

544.  
М-88.

Г.И. МУХАМЕДОВ  
К.У. КОМИЛОВ  
А.ДЖ. КУРБАНОВА  
Х.А. НИЁЗОВ

# ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СВОЙСТВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ



ЧИРЧИК  
2021

544,  
14-88.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ

---

Г.И. МУХАМЕДОВ, К.У. КОМИЛОВ,  
А.ДЖ. КУРБАНОВА, Х.А. НИЁЗОВ

# ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СВОЙСТВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

/ МОНОГРАФИЯ /

— 3375 —

Чирчик  
2021

Одобрено и рекомендовано к изданию Советом Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области.  
Протокол № 4 от 31 октября 2020 года

УДК 541.64:631.41.434

В монографии дана сравнительная оценка по применению интерполимерных комплексов в медицине, строительстве, водном и сельском хозяйстве. Показаны способы получения, физико-химические, механические свойства и их структуры и возможность использования интерполимерных комплексов как новых материалов для фармацевтических промышленности, а также зависимости между водопрочных макроструктурой и функциональными свойствами, определяющими производительную способность коркуемость, эродированность почв; экономии поливной воды. Предложен оригинальный и перспективный способ применения интерполимерных комплексов фармацевтический промышленности, водном и сельском хозяйстве в целях рационального использования водных ресурсов и охраны почв и окружающей среды. Предназначено для химиков, физиков, почвоведов, мелиораторов, докторантов, научных сотрудников и студентов учебных заведений.

Мухамедов Г.И., Комилов К.У., Курбанова А.Дж., Ниёзов Х.А.  
Интерполимерные комплексы, свойства и их применение. Монография.

Ответственный редактор – доктор химический наук, профессор  
Мухамедов Г.И.

Рецензенты: докт.хим.наук, проф. Розиков К.  
канд.хим.наук., доц. Элмуродов Б.

ISBN-978-9943-305-09-0

© ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ, 2021

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Авторы настоящей монографии полностью отдают себе отчет в том, что время написания большой многотомной книги о полимерах, в частности по интерполимерным комплексам (ИПК) еще не наступило. В то же время представляется вполне возможным и необходимым, дать картину идей, на которых основывается современная физика и химия полимеров, не осложняя эту картину излишними подробностями. Разумеется, при этом мы учитываем, что существуют много хороших книг и научных статей, посвященных отдельным, а иногда специальным проблемам. Однако во всех этих публикациях основное внимание уделено химическим свойствам ИПК. Соответственно представляется необходимым систематизировать область применения интерполимерных комплексов в медицине, водном и сельском хозяйстве.

Авторы стремились в компактном виде изложить основные проблемы применения интерполимерных комплексов и не касалась проблем создания ИПК, а также полимерных композиционных материалов на их основе, т.е. вопросов, связанных с применением наполнителей, пластификаторов, смесей полимеров, армированных полимеров, различных приемов переработки полимеров и др. Показаны лишь принципиальные направления модификации свойств ИПК для улучшения основных технических показателей и улучшения срока их эксплуатации.

Круг известных к настоящему времени ИПК очень широк. В качестве поли анионов в состав ИПК могут быть включены полимерные карбоксилат-, сульфат- и фосфат – анионы, в качестве поли катионов – полимерные первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины. Составляющие ИПК полиэлектролиты могут иметь синтетическое происхождение, но могут быть и природными полимерами, например, гепарин и другие полисахариды.

Независимо от конкретной химической природы полиэлектролитов, образующих ИПК, реакции между ними имеют выраженный кооперативный характер. Это отражается в том, что разрушение и образование ИПК происходят в узких интервалах изменения pH или концентрации солей.

В предлагаемой монографии сделана попытка сформировать возможности практического использования ИПК в медицине, водном и сельском хозяйстве. Физико-химические свойства гидрогелей и композиционные материалы ИПК открывает широкие возможности для применения их в различных областях медицины в качестве полупроницаемых разделительных мембран, биосовместимых покрытий, дозирующих выделительных систем и др., а в водном и сельском хозяйстве в качестве мульч материалов, гидрогелей, противотрационных экранов и композиционных пористых материалов для экономии оросительной воды.

Дальнейшее развитие полимерной науки и технологии требует решения ряда важнейших задач по созданию новых способов получения материалов с заданными свойствами и структурой. В этом тоже немаловажное значение имеют, в частности, интерполимерные комплексы (ИПК).

К настоящему времени достаточно подробно изучены особенности интерполимерных взаимодействий и их значимость для решения целого ряда как научных, так и практических задач. Изменяя природу межмолекулярных связей взаимодействующих компонентов (полианиона и поликатиона), можно регулировать свойства ИПК.

В последние годы все более широкое применение находят ИПК на основе натриевой соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и мочевиноформальдегидной смолы (МФС). Также известны способы дальнейшего улучшения свойств ИПК путём физической модификации, а именно введения в их состав различных наполнителей. Это приводит к существенному повышению прочности, твердости, теплостойкости, водостойкости и ряда других свойств интерполимерных материалов.

Однако, известные полимер-полимерные материалы на основе МФС и Na-КМЦ были получены с применением дорогостоящих и дефицитных соединений в качестве наполнителей, что является не выгодным с экономической точки зрения.

В соответствии с вышеизложенным, очевидна актуальность исследований, посвященных изучению процесса получения новых интерполимерных материалов (ИПМ) на основе Na-КМЦ – МФС в присутствии дешевых и доступных дисперсных наполнителей, таких как песок и промышленного отхода – фосфогипса с заданными физико-химическими и механическими свойствами. При этом удастся также ответить на вопросы, связанные с влиянием состава наполнителей на строение и свойства образующегося полимер-полимерного комплексного материала (ИКМ).

### 1.1. Способы получения и механизм взаимодействия интерполимерных комплексов

Известно [1,2], что межмолекулярные взаимодействия в полимерных системах являются определяющим фактором процессов структурообразования. Если взаимодействующие являются противоположно заряженными частицами, то, безусловно, между ними образуется устойчивая ионная связь.

Показано [2], что причиной устойчивости межмолекулярных связей в полимер-полимерных комплексах служит кооперативность системы. Изучение кооперативных взаимодействий [1] между разнородными макромолекулами полимерных комплексов имеет важное научно – практическое значение [3-5], так как комплексообразованию является одним из перспективных путей модификации полимеров.

Известны два способа получения ИПК: взаимодействием химически и структурно комплиментарных макромолекул (смешиванием растворов готовых полимерных компонентов) [6,7], и в процессе полимеризации мономера на заранее введенную в реакционную среду макромолекулу - матрицу [8,9].

Установлено [1,8], что комплексы, полученные матричным способом и методом смешения растворов компонентов, существенно отличаются между собой, как по составу, так и свойствами. Об этом и даны экспериментальные данные в ряде работ [10,11]. Прежде всего, отметим, что комплексы, полученные различными путями - матричной полимеризации и смешиванием готовых компонентов, не тождественны друг другу. Они отличаются как по составу, так и по строению. Сравнение комплексов между полиметакриловой кислотой (ПМАК) и поли - N, N-диметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМ), полученных смешиванием эквимолярных количеств компонентов [10], а также в процессе матричной полимеризации ПДМАЭМ в водной среде [11] в присутствии ПМАК, показывает, что в первом случае образующиеся комплексы содержат полутора кратный избыток кислого компонента. При матричной же полимеризации всегда образуются комплексы, содержащие компоненты в эквимолярных отношениях.



## ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие полимерной науки и технологии требует решения ряда важнейших задач по созданию новых способов получения материалов с заданными свойствами и структурой. В этом тоже немаловажное значение имеют, в частности, интерполимерные комплексы (ИПК).

К настоящему времени достаточно подробно изучены особенности интерполимерных взаимодействий и их значимость для решения целого ряда как научных, так и практических задач. Изменяя природу межмолекулярных связей взаимодействующих компонентов (полианиона и поликатиона), можно регулировать свойства ИПК.

В последние годы все более широкое применение находят ИПК на основе натриевой соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и мочевиноформальдегидной смолы (МФС). Также известны способы дальнейшего улучшения свойств ИПК путём физической модификации, а именно введения в их состав различных наполнителей. Это приводит к существенному повышению прочности, твердости, теплостойкости, водостойкости и ряда других свойств интерполимерных материалов.

Однако, известные полимер-полимерные материалы на основе МФС и Na-КМЦ были получены с применением дорогостоящих и дефицитных соединений в качестве наполнителей, что является не выгодным с экономической точки зрения.

В соответствии с вышеизложенным, очевидна актуальность исследований, посвященных изучению процесса получения новых интерполимерных материалов (ИПМ) на основе Na-КМЦ – МФС в присутствии дешевых и доступных дисперсных наполнителей, таких как песок и промышленного отхода – фосфогипса с заданными физико-химическими и механическими свойствами. При этом удастся также ответить на вопросы, связанные с влиянием состава наполнителей на строение и свойства образующегося полимер-полимерного комплексного материала (ИКМ).

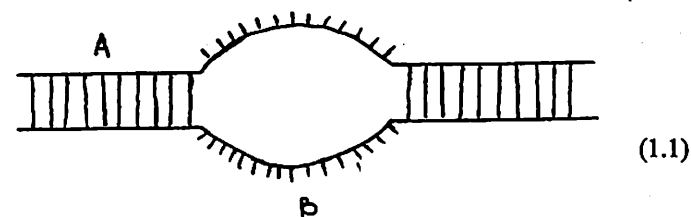
Исследования ряда авторов [6,12] реакции между сильными полиэлектролитами свидетельствует о том, что в результате ионного взаимодействия образуются в основном комплексы стехиометрического состава, независимо от соотношения и порядка смешивания реагирующих компонентов.

В работе [13] изучалось влияние пропорции соотношения, порядка и условий смешивания, pH на состав продукта реакции частично сульфированного и аминоацетиленованного поливинилового спирта. Показано, что порядок смешивания полимерных компонентов, скорость перемешивания не влияют на состав полимерного комплекса.

Характер и природа химических связей между разнородными макромолекулами в полимер - полимерных комплексах естественно, будут отличаться друг от друга. Об этом и свидетельствуют литературные данные, посвященные водородным [14,15], вандервальсовым [16,17], координационным связям в полимерных комплексах. К ним и относятся комплексы акцепторных полимеров с донорными макромолекулами [18], а также тройные полимер металлические комплексы [19,20]. Установлено, что электростатические (полианионные) комплексы стабилизированы, в основном, ионными связями. Их образование способствуют макромолекулы кислот и оснований или их солей [1,10,21-25].

Из вышеизложенного следует, что в настоящее время в достаточной мере можно судить об особенностях взаимодействия между полиэлектролитами [1,2,19,23,26-28], содержащими компоненты в эквимолярных отношениях. Из литературных данных легко установить, что основное внимание исследователей в области полиэлектролитных комплексов обращено на способы получения стехиометричных полимерных комплексов. Чрезвычайно мало работ, посвященных исследованиям структуры и свойств полиэлектролитных комплексов нестехиометричного состава. Подобные же исследования, как нам кажется, позволят, прежде всего, установить особенности, присущие структурным изменениям полиэлектролитных комплексов. А эти данные необходимы для прогнозирования свойств получаемых материалов и проведения целенаправленного их синтеза. Именно в этом направлении работ не очень много.

