости ПУ композиционного материала и полная конверсия исходных реагентов по разработанной технологии обуславливает экологичность его использования.

## Обозначения

ПУ — полиуретан; ТДИ — 2,4(2,6)-толуиленидиизоцианат; MeСМ — металлосодержащий модификатор; NiСМ — никельсодержащий модификатор; CuСМ — медьсодержащий модификатор; NiСМ+CuСМ никель-, медьсодержащий модификатор; ММ — молекулярная масса; ПИЦ — линейный полиизоцианат; Р — предел прочности при нормальном отрыве;  $\sigma_p$  — предел прочности при растяжении;  $\epsilon_p$  — относительное удлинение при разрыве; УФ — ультрафиолетовое излучение; ИК — инфракрасное излучение; исх.- исходный; СПУ — сетчатый полиуретан; ЛПУ — линейный полиуретан; Бетон/ПУпрайм.— бетон, покрытый полиуретановым праймером; Бетон/СПУисх. — бетон, покрытый исходным сетчатым ПУ; Бетон/СПУ/CuСМ — бетон, покрытый сетчатым ПУ, модифицированным CuСМ; Бетон/СПУ/NiСМ — бетон, покрытый сетчатым ПУ, модифицированным NiСМ; Бетон/ЛПУисх. — бетон, покрытый исходным линейным ПУ; Бетон/ЛПУ/CuСМ — бетон, покрытый линейным ПУ, модифицированным CuСМ; Бетон/ЛПУ/NiСМ — бетон, покрытый линейным ПУ, модифицированным NiСМ;  $\nu$  — волновое число.

## Литература

1. Лебедев Е.В., Савельев Ю.В., Коляда В.М. Функціональні полімери та композиційні матеріали на їх основі для будівництва // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. 2011. – Випуск 42.– С. 76–80.
2. Лебедев Е.В., Савельев Ю.В. Полімери, що протидіють атаці мікроорганізмів // Вісник НАН України, 2008. – № 10. – С. 16–22.
3. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – Москва: Химия, 1968. – 470 с.
4. Savelyev Yu.V. Polyurethanes with metal chelate fragments in the backbone and Polyurethanes and coordination metal compounds based nanostructured systems // In Book: New Smart Materials via Metal Mediated macromolecular Engineering: from Complex to Nano-Structures / Ed. by E.Khosravi, Yu.Yugci and Yu.Savelyev. – Springer. NATO Science Series – A: Biology and Chemistry. – 2009. – P. 393–407.
5. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Селиванова Н.В., Чухланова Н.В. Разработка и исследование свойств защитного покрытия на основе модифицированного полиуретана // Фундаментальные исследования, 2014. – № 6 (часть 7) – С. 1365–1368.
6. WO 2014159319 A1. Soft-feel coatings/ Н. М. Benson. – PCT/US2014/023005; Заявл. 11.03.2014; Опубл. 02.10.2014
7. Ласковенко Н.Н., Коптева Ж.П., Борецкая М.А., Коптева А.Е., Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Козлова И.А. Био-

- стойкость защитных модифицированных полиуретановых покрытий // Полимерный журнал. – 2015. – Т. 37. – № 3. – С. 249–255.
8. Методы экспериментальной микологии. Справочник. – К.: Наук. думка, 1989. – 540 с.
  9. ГОСТ 9.048-9.053-75 (91). Материалы и изделия. Методы испытания на микробиологическую устойчивость.
  10. ГОСТ 9.049-91.ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
  11. ГОСТ 14760-69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам (переиздано), 1986. – 5 с.
  12. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. 1981. – 8 с.
  13. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. – 1972. – 13 с.
  14. ДСТУ Б В.2.7-212:2009. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення стираності.

---

Yu.V. Savelyev, L.A.Markovskaya, E.R.Akhranovich, N.I. Parkhomenko, O.A.Savelyeva

**Polyfunctional polyurethane coatings resistant to the action of aggressive factors of natural and anthropogenic origin**

Polyfunctional polyurethane compositions based of linear and cross-linked polyurethanes, modified with various reactive metal-containing modifiers, with improved adhesion/cohesion properties, prolonged resistance to the action of abiotic and anthropogenic aggressive environmental factors: resistance to bio-corrosion (fungal resistance), UV radiation, chemical agents and water have been created. Incorporation of the active compounds in the polymer macrochain makes impossible their diffusion to the material surface and thus prolongs the protective functions of the coating. This is an advantage of the offered polyurethanes with respect to similar materials of foreign and domestic production. It is found that the abrasion of concrete, coated both with initial cross-linked and modified Cu-containing cross-linked polyurethane, amounts 0.0019 g/cm<sup>2</sup>, which is in 684 times higher than the abrasion resistance of initial concrete. This allows to exclude the destruction of concrete surfaces protected by polyurethane coating, that provides the continuance of their exploitation.

**Keywords:** polyfunctionality, resistance, biocorrosion, polyurethane coating, protection, abiotic and anthropogenic factors.

*Поступила в редакцию 23.06.2017*

© Ю.В. Савельев, Л.А. Марковская, Е.Р. Ахранович, Н.И. Пархоменко, О.А. Савельева, 2017