Следует отметить, что впервые новый тип водорастворимых белок-полиэлектролитных комплексов был синтезирован Г. В. Самсоновым [24]. Автор исследовал взаимодействие бычьего сывороточного альбумина и поли-N-этил-4-винилпиридина. Было установлено, что глобулы белка, включенные в комплекс в избытке, играют роль лиофилизующего компонента и обеспечивают растворимость комплекса. Макромолекулы таких комплексов в растворах имеют лестничное строение [29-34]. В них более или менее упорядоченные участки, состоящие из противоположно заряженных звеньев, образуют друг с другом солевые связи. Разные участки, а именно (А) и (В) последовательно чередуются. Фрагмент такой структуры изображен на схеме 1.1:



Благодаря наличию гидрофильных звеньев в дефектах структуры (область В), ИПК хорошо набухает в воде. Гидрофобные лестничные участки (А) ограничивают способность ИПК к набуханию и обуславливают их нерастворимость в воде [35].

Весьма специфичная особенность в строении таких поликомплексов проявляется благодаря обратимой химической реакции между двумя противоположно заряженными полиэлектролитами. Гидрофобные блоки могут быть разрушены, а, следовательно, превращены в гидрофильные при введении в растворы ИПК низкомолекулярных солей. Последнее обуславливает необычные свойства таких комплексных соединений в водно-солевых растворах [36].

Дифильные водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитных комплексы со специфичными свойствами были получены [37] путем смешения водных растворов поли N, N-диметиламиноэтилметакрилат-гидрохлорида с Na-полифосфатом. Исследования интенсивности люминесценции растворов ИПК с добавкой разного количества NaCl, указывают на то, что реакция диспропорционирования заметно ускоряется в присутствии электролита. Способность

ИПК изменять свой гидрофильный и гидрофобный баланс в соответствии с состоянием среды позволяет использовать в процессе флокуляции коллоидов, моделирование ИПК биологического происхождения и т.д.

В работе [38], на примере полиэлектролитных комплексов, сформированных из поли-N-этил-4-винилпиридинбромидом и полиметакриловой кислоты в кислых средах, изучены свойства ИПК неэквивалентных составов. Замечено, что одним из общих свойств таких ИПК является растворимость их в нейтральных и слабощелочных средах. В случае же простого смещения полиэлектролитов в любых соотношениях приводит лишь к образованию ИПК эквивалентного состава, не растворимого в воде. Авторами был также рассмотрен механизм процесса и предложен модель водорастворимых поликомплексов.

Фазовое разделение в водно-солевых растворах нестехиометричных комплексов, образованных ПАК и линейным полиэтилениминном, изучены в работе [39]. Анализ фазовых диаграмм систем поликомплекс - NaCl-вода, а также состава сосуществующих фаз свидетельствует о том, что фазовое разделение в таких системах происходит за счет перераспределения макромолекул компонентов между различными частицами поликомплексов. Необычное поведение водно-солевых растворов ИПК обусловлено обратимым характером образования и разрушения меж макромолекулярных солевых связей в частицах поликомплекса.

В обзоре [40] подробно рассмотрены методы получения, строения и свойства нестехиометричных полиэлектролитных комплексов. Обсуждаются возможные пути их применения. В ряде работ [41-44], изучая процессы образования нестехиометричных комплексов, было установлено, что состав комплексов сильно зависит от реакционных условий, в частности, от pH среды.

Таким образом, из литературных данных, возможно, достаточно отчетливо представить особенности в структуре и свойствах интерполимерных и нестехиометричных комплексов. Нам представляются весьма важным результаты исследований интерполимерных и нестехиометричных комплексов, содержащих в своем составе разные дисперсные и минеральные наполнители. Безусловно, изучение таких комплексов является немаловажным, как с теоретической, так и практической точки зрения.

## 1.2. Стехиометричные и нестехиометричные комплексы и композиты

МФС состоит из смеси продуктов конденсации мочевины и формальдегида. А мочевины и формальдегид, как известно, сильно отличаются друг от друга по растворимости в воде и строением своих молекул.

Имеющиеся в литературе данные [45-47,48,49] хотя в достаточном количестве, в ряде случаев, они противоречивы. К примеру, можно отметить, что предположения о линейных и циклических структурах указанных соединений в значительной степени не доказаны. Это, прежде всего, объясняется крайней сложностью и лабильностью структуры МФС [50]. Сложность строения МФС, в частности, обусловлена высокой функциональностью исходных реагентов (4 для мочевины и 2 для формальдегида), что приводит к образованию структур большого разнообразия [50].

В системе мочевины (М) - формальдегид (Ф) образуется целый ряд различных соединений, содержание которых зависит от соотношения компонентов, температуры, pH раствора и может существенно изменяться при внешних воздействиях. Также отметим, что методы, используемые при изучении строения МФС - элементный анализ, определение содержания функциональных групп [51], определение молекулярной массы с помощью криоскопического и паро-фазного осмометрического способов [50] дают лишь сравнительные данные и недостаточны для полной характеристики структуры систем. Несколько более важные результаты можно достичь с помощью ИК - спектроскопии [51-54] и ЯМР - спектроскопии [50,55,56].

Так в работе [57] изучены ИК - спектры мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО), полученных в присутствии гексаметилентетрамина и аммиака.

ИПК изменять свой гидрофильный и гидрофобный баланс в соответствии с состоянием среды позволяет использовать в процессе флокуляции коллоидов, моделирование ИПК биологического происхождения и т.д.

В работе [38], на примере полиэлектролитных комплексов, сформированных из поли-N-этил-4-винилпиридинбромиды и полиметакриловой кислоты в кислых средах, изучены свойства ИПК неэквивальных составов. Замечено, что одним из общих свойств таких ИПК является растворимость их в нейтральных и слабощелочных средах. В случае же простого смешения полиэлектролитов в любых соотношениях приводит лишь к образованию ИПК эквивального состава, не растворимого в воде. Авторами был также рассмотрен механизм процесса и предложен модель водорастворимых поликомплексов.

Фазовое разделение в водно-солевых растворах нестехиометричных комплексов, образованных ПАК и линейным полиэтиленимином, изучены в работе [39]. Анализ фазовых диаграмм систем поликомплекс - NaCl-вода, а также состава сосуществующих фаз свидетельствует о том, что фазовое разделение в таких системах происходит за счет перераспределения макромолекул компонентов между различными частицами поликомплексов. Необычное поведение водно-солевых растворов ИПК обусловлено обратимым характером образования и разрушения меж макромолекулярных солевых связей в частицах поликомплекса.

В обзоре [40] подробно рассмотрены методы получения, строения и свойства нестехиометричных полиэлектролитных комплексов. Обсуждаются возможные пути их применения. В ряде работ [41-44], изучая процессы образования нестехиометричных комплексов, было установлено, что состав комплексов сильно зависит от реакционных условий, в частности, от pH среды.

Таким образом, из литературных данных, возможно, достаточно отчетливо представить особенности в структуре и свойствах интерполимерных и нестехиометричных комплексов. Нам представляются весьма важным результаты исследований интерполимерных и нестехиометричных комплексов, содержащих в своем составе разные дисперсные и минеральные наполнители. Безусловно, изучение таких комплексов является немаловажным, как с теоретической, так и практической точки зрения.

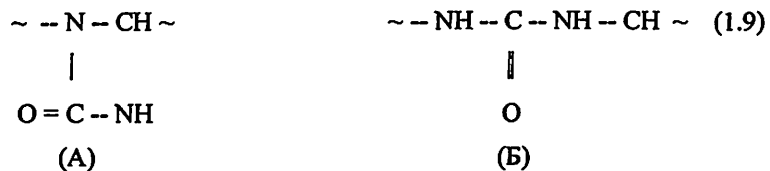




почти два раза больше. Это связано значительным поглощением воды в пористую структуру образца. Эффект подобного набухания (до 10<sup>4</sup> %) свидетельствует о том, что частота этих сеток достаточно мала [69].

На примере поликонденсации мочевины и формальдегида в воде в присутствии ПАК показано [70], что матрица существенно влияет на структуру образующегося полимера. Отсюда и следует, что, регулируя способ присоединения мономера к концу растущей цепи в актах роста, легко будет целенаправленно провести матричную реакцию в процессе получения ИПК.

Результаты исследований ряда авторов [69-71] свидетельствуют, что введение ПАК в водный раствор формальдегида и мочевины существенно изменяет ход процесса конденсации, что видно из изменения структуры мочевиноформальдегидных полимеров (МФП). Сопоставление ИК-спектров в продукте матричной поликонденсации указывает на наличие значительного количества NH<sub>2</sub>-группы, т. к. относительная интенсивность поглощения при 3440 см<sup>-1</sup> заметно увеличивается. Это означает, что при матричной поликонденсации в кислой среде в цепях МФП формируются звенья типа А. Другими словами, можно отметить, что в присутствии ПАК мочевина вступает в реакцию поликонденсации одной-NH<sub>2</sub>-группой, тогда как в его отсутствии в реакцию вступают обе -NH<sub>2</sub>- группы и структура звена в таких полиметиленимочевинах соответствует варианту Б:



В ИК-спектре, вторичным -NH-группам структуры типа Б соответствует поглощение 3340 см<sup>-1</sup> [69,70]. Далее авторы [72,73] пришли к выводу, что изменение структуры МФП происходит в довольно узком интервале значений pH. Замечено, что выше pH=3,7 соотношение оптических плотностей полос

при 3440 и 3340 см<sup>-1</sup> для "обычной" МФП и полученной на матрице -ПАК практически совпадают. Чем ниже pH - среды (pH<3,7), тем и больше преобладают звенья типа А [70,71].

Также известно [69,70,74], что концевые мочевиновые группы адсорбирующихся на матрице цепей образуют водородные связи с ПАК. Далее в этих условиях первичные амидные группы экранируются, и в конденсацию с формальдегидом вступает вторичная амидная группа. Естественно, можно заключить, что после присоединения к образовавшейся метилольной группе новой молекулы мочевины, вновь возникает концевая мочевиновая группа в цепи и т.д. Так и будет последовательно осуществляться комплексообразование до завершения реакции.

Именно таким образом и следует представить себе механизм увеличения содержания первичных амидных групп в МФП при максимальном матричном эффекте. Авторы указывают, что при pH=3,7 на матрице адсорбируются в основном более длинные цепи МФП [68], образующиеся при больших конверсиях.

Другими авторами [75] также было исследовано комплексообразование ПАК с олигомерами МФС марок М-3, КС-МО и З-СВЛ. Отличие состава поликомплекса ПАК-МФП, полученного матричной поликонденсацией мочевиноформальдегидных смол, от состава поликомплекса, полученного матричной поликонденсацией мочевины и формальдегида, объясняется тем, что МФС представляет собой коллоидные растворы. Частицы дисперсной фазы являются ассоциатами олигомерных цепочек МФС, а ПАК, по-видимому, преимущественно сорбируются на поверхность этих частиц, и их внутренняя часть будет содержать избыточные функциональные группы, которые недоступны для карбоксильных групп ПАК.

Ранее отмечалось [8], что большинство работ по матричной полимеризации посвящено, главным образом, вопросам влияния матрицы на скорость формирования дочерних цепей и их структуру. Тем не менее, накопленного теоретического [76,77] и экспериментального [78,79] материала вполне достаточно, чтобы сделать некоторые выводы относительно возможностей и преимуществ матричной полимеризации.

В работах [80-84] были рассмотрены результаты исследования способов получения, состава, строения и свойств ИПК на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с МФС, а также некоторые общие закономерности процессов их получения. Отметим, что работы, посвященные изучению вопросов структурообразования и регулированию свойств, получаемых различных комплексных соединений на основе МФС постоянно проводились [85-87]. Надо полагать, что такие исследования будут проводиться и в будущем. Ибо получаемые при этом новые полимерные материалы обладают весьма ценными физико-химическими свойствами.

Следует отметить, что в настоящее время карбамидные олигомеры производятся, марок КФ-Ж, КФ-МТ, КФ-Б, КФ-БЖ в соответствии с ГОСТ 14231-88, [52,88].

Карбамидные олигомеры марки КФЖ весьма пригодны для производства полимербетонов и отличаются относительно высокой концентрацией, пониженной вязкостью, технологичностью, низким содержанием свободного формальдегида и стабильностью при хранении [89-91].

Карбамидные олигомеры, наряду с достоинствами, например, экономичностью, доступностью, малой токсичностью и другими полезными показателями, обладают рядом существенных недостатков. В частности, они обладают относительно невысокой водостойкостью. Кроме того, в процессе их переработки выделяется значительное количество свободного формальдегида.

С целью устранения указанных недостатков обычно проводят некоторые процессы модификации этих полимеров. Известно, что модификация - процесс целенаправленного изменения химическими, физическими, физико-химическими и иными методами свойств полимеров. Отметим, что именно этот путь и является важным и неотъемлемым элементом современных технологических процессов производства большинства полимерных материалов.

Химической промышленностью выпускаются карбамидные олигомеры, модифицированные меламином, фурфуроловым спиртом, поливинилацетатом, фурфуролом, резорцином, сульфаниламидом, бензогуаномином и др. [88,89,92].

Для улучшения свойств карбамидных материалов в качестве модификаторов были использованы фенолформальдегидные смолы, пластификаторы и суперпластификаторы, метилметакрилат, полиакриламид, низкомолекулярный полиэтилен, бутадиев [93-95]. При этом отмечалось повышение прочности, удельной ударной вязкости, химической стойкости в агрессивных средах; снижение хрупкости и внутренних напряжений; улучшение удобоукладываемости и жизнеспособности.

Проведенные эксперименты свидетельствуют, что наличие в смоле 30-35% свободной воды препятствует образованию прочных адгезионных связей в контактной зоне между смолой и наполнителем, понижает прочность и плотность материалов, инициирует их линейную усадку. Для повышения прочности и снижения усадочных деформаций полимербетонов на карбамидных смолах необходимо часть воды связать в структурирующие соединения. Этого можно достигнуть путем введения гипса или фосфогипса 35-50% по массе смолы. При этом прочность получаемых карбамидных материалов увеличивается в среднем на 30-60%. В то же время, в ряде работ отмечается, что при этом резко снижается подвижность смеси [96].

Прочность и модуль упругости карбамидных полимербетонов при использовании пористых наполнителей, повышаются в ряду шунгезита, керамзита, аглопорита, перлита, вермикулита, в том же порядке уменьшаются собственные деформационные усадки их снижение средней плотности полимербетона, как показали исследования, идет в обратном направлении. При использовании пористых песков (керамзитового, аглопоритового и др.) можно получить легкий полимербетон средней плотности (до 1300-1400 кг/м<sup>3</sup>), но при этом уменьшается его прочность и увеличивается расход связующего [97-99].

Одним из путей совершенствования структуры полимерных материалов - это способ модификации связующего путем введения различных поверхностно-активных веществ. С учетом изложенного в работе [100] были изучены структурные особенности ряда образцов, полученных на основе КФЖ и фосфогипса. При этом в качестве мелкодисперсного заполнителя был применен кислотостойкий песок (размером фракций 0,63-5 мм). Этилсиликоновая жидкость ГСЖ-10 и лакокрасочная композиция ТСК-1, полученные на основе

отходов производства капролактама стадии- 100, наряду с функциями поверхностно - активного вещества выполняли функции гидрофобизирующего компонента, стабилизатора и пластификатора системы. Для оценки морфологической структуры образцов материала и их составляющих использовался метод оптической микроскопии.

Таким образом, из проведённого анализа литературных данных можно заключить, что большинство работ посвящено изучению способам получения состава и структуры, а также свойств неводорастворимых полиэлектролитных комплексов (ПЭК) и водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (НПЭК), являющихся продуктами завершённых реакций между полиэлектролитами. Эти вопросы подробно рассмотрены в обзорах Т.В. Самсонова [23,24], А.Б. Зезина [1,101], Е. Цуцида [7,102], обзорах и монографиях Н.А.Платэ и В.А.Кабанова [8,103] и др.

Тем не менее, следует указать, что практически не изучены ППК, особенно водорастворимые ППК с дисперсными наполнителями. Надо полагать, что результаты таких исследований непременно позволят разработать эффективные способы, не только получения новых ППК, но и выявить некоторые общие закономерности целенаправленного синтеза их, чтобы они обладали нужными свойствами и структурой.

Итак, настоящая работа посвящена созданию нового типа экономически целесообразных ППК на основе полифункциональных, промышленно выпускаемых полимеров и олигомеров с добавками наполнителей, а также определению областей их практического применения.

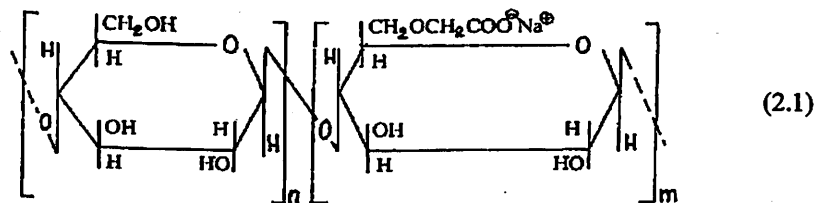
\*ИПК – интерполимерный комплекс; Na-КМЦ – натриевая соль карбоксиметил целлюлозы; КФС – карбомидоформальдегидная смола (КФЖ – карбомидоформальдегид смола жидкий); КМ – композиционный материал; ФГ – фосфогипс.

## ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И КОМПОЗИТОВ

### 2.1. Используемая препараты, материалы и методы

#### Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)

В работе использована Na - КМЦ Наманганского химического завода, полученная методом гетерогенной твердофазной этерификации сульфитной древесной целлюлозы монохлоруксусной кислотой, согласно ГОСТ 5.588 со степенью замещения 70 и полимеризации 400. Строение фрагмента макромолекулы Na - КМЦ можно представить следующим образом:



Легко видеть, что Na - КМЦ является сложным продуктом, макромолекула которого состоит из двух типов звеньев; D - глюкопиранозы с глюкопиранозогликолиевой кислотой. Сама же Na-КМЦ - слабая поликислота, константа диссоциации ее зависит от степени замещения (СЗ). При изменении СЗ от 10 до 80 константа диссоциации изменяется от  $5,25 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  [104]. На практике часто используется в виде Na - соли.

#### Мочевина - формальдегидная смола (МФС)

В своих работах мы пользовались промышленными, образцами мочевиноформальдегидных олигомеров марки КФЖ (карбамидно-формальдегидная "жизнеспособная" смола), представляющие собой 60-70 % - ный раствор. КФЖ является продуктом конденсации мочевины и формальдегида и имеет следующие физико-химические характеристики по сертификату 1004 (табл. 2.1):

Таблица 2.

## Физико-химические характеристики МФС

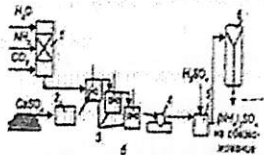
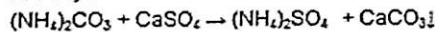
| Характеристика   | Показатели   |
|--|--|
| Внешний вид  | Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений |
| Время желатинизации:<br>а) при 100°C в секундах<br>б) при 20°C в часах | 40-65<br>10  |
| Концентрация водородных ионов (рН)                                     | 7-8,2  |
| Смешиваемость смолы с водой при (20±1)°C в соотношении по объему 1:2   | Полная   |
| Показатель преломления   | 1,463  |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>  | 1,28   |
| Вязкость по ВЗ-4 при 20°C, сек   | 25-60  |
| Содержание свободного формальдегида, %                                 | не более 1   |

Продукт соответствует ГОСТу 14231

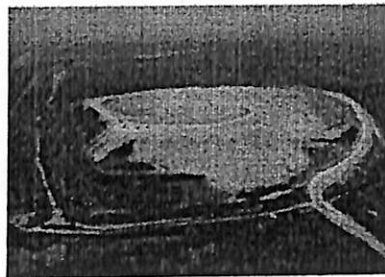
## Фосфогипс

## ФОСФОГИПС

- На одну тонну экстракционной фосфорной кислоты (в пересчете на 100% Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub>) образуется 5-7 тонн фосфогипса.
  - Существует 2 направления утилизации фосфогипса:
1. Жидкостной метод получения сульфата аммония – азотного минерального удобрения. Имеет смысл, когда суточное производство (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 300 т/сут.



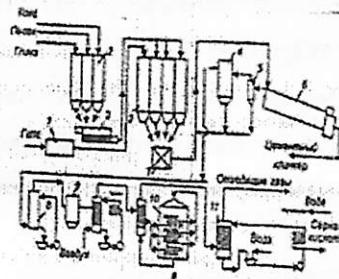
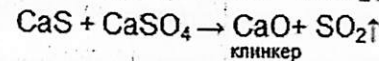
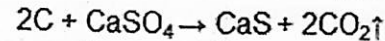
- 1- реактор для приготовления (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- 2- мельница;
- 3- реакторы двойного замещения;
- 4- барабанный фильтр;
- 5- реактор-нейтрализатор;
- 6- выпарной аппарат



## ФОСФОГИПС

2 – получение цемента и серной кислоты.

Основные компоненты цемента – глина, песок и СаО.



- 1- сушилка, 2- силосы, 3- мельница, 4- электрофильтры,
- 5- циклон, 6- вращающаяся печь, 7- смеситель,
- 8- холодильник, 9- сушильная башня, 10- конвертер,
- 11- абсорбер



Фосфогипс, с которым проводилась работа, является отходом Алмалыкского химического завода, ежегодно скапливающимся в больших количествах. Он используется в качестве добавки к агрессивному техническому гипсу, применяемому для изготовления различных форм, моделей и т.п. Фосфогипс состоит из гипса с примесью кремнезема и значительного содержания Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Более точный состав двух партий фосфогипса приведен в таб.2.2.

Таблица 2.2

## Состав фосфогипса из отходов Алмалыкского химзавода

| № | плотность<br>г/см <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>Общ | CaO   | MgO   | SO <sub>3</sub> | F <sub>общ</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | нераствори-<br>мый остаток |
|---|--------------------------------|------------------|--------------------------------------|-------|-------|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | 2,3                            | 13,75            | 2,00                                 | 29,81 | следи | 44,33           | 0,42             | 0,29                           | 0,31                           | 9,09                       |
| 2 | 2,4                            | 12,44            | 1,39                                 | 31,33 | 0,5   | 44,95           | 0,39             | 0,64                           | 0,58                           | 7,78                       |

Содержание общей влаги в фосфогипсе доходит до 45%, поэтому перед использованием фосфогипс высушивали при температуре 150°C в течение 1 часа и измельчается.

## Песок

Физико-механические свойства песка, использованного в работе, следующие: модуль крупности -  $0,2 \pm 0,25$  мм; объемный вес -  $1,42$  г/см<sup>3</sup>;

### Методы исследования

#### Инфракрасная спектроскопия (ИКС)

ИК – спектры в интервале частот ( $\nu$ ) 200–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрофотометре "Specord - 75 JR" (Карл, Цейс) и электронном спектрофотометре "PYE UNICAM" (Великобритания). Образцы интерполимерных комплексов и др. для ИК - спектроскопии готовили в виде таблеток с КВг. Для этого мы пользовались шаровой мельницей, позволяющей достичь высокой дисперсности измельчаемого материала.

#### Термогравиметрический анализ

Исследование процесса термической деструкции исходных компонентов и полученных образцов ИПК проводили на приборе "Derivatoraph" (Венгрия) в интервале температур 20–500°C по стандартной методике [105] (навеска 0,1 г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10). Линейная скорость нагрева составляла 10 град/мин. Образцы перед исследованиями тщательно растирали в агатовой ступке, в качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Запись процесса термической деструкции образцов проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды, с помощью водоструйного насоса. В работе использовали платиновый тигель диаметром 7 мм (без крышки).

#### Изучение механической прочности образцов

Для исследования механических свойств из исследуемых образцов готовили стандартные кубики, размером 30x30x30 мм. Испытания прочности образцов при сжатии проводились на гидравлических прессах (ГОСТ 8905).

#### Коэффициент фильтрации

Определение коэффициента фильтрации производилось на специальной установке, представляющей собой металлическую трубу диаметром 75 мм и длиной 400 мм, установленную вертикально на треноге на расстоянии от пола

200 мм. Внутри этой трубы, заподлицо с нижним ее концом, вкладывался стандартный диск диаметром 70 мм и толщиной 30 мм. В верхней части трубы, на расстоянии 100 мм от ее верхнего конца, был вмонтирован металлический патрубков, через который посредством резинового шланга непрерывно подавалась вода. Под треногой устанавливалась приемная посуда для отфильтрованной воды, объем которой замерялся через определенные промежутки времени.

Расчет производился по формуле:

$$K_{\phi} = \frac{Q}{w I} \text{ см/сек}, \quad (2.2)$$

где  $I = \frac{H}{h}$ , (2.3.)  $H$  - высота столба воды, см;  $h$  - толщина образца, см;

$w$  - площадь образца, см<sup>2</sup>;  $Q$  - количество воды, прошедшее через образец, см<sup>3</sup>/сек.

#### Химическая стойкость и сопротивление

Для определения химической стойкости образцов ИПК их погружали в ванны, содержащие 20% раствора NaCl и "агрессивной среды". Последняя представляла собой смесь водных растворов следующих солей: 20% раствора NaCl, 20% раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15% раствора MgSO<sub>4</sub>, 10% раствора CaSO<sub>4</sub> и 5% раствора Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

После определенного периода экспонирования образцов в указанных растворах они вынимались из ванн, сушились на фильтровальной бумаге и подвергались испытанию на сжатие. Полнота отвердения полимерных материалов определялась методом экстракции. Экстрагирование производилось в аппарате Сокслета раствором ацетона и этилового спирта в соотношении 50 : 50% в течении 48 часов. Химическое сопротивление модифицированных ИПК определяли по изменению массы, в соответствии с ГОСТ ом 25246-82.

#### Рентгенофазный анализ

Степень кристалличности полученных материалов изучали с помощью рентгенофазного анализа, на установке ДРОН-2,0 с СU - антикатодом [106]. Для расчета межплоскостных расстояний рефлексов на рентгенограмме поль-



зовались известной методикой [107]. Относительную интенсивность рефлексов картин ( $I/I_1$ ) определяли в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса отражений.

### Вязкость

Вязкость модифицированных карбамидных олигомеров, Na-KMЦ смеси определяли с помощью вискозиметра ВЗ-4 по стандартной методике [47].

### Оптическая микроскопия

Отметим, что многие физико-механические характеристики и экспозиционные свойства получаемых образцов зависят от их микроструктуры. С целью были подготовлены образцы в виде кубиков со стороной 5 см. Отрезанные алмазным диском из середины каждого кубика плоскопараллельные пластины толщиной 7 мм, затем они просушивались в сушильном шкафу. Далее из верхней поверхности тщательно очищались от посторонних частиц, образованных в процессе резки образцов.

Приготовленные все образцы просматривались под микроскопом (ММ-6, МИМ-7) с разных сторон. Что позволило сформировать представление о внутренней микроструктуре. Учитывая особенности их микроструктуры, именно, наличия крупных пор и крупных частиц наполнителя, был выбран оптимальный масштаб съёмки. Фотографирование производилось при увеличении в 55 раз. С каждого образца было снято несколько (не менее 3-4) снимков наиболее характерных участков.

### Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое измерение проводили на универсальном измерителе ЭВ-74 со стеклянным (измерительный) и хлор-серебряным (сравнительный) электродами. Эксперименты проводили при 25°C [28].

### Набухание ИПК в водной среде при pH=6

Для изучения процесса набухания готовили образцы пленок ИПК материалов прямоугольной формы, имеющие площадь 4 см<sup>2</sup> и толщину 60-70 мкм. Их помещали в бюксы и заливали водой (pH=6). Через определенные промежутки времени измеряли набухание.

зовались известной методикой [107]. Относительную интенсивность рентгеновских картин ( $I/I_0$ ) определяли в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса отражений.

#### Вязкость

Вязкость модифицированных карбамидных олигомеров, Na-КМЦ и смеси определяли с помощью вискозиметра ВЗ-4 по стандартной методике [47].

#### Оптическая микроскопия

Отметим, что многие физико-механические характеристики и эксплуатационные свойства получаемых образцов зависят от их микроструктуры. С этой целью были подготовлены образцы в виде кубиков со стороной 5 см. Отрезая алмазным диском из середины каждого кубика плоскопараллельные пластины толщиной 7 мм, затем они просушивались в сушильном шкафу. Далее их поверхность тщательно очищалась от посторонних частиц, образованных вследствие резки образцов.

Приготовленные все образцы просматривались под микроскопом (МИМ-6, МИМ-7) с разных сторон. Что позволило сформировать представление о внутренней микроструктуре. Учитывая особенности их микроструктуры, именно, наличия крупных пор и крупных частиц наполнителя, был выбран специальный масштаб съёмки. Фотографирование производилось при увеличении в 55 раз. С каждого образца было снято несколько (не менее 3-4) снимков наиболее характерных участков.

#### Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое измерение проводили на универсальном ионном измерителе ЭВ-74 со стеклянным (измерительный) и хлор-серебряным (сравнительный) электродами. Эксперименты проводили при 25°C [28].

#### Набухание ИПК в водной среде при pH=6

Для изучения процесса набухания готовили образцы пленок ИПК материалов прямоугольной формы, имеющие площадь 4 см<sup>2</sup> и толщину 60-70 мкм. Их помещали в бюксы и заливали водой (pH=6). Через определенные проме-

жутки времени набухания образцов вынимали их из воды, фильтровальной бумагой, помещали в заранее взвешенный бюкс и определяли массу. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где:  $q$  – степень набухания (%);  $m$  – масса набухшего образца (г);  
 $m_0$  – масса сухого образца.

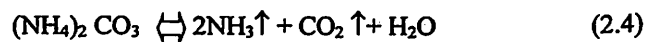
Равновесную степень набухания рассчитывали лишь после прекращения увеличения массы образца. Средние значения степени набухания определяли по результатам двух-трех опытов. Ошибка эксперимента превышала 7%.

#### 2.2. Синтез интерполимерных комплексов и композитов дисперсными наполнителями

В наших экспериментах были использованы 0,5÷2% растворы Na-КМЦ. Реакционные смеси Na-КМЦ - МФС требуемых концентраций готовились смешиванием растворов реагентов в соответствующей пропорции, при комнатной температуре и pH=7-8. Отметим, что в этих условиях, в течение длительного периода не наблюдается поликонденсация МФС. Готовили 60-70% ные МФС, далее к расчетному количеству раствора добавляли водный раствор КМЦ, в соотношениях КМЦ:МФС = 0,4:0,6, при постоянном перемешивании. Было замечено, что при добавлении низкомолекулярных кислот, например, фосфорной или соляной, при изменении pH от 2 до 3, выпадает белый осадок. Это свидетельствует об образовании водо-нерастворимых НИПК. Поэтому мы в работе избегали использования каких-либо низкомолекулярных кислот. Вместо этого при перемешивании вводили фосфогипс, в требуемых количествах. Известно, что наличие воды в ИПМ приводит к значительному снижению прочности материала. В связи с этим, в состав ИПМ в качестве водопоглотителя вводили фосфогипс. Содержание общей влаги в фосфогипсе доходит до 45% [108], поэтому фосфогипс предварительно высушивался при температуре

150°C. В работе были использованы в основном мелкодисперсный фосфогипс и песок в требуемых количествах.

В данном случае фосфогипс выполняет роль водопоглотителя, а песок заполняет пустоты, и тем самым обеспечивает увеличения прочности материала. Для применения полученных материалов в целях орошения необходимо материал сделать пористый. По этому для увеличения процесса газообразования и соответственно, увеличения количества пор, в смесь добавляли дополнительный газообразователь карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$  в количестве от 0,1 до 0,4%. При 60°C карбонат аммония легко распадается:



Вся полученная смесь тщательно перемешивалась, и затем заливалась в стандартные металлические формы (с размером 30x30x30 мм). Через полчаса выступившие над формой верхушки кубиков срезались острым ножом, а затем при 100-120°C в течение 3 часов сушили в сушильном шкафу. При этом образцы приобретали достаточную прочность, потом их извлекали из формы. После чего образцы исследовались на прочность, твердость, водостойкость, и т.д.

Весьма привлекательными для использования в качестве компонентов интерполимерного комплекса являются такой дешевой и в перспективе доступный в Узбекистане полимер как МФС. Он обычно нерастворим, поэтому единственным способом его включения в ИПК на специально подобранных макромолекулярных матрицах.

Нами доказаны, что присутствию Na-КМЦ в системах МФС замедляет поликонденсации. Поэтому необходимо было провести исследования зависимости времени истечения Na-КМЦ, МФС и их смесей. Нам известно, что в процессе хранения реакционноспособных олигомеров, в том числе и карбамидных формальдегидных олигомеров, наблюдается их поликонденсация. Обычно, в производственных условиях этот процесс контролируется методом измерения зависимости времени истечения "η" из стандартного объема ( $V = 10$  мл) растворов через капилляр ( $d = 0,4$  мм), от времени хранения на вискозиметрах ВЗ-241, ВЗ-4 при температуре 25°C. Действительно, при хранении до ста суток частично сконденсированных (мутных) 65-70 %-ных растворов МФС марки

КФЖ значения "η" от времени хранения раствора повышается незначительно (рис.2.1, кр.1). Дальнейшее хранение раствора приводит к резкому возрастанию значения η, что свидетельствует о протекании реакции трехмерной полимеризации МФС. Эти изменения согласуются с данными технического паспорта реакционно-способных промышленных карбамидоформальдегидных олигомеров.

При хранении 2%-ного раствора Na-КМЦ значение времени истечения раствора со временем меняется: а именно уменьшается, до 60 суток, а затем остается постоянным. То есть в процессе растворения Na-КМЦ в воде происходит образования водородных связей между функциональными группами самого Na-КМЦ. Надо полагать, что в растворе, происходит структурирование Na-КМЦ (рис. 2.1, кр.2).

При смешивании раствора 2% Na-КМЦ с 65%-ным раствором МФС в мольных соотношениях 1:1 (рис. 2.1, кр.3) и при избытке Na-КМЦ в нейтральной или слабощелочной средах время истечения раствора смесей Na - КМЦ-МФС сначала незначительно падает, как и у исходной Na-КМЦ, а затем остается постоянной в течение длительного периода (более 200 суток). Это свидетельствует о том, что введение полианиона Na-КМЦ в раствор аминокислотных мочевино - формальдегидных олигомеров замедляет их поликонденсацию [83]. Рабочая вязкость мочевино - формальдегидной смолы (50-80 с) сохраняется в течение 90, 120, 200 суток с введением Na-КМЦ при соотношении  $\text{МФС/Na-КМЦ} \geq 1$ .

Таким образом, из полученных результатов исследований следует что, при изменении соотношения составляющих компонентов ППМ происходит глубокие структурные превращения, обусловленные водородными связями. Благодаря последним не только возможно получать ИПК но при этом можно также управлять такими свойствами, как водопроницаемость, пористость и деформационно-прочностные свойства получаемого материала. А это, в свою очередь, позволяет вести процесс целенаправленно и получать материалы с заданными свойствами для сельского и водного хозяйства.

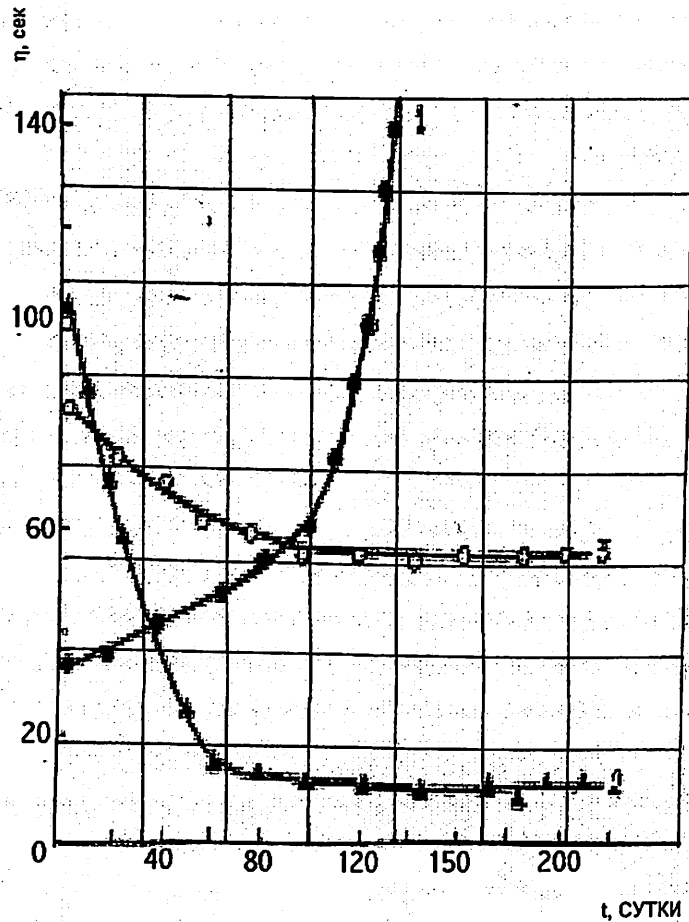


Рис. 2.1.1. Зависимость времени истечения «η» при 25 °С стандартного объема (V=100 мл) растворов МФС (1), Na-КМЦ (2) и их смесей (3) через картридж диаметром 4 мм при pH ≈ 7.

### 2.3. Схема формирования и микрофотографии интерполимерных комплексов и композитов

Как отмечалось в литературном обзоре, обычно ИПК получают смешиванием готовых полимерных компонентов в общем, растворителе. Основные физико-химические свойства получаемых образцов ИПК существенно отличаются от свойств исходных образцов полимеров. Надо указать, что кооперативные системы межмолекулярных связей обуславливают высокую устойчивость ИПК, даже в разбавленных растворах, хотя, при определенных условиях (t°, среда) их можно частично или полностью разрушить [10,27].

При полимеризации полифункциональных мономеров часто образуются сшитые нерастворимые продукты. Матричная полимеризация таких мономеров или полученных из них растворимых олигомеров является единственно возможным способом получения ИПК на основе соответствующего высокомолекулярного соединения [2,8]. В частности, можно указать, что в качестве исходных компонентов для ИПК могут быть использованы сравнительно дешевые полимеры из серии мочевиноформальдегидных смол – как КФМТ и КФЖ. Последние трудно растворимы. Поэтому для ИПК в основном используются продукты поликонденсации ряда мономеров, либо же растворимых олигомеров на подходящих макромолекулярных матрицах.

Итак, настоящая глава диссертации посвящена изучению полимерных материалов на основе смесей ИПК из Na-КМЦ и МФС с дисперсными наполнителями.

Поликомплекс МФС и Na-КМЦ состава 1:1 (в расчете на мономерные звенья), а также материал, включающий этот поликомплекс и избыток одного или другого полимерного компонента, были получены впервые при матричной полимеризации мочевины и формальдегида на Na-КМЦ [80,81,109] и ПАК [67,69] в водном растворе. Схема процесса формирования продукта представлена на рис.2.2.1. В исходном растворе матрицы и мономеров (рис.2.2.1. а) (показан только полимер-матрица) сначала возникает гель, представляющий собой набухший в воде материал. Он состоит из образующегося в процессе матричной реакции поликомплекса МФС- Na-КМЦ и избытка Na-КМЦ (рис.2.2.1.

б). В дальнейшем система обогащается поликомплексом, и при исчерпании свободной матрицы в реакционной системе остается только набухший в воде поликомплекс (рис.3.1. в) и после этого поликонденсация продолжается, уже не под контролем матрицы, и формируется продукт состоящий из поликомплекса и МФС (рис.2.2.1. г).

Отметим, что состав конечного продукта матричной реакции зависит от того, на какой стадии остановлен процесс, т.е. от исходного соотношения матрицы и мономеров в реакционной системе. Материалы, состоящие из поликомплекса МФС- Na-КМЦ и избытка матрицы- Na-КМЦ, представляют собой гели, способные поглощать до 800-1400 объемов воды.

Образцы с содержанием небольшого (двух-трехкратный) избытка МФС представляют собой хрупкие гидрофильные стекла. При большом же избытке мономера образующиеся продукты представляют собой модифицированные поликомплексами.

Наиболее слабым звеном в наполненных материалах является контактная зона. В особенности это относится к высоконаполненным продуктам на основе водорастворимых карбамидных смол [97,98]. Вода, образующаяся в результате поликонденсации, отрицательно сказывается на процессе структурообразования связующего и приводит к разрыхлению контактной зоны таких систем. Причем с повышением содержания в цепях молекул эфирных и метильных групп, в процессе отверждения полимера увеличивается выделение воды, а также химически не связанного формальдегида [110].

Одна из предпосылок совершенствования структуры вышеотмеченных полимерных продуктов, это модификация связующего путем введения в систему различных поверхностно-активных веществ. Для получения водорастворимых карбамидных смол в качестве модифицирующих добавок, широко используют фурфурол, карбамид, гидросилоксаны, низкомолекулярный полиэтилен и др. [88,99]. В результате значительно улучшаются их физико-механические свойства и химическое сопротивление, увеличивается пластичность, наконец, снижается полимеремкость.

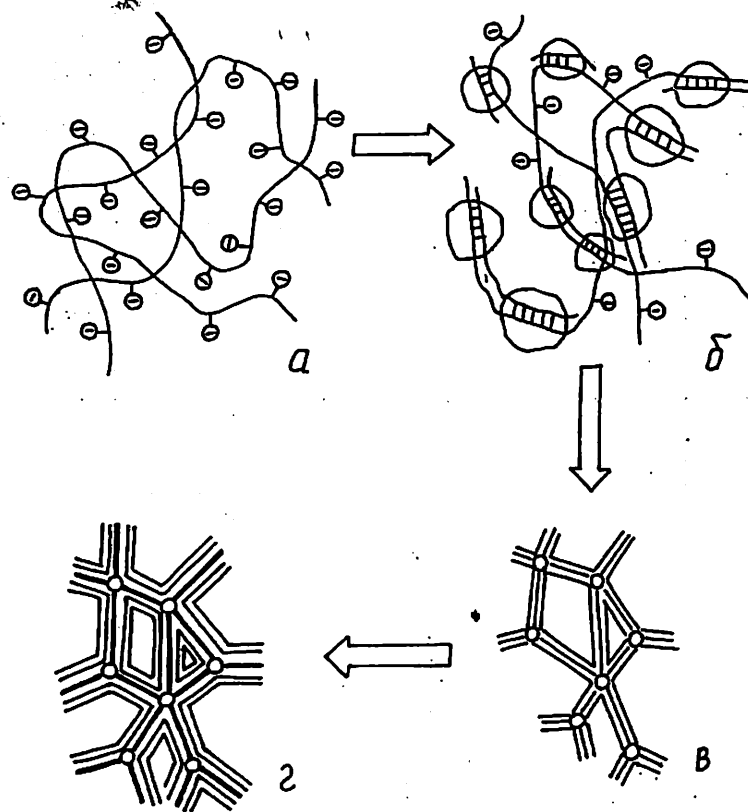


Рис.2.2.1. Схема формирования продуктов при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии Na-КМЦ: а - умеренно концентрированный раствор матрицы; б - гелеобразование (продукт, включающий поликомплекс и избыток матрицы Na-КМЦ); в - стехиометрический поликомплекс МФС- Na-КМЦ; г - продукт включающий поликомплекс и избыток МФС [81].

С учетом изложенного, мы исследовали некоторые структурные особенности продуктов на основе ИПК, МФС-Na-КМЦ и фосфолипса. В качестве мелкого заполнителя применяли песок с размером фракций 0,2÷0,25 мм. Формирование их морфологической структуры образцов, а также составляющих компонентов, изучали методом оптической микроскопии. На рис.2.2.2 А, Б представлены сравнительные микрофотографии двух типов образцов. МФС после



отверждения отличается большой хрупкостью и наличием множества больших пор (пустых пространств) в микроструктуре (рис.2.2.2 А). Это объясняется тем, что вода, находящаяся в полимере в диспергированном состоянии и химически не связанная с ним, постепенно испаряется при комнатной температуре, оставляя после себя большие пустоты. В результате происходят усадка, и деформация, и растрескивание материала [47,48].

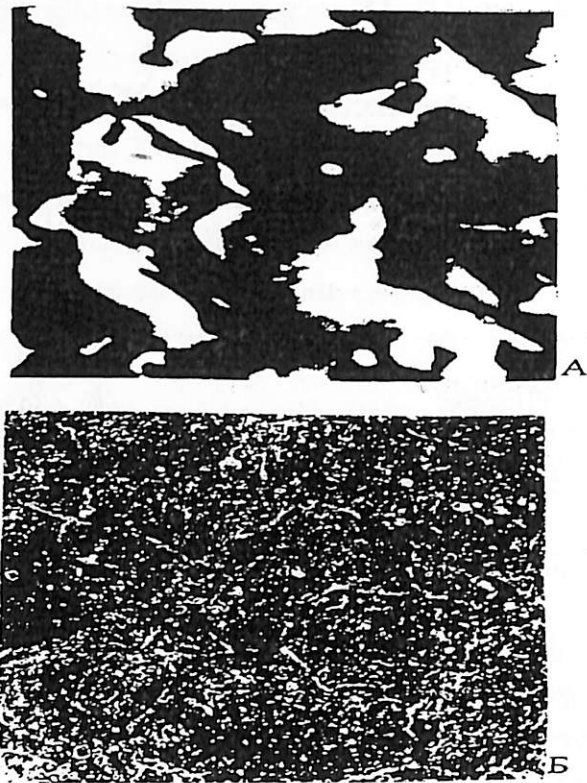


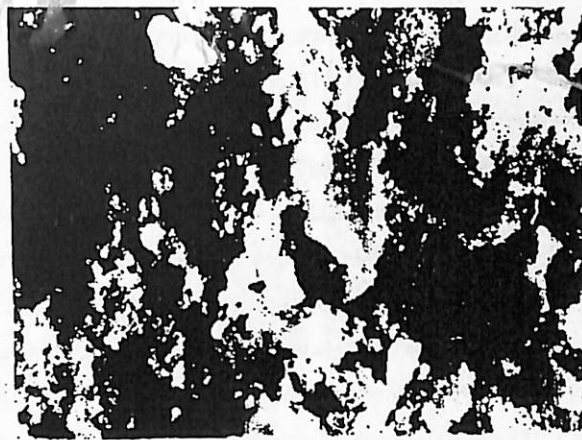
Рис.2.2.2. Микрофотографии МФС в отвержденном состоянии (А) и смеси с Na-КМЦ (Б) в соотношениях МФС : Na-КМЦ = 1:1 (x55), полученной при температуре 25°C.

Формирование ИПК и смесей ИПК-МФС на основе МФС и Na-КМЦ в процессе протекания реакции поликонденсации МФС можно проследить, наблюдая изменения морфологической структуры продуктов поликонденсации, методом оптической микроскопии. Результаты изучения ИПК и смесей ИПК

МФС показал, что химическое строение МФС и, в первую очередь, содержание в них аминогрупп, определяет способность к интерполимерному взаимодействию и сильно влияет на макроструктуру МФС (рис.2.2.2 б). На микрофотографиях ИПК, характерных для МФС можно видеть однородные мелкодисперсные частицы, погруженные в однородную матрицу. Однородной матрицей является Na-КМЦ, а погруженные в нее отдельные весьма однородные частицы представляют собой дисперсную фазу, образовавшуюся в результате поликонденсации МФС. Таким образом, полученные результаты показывают, продукты поликонденсации ИПК МФС-Na-КМЦ представляют собой типичные микрогетерофазные системы или материалы, в которых Na-КМЦ играют роль непрерывной фазы, а МФС - дисперсной. Далее были получены данные о влиянии наполнителей в системе на получаемые продукты, которые являются весьма многосторонним и сложным. Оно более четко проявляется в изменении физических, механических, структурных, кинетических, термодинамических и химических свойств наполненных полимеров, которые будут рассмотрены в следующем разделе. Ранее [111], было высказано предположение о структурной, кинетической и термодинамической активности наполнителей. Такое представление всецело охватывает основные стороны влияния наполнителей на физико-химические и физико-механические свойства полимеров. А также на их структуру на разных уровнях. Отметим, что есть и понятие «структурная активность». Под структурной активностью наполнителя понимают [111] его способность оказывать влияние на структуру полимера, которое приводит к изменениям процесса возникновения надмолекулярной структуры на одном или нескольких уровнях надмолекулярной организации или в плотности упаковки (изменение соотношения между неупорядоченной и упорядоченной частями полимера). При этом возможно влияние наполнителя на все указанные структурные характеристики одновременно. Таким образом, структурная активность наполнителя, обладая определенной направленностью (форму проявления), может влиять преимущественно или на надмолекулярную структуру, или же на относительную плотность упаковки макромолекул полимера.

Известно, что на морфологическую структуру полимерного материала при имущественное влияние оказывают физические параметры наполнителя (форма, размер шероховатости частиц и т.п.) и его количество. Поэтому вводя в состав ИПК фосфогипс изучали влияние наполнителя на свойства материала. Так, в случае введения фосфогипса (10-15 в.ч.) в НИПК на основе ИПК и ИПК-МФС, были получены продукты с более однородной микроструктурой. Такая картина обусловлена, во-первых, возникновением искусственных зародышей структурообразования, в роли которых выступают частицы фосфогипса. Во-вторых, связыванием свободной воды полугидратом фосфогипса в результате чего улучшается структура материала. В-третьих, кислый характер фосфогипса, вследствие содержания в его составе фосфорной, серной, кремниевой и фтористоводородной кислот, оказывают каталитическое действие на процесс отверждения лишней МФС. В-четвертых, гидратацией самого полугидрата фосфогипса как гидравлического вяжущего.

Кроме того, благодаря специфическому взаимодействию избытка МФС с фосфогипсом, в образце уменьшается количество крупных пор (трещины полностью исчезают). Наличие атомов азота в макромолекуле МФС, имеющих делокализованный электрон, и катионов кальция в составе фосфогипса способствуют усилению межмолекулярного взаимодействия, в процессе формирования морфологической структуры комплекса. Далее в состав ИПК+ ФГ вводился наполнитель, т.е. песок и изучили свойства материала. Полученные материалы с добавкой песка (35 в.ч.), имеют достаточно прочную микроструктуру. В них можно сказать, отсутствуют какие-либо заметные дефекты (рис.2.2.3 б). Поверхность шлифа такого образца выглядит наиболее монолитно, распределение частиц (песка) больше напоминает каменную кладку. Частицы соединены между собой матричным раствором. Под микроскопом на поверхностях образца можно заметить отдельные поры размером 0,2-0,02 мм.



А



Б

Рис.2.2.3. Микрофотографии ИПК и ИПК-МФС с фосфогипсом (10-15 в.ч.) (а) и с песком (35 в.ч.) (б) (x55), полученных при температуре 25°C.

Как известно, многие физико-химические и механические характеристики ИКМ зависят от морфологической структуры, в том числе и от содержания пор. Поэтому нами были получены образцы ИПМ с различной степенью пористости. Такие ИПМ оказались весьма полезными в случае снижения рас-

хода оросительной воды, (результаты исследования будут рассмотрены в разделах 2.2.4.). На рис.2.2.4 А представлен образец НИПК ИПК-МФС с фосфогипсом (20 в.ч) и песком (10 в.ч.). Его микроструктура также достаточно однородна. Поры размером от 0,1 до 0,6 мм расположены равномерно и составляют примерно 20% поверхности шлифа. Мелкими порами (менее 0,1 мм) буквально пронизан матричный материал. В образцах НИПК с фосфогипсом 20 в.ч. и песком 25 в.ч. (рис. 2.2.4 Б), наблюдается более мелкозернистая микроструктура. На поверхности шлифа содержатся большие полости, и крупные поры (до 0,3 мм). Основную часть объёма составляет матрица, содержащая микропоры в порядке меньше, чем в образцах рис.2.2.4 А. Более равномерное распределение частиц наполнителя и матричного материала наблюдается на микрофотографии образца на рис.2.2.4 В. Для данного образца характерно наличие очень крупных пор (0,2-0,3 мм), которые указаны в нем больше микропор. При увеличении количества песка более 50 в.ч. образец становится более хрупким. Из приведенного выше, можно заключить, что на внутреннюю морфологическую структуру, так и на физико-механические характеристики получаемых материалов существенно влияют наполнители. И так, многое зависит от их активности.

Химическая активность наполнителей в первую очередь, зависит от поверхностных характеристик, то есть от наличия активных поверхностных центров, способных взаимодействовать с полимером. Из литературы известно [112-114], что на поверхности практически любого наполнителя имеются активные центры (ОН-группы, координационно-ненасыщенные атомы металлов, V- и F-центры, свободные радикалы и др.). Именно они и способны вступать в химическое взаимодействие с полимером. Далее на химическую активность наполнителей влияет также природа полимерной среды, контактирующая с наполнителем, т.е. наличие у ИПМ групп, способных к непосредственному химическому взаимодействию с активными центрами поверхности наполнителя.

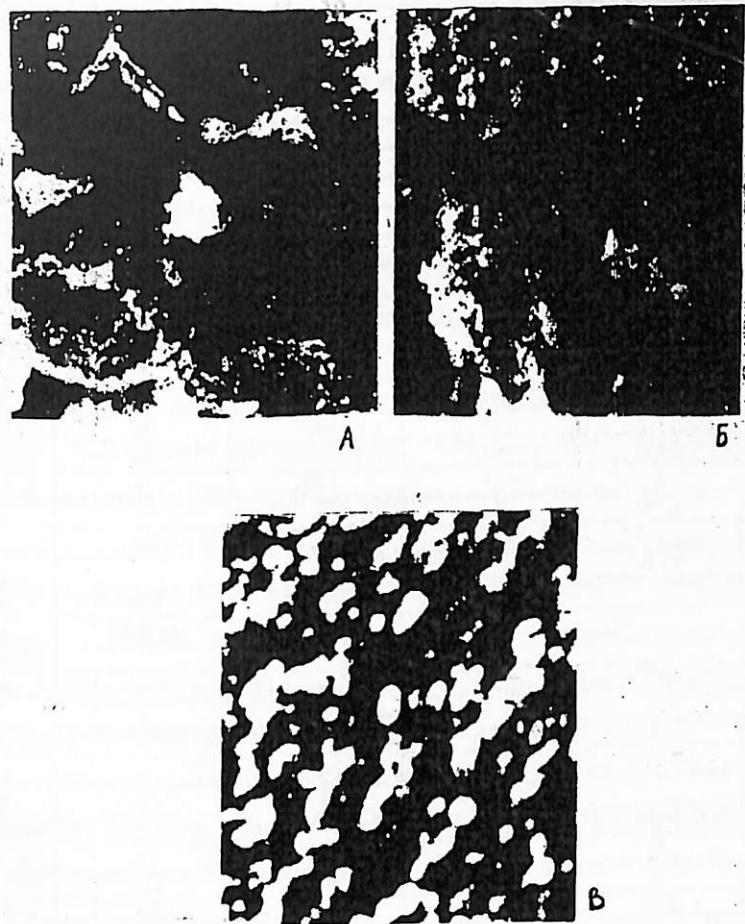


Рис. 2.2.4. Микрофотографии образцов ИПК-МФС, фосфогипс : : песок = 20 : 10 в.ч. (А) : 20 : 25 в.ч. (Б) и 20:20 в.ч. (В), Соответственно

#### 2.4. ИК – спектрокопия интерполимерных комплексов и композитов

Для структурной оценки получаемых ИПМ нами были изучены ИК-спектры исходных компонентов и ИПМ. ИК-спектры Na-КМЦ и МФС, по литературным данным, свидетельствуют о наличии различных функциональных групп в диапазоне полос поглощения 800-3450  $\text{см}^{-1}$  (табл. 3.1).



хода оросительной воды, (результаты исследования будут рассмотрены в разделах 2.2.4.). На рис.2.2.4 А представлен образец НИПК ИПК-МФС с фосфогипсом (20 в.ч) и песком (10 в.ч.). Его микроструктура также достаточно однородна. Поры размером от 0,1 до 0,6 мм расположены равномерно и составляют примерно 20% поверхности шлифа. Мелкими порами (менее 0,1 мм) буквально пронизан матричный материал. В образцах НИПК с фосфогипсом 20 в.ч. и песком 25 в.ч. (рис. 2.2.4 Б), наблюдается более мелкозернистая микроструктура. На поверхности шлифа содержатся большие полости, и крупные поры (до 0,6 мм). Основную часть объёма составляет матрица, содержащая микропоры на порядок меньше, чем в образцах рис.2.2.4 А. Более равномерное распределение частиц наполнителя и матричного материала наблюдается на микрофотографии образца на рис.2.2.4 В. Для данного образца характерно наличие не очень крупных пор (0,2-0,3 мм), которые указаны в нем больше микропор. При увеличении количества песка более 50 в.ч. образец становится более хрупким. Из приведенного выше, можно заключить, что на внутреннюю морфологическую структуру, так и на физико-механические характеристики получаемых материалов существенно влияют наполнители. Итак, многое зависит от их активности.

Химическая активность наполнителей в первую очередь, зависит от их поверхностных характеристик, то есть от наличия активных поверхностных центров, способных взаимодействовать с полимером. Из литературы известно [112-114], что на поверхности практически любого наполнителя имеются активные центры (ОН-группы, координационно-ненасыщенные атомы металлов, V- и F-центры, свободные радикалы и др.). Именно они и способны вступать в химическое взаимодействие с полимером. Далее на химическую активность наполнителей влияет также природа полимерной среды, контактирующая с наполнителем, т.е. наличие у ИПМ групп, способных к непосредственному химическому взаимодействию с активными центрами поверхности наполнителя.

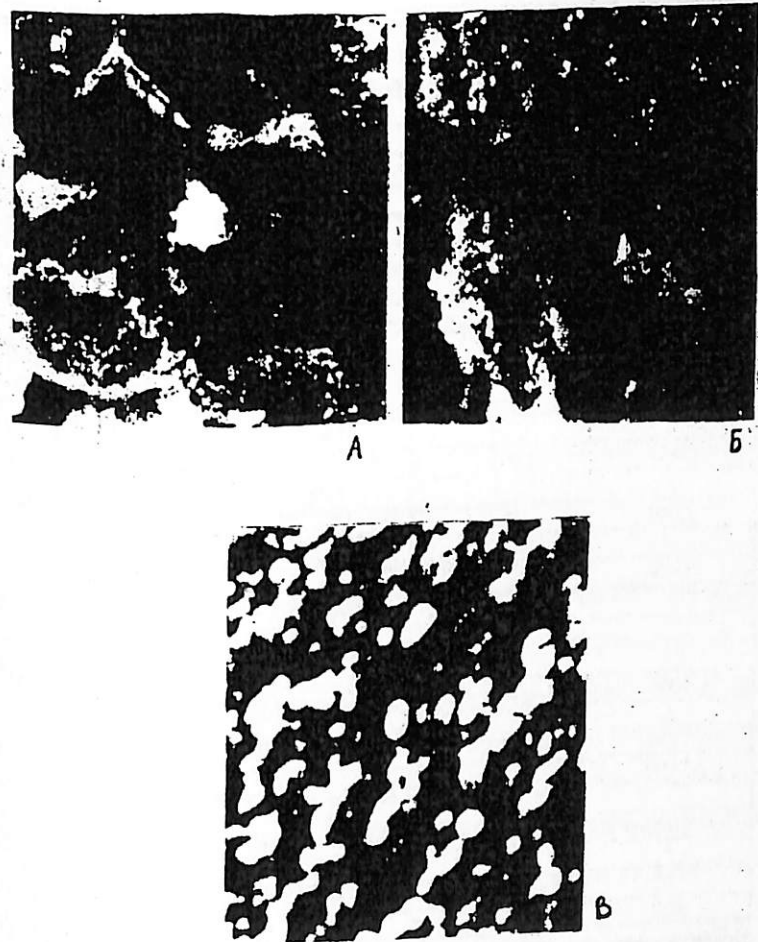


Рис. 2.2.4. Микрофотографии образцов ИПК-МФС, фосфогипс : : песок = 20 : 10 в.ч. (А) : 20 : 25 в.ч. (Б) и 20:20 в.ч. (В), Соответственно

#### 2.4. ИК – спектрокопия интерполимерных комплексов и композитов

Для структурной оценки получаемых ИПМ нами были изучены ИК-спектры исходных компонентов и ИПМ. ИК-спектры Na-КМЦ и МФС, по литературным данным, свидетельствуют о наличии различных функциональных групп в диапазоне полос поглощения 800-3450 см<sup>-1</sup> (табл. 3.1).

Таблица 2.3.1

## Отнесение полос поглощения в ИК спектрах Na-КМЦ и МФС

| Na-КМЦ [115,116]                           |                   | МФС [54,117]                               |               | Отнесение<br>Полос  |
|--|-------------------|--|---------------|---|
| Волновое число<br>$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Интенсивность     | Волновое число<br>$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Интенсивность |   |
| 1  | 2                 | 3  | 4             | 5   |
| 3450                                       | Ш.с <sup>*)</sup> | -  | -             | $\nu(\text{OH})$  |
| -  | -                 | 3445                                       | Пл.           | $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$                              |
| -  | -                 | 3350                                       | о.с.          | $\nu_{\text{ас}}(\text{OH}), \nu(\text{NH}_2)$              |
| -  | -                 | 2966                                       | Ср.           | $\nu_s(\text{CH}_2)$  |
| 2930                                       | Ср.               | -  | -             | $\nu(\text{CH}_2)$  |
| 1710                                       | Ср.               | -  | -             | $\nu(\text{CO})$  |
| -  | -                 | 1650                                       | о.с.А-I       | $\nu(\text{CO})$  |
| -  | -                 | 1585                                       | о.с.А-II      | $\delta(\text{NH}_2), \nu(\text{CN})$                       |
| 1  | 2                 | 3  | 4             | 5   |
| 1590-1600                                  | Ср.               | -  | -             | $\nu(\text{COO}^-)$   |
| -  | -                 | 1460                                       | Пл.           | $\nu_{\text{ас}}(\text{CN}), \delta(\text{CH}_2)$           |
| 1435                                       | Ср.               | -  | -             | $\delta_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$                          |
| -  | -                 | 1400                                       | Ср.           | $\nu_s(\text{CN}), \delta(\text{CH}_2)$                     |
| 1380                                       | О.сл.             | -  | -             | $\delta_s(\text{CH}_2)$                                     |
| -  | -                 | 1370                                       | Сл.           | $\delta(\text{CH})$   |
| 1340                                       | О.сл.             | -  | -             | $\gamma_w(\text{CH}_2)$                                     |
| -  | -                 | 1290-1310                                  | Пл.           | $\gamma_w(\text{CH}_2)$                                     |
| -  | -                 | 1250                                       | ср.А-III      | $\gamma_w(\text{CH}_2), \nu(\text{OCN}), \delta(\text{NH})$ |
| 1250                                       | Сл.               | -  | -             | $\gamma_w(\text{CH}_2)$                                     |
| 1  | 2                 | 3  | 4             | 5   |
| 1170                                       | Пл.               | -  | -             | маят.метиль.гр  |
| 1150                                       | О.сл.             | -  | -             | $\nu_{\text{ас}}(\text{COC})$                               |
| -  | -                 | 1150                                       | Ср.           | $\gamma_w(\text{NH}_2)$                                     |
| 1090                                       | О.сл.             | -  | -             | асим.колеб.кол  |
| -  | -                 | 1060                                       | Сл.           | $\nu(\text{COH}), \nu(\text{CN})$                           |
| -  | -                 | 1020                                       | Сл.           | $\nu(\text{CN}), \delta(\text{C-O})$                        |
| 920  | Сл.               | 920  | Сл.           | колеб. Кольца   |

\*) Примечание: ш.с.-широкая слабая, ср.-средняя, о.сл.-очень слабая, сл.-слабая, пл.-плеская

В ИК-спектре исходного фосфогипса мы наблюдали полосы поглощения, характерные для фосфорных соединений (рис.2.3.1, кр.1) при  $1150 \text{ см}^{-1}$  отвечающие валентным колебаниям  $\nu(\text{P-O})$ , при  $1070 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu(\text{POC})$ , при  $1000 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu(\text{P=O})$  и при  $970 \text{ см}^{-1}$  для  $\delta(\text{P-O})$ . Полосы поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\nu(\text{РОН})$  и при  $440 \text{ см}^{-1}$  к деформационным

колебаниям  $\delta(\text{РОН})$ . Кроме того, обнаруженная слабоинтенсивная полоса поглощения при  $950 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\nu(\text{POP})$ . На ИК спектре видна широкая полоса поглощения в области  $3700 \div 3000 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям гидроксильных групп  $\nu(\text{OH})$ , при термообработке фосфогипса при температуре  $100-110^\circ\text{C}$  исчезает. Вместо нее появляются только узкие полосы (рис.2.3.1. кр.2). Остальные полосы поглощения, при термообработке остаются практически неизменными. Можно лишь отметить, что полосы поглощения в области  $1200 \div 970 \text{ см}^{-1}$  становятся более разрешенными, а полосы поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$  несколько смещаются в коротковолновую область (до  $1600 \text{ см}^{-1}$ ).

В ИК-спектрах интерполимерного материала с наполнителем (фосфогипсом), полученного при температуре  $130^\circ\text{C}$  было замечено появление полос поглощения при  $3000 \div 2700 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к симметричным колебаниям  $\nu_s(\text{CH}_2)$  и при  $1600 \text{ см}^{-1}$  относящиеся к валентным колебаниям  $\nu(\text{CO})$ . Увеличивается также интенсивность и ширина полос  $1600 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям  $\nu(\text{CO})$ , что свидетельствует об образовании интерполимерных (водородных) связей между карбоксильными группами Na-КМЦ и карбонильными группами МФС. Поскольку полоса поглощения в этой области зависит от деформационных колебаний NH – групп, то обнаруженное можно объяснить как результат взаимодействия указанных групп с компонентами полимерного комплекса. Общее уширение полосы в области  $3500 \div 3200 \text{ см}^{-1}$  также свидетельствует об этом [118].

Надо отметить, что при добавлении фосфогипса в ИПМ происходит смещение полос поглощения фосфорных соединений в коротковолновую область для  $\nu(\text{P-O})$  на  $20 \text{ см}^{-1}$ , для  $\nu(\text{РОН})$  на  $80 \text{ см}^{-1}$  (рис.2.3.1. кр.4). Причем смещение полос поглощения усиливается с увеличением содержания фосфогипса в ИПМ (рис.3.6.). Соотношения же остальных полос поглощения и их интенсивности остаются практически неизменными. Наблюдаемые на спектрах смещения могут быть обусловлены перестройкой системы на основе P-O и P-OH связей при взаимодействии ИПМ с фосфогипсом. Известно, что образование новых связей



в системе сопровождается смещением и изменением интенсивности полос поглощения донора и акцептора [119].

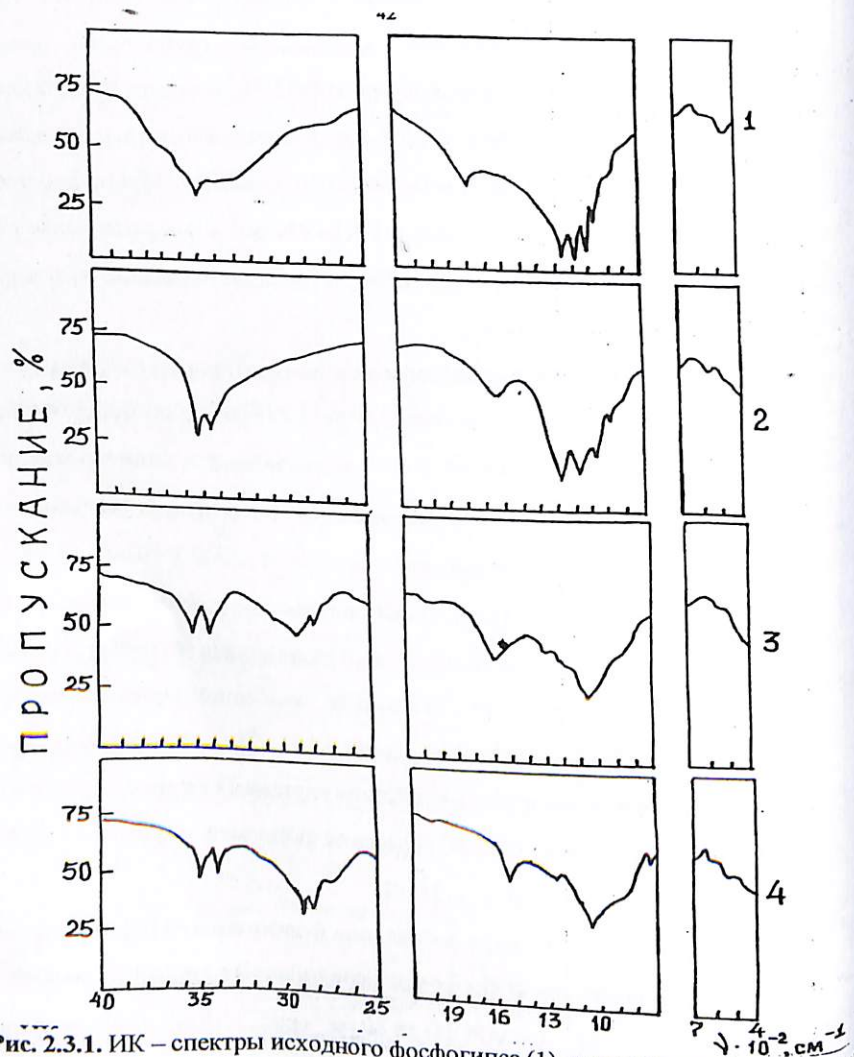


Рис. 2.3.1. ИК – спектры исходного фосфогипса (1), после термообработки при температуре 100-110° С (2), полимерного материала с фосфогипсом, полученного при температуре 130° С (3) и комнатной температуре (4). Содержание фосфогипса - 5 мас.%. ИПК – 20% (рис.2.3.1. кр.3).

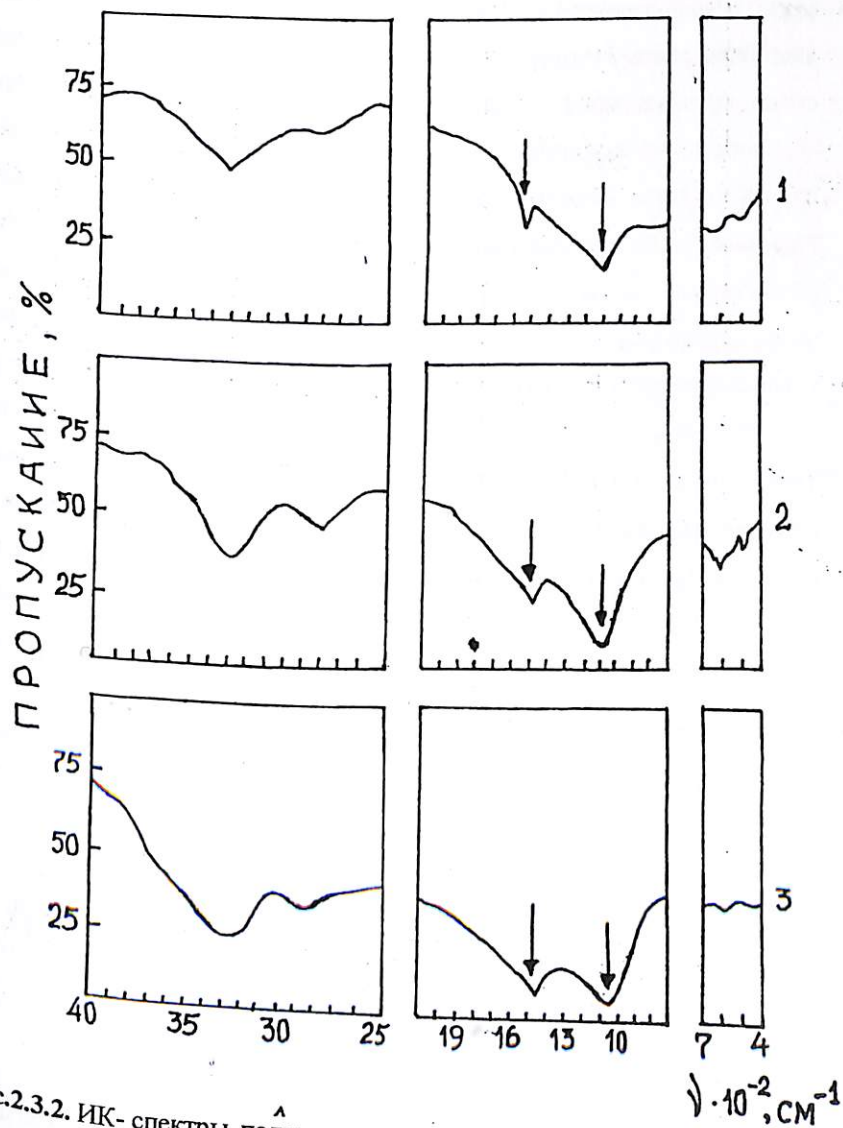
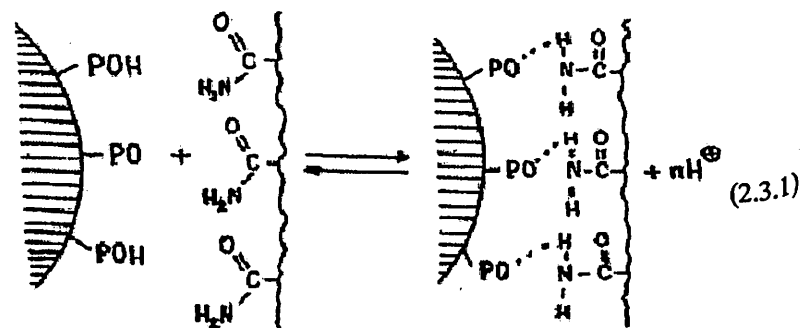


Рис.2.3.2. ИК- спектры полимерного материала с различными количествами фосфогипса: 1-10 мас. %; 2-20 мас.%; 3-30 мас.%. ИПК – 20% (рис.2.3.2. кр.3).

Результаты проведенных исследований, безусловно, чрезвычайно важны. Изучение взаимодействия фосфогипса с интерполимерными материалами представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения понимания процессов, происходящих при адсорбции макромолекул на межфазных границах. Эти данные весьма интересны и в прикладном отношении. С их помощью, например, легко объяснить эффект флокуляции и стабилизация коллоидов. Взаимодействие частиц фосфогипса с ИПМ были, исследованы и с точки зрения химического равновесия. Полученные результаты позволяют описать реакции, приводящие к образованию водородных связей между фосфорными группами фосфогипса и аминогруппами МФС.

Частицы фосфогипса можно представить, как свернутые в глобулы [120]. Такие « макромолекулы », однако, не могут претерпевать конформационных превращений и существуют только в глобулярной форме, по крайней мере, в условиях, в которых проводится исследование. Частицы же фосфогипса можно аппроксимировать сферами, имеющими достаточно узкое распределение по размерам [120]. Далее можно полагать, что в реакцию с ИПМ вступают лишь гидроксильные группы, расположенные на поверхности сфер:



Для своих экспериментов с ИПМ - фосфогипс применяли метод потенциометрического титрования, который был использован ранее для исследования реакции между Na-КМЦ и МФС [81,83]. На рис. 2.3.3 приведены кривые потенциометрического титрования ИПМ (кривая 1) и смесей фосфогипса с ИПМ (кривая 2). Из рис. 2.3.3 видно, что кривые титрования смесей ИПМ с фосфогипсом смещены вправо относительно кривой титрования ИПМ. Различия

в кривых потенциометрического титрования ИПМ и их смесей с фосфогипсом однозначно свидетельствует о том, что в основе взаимодействия ИПМ - фосфогипс лежит образование водородной связи и действительно может быть представлено схемой I. Это хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (рис.2.3.2, 3.6).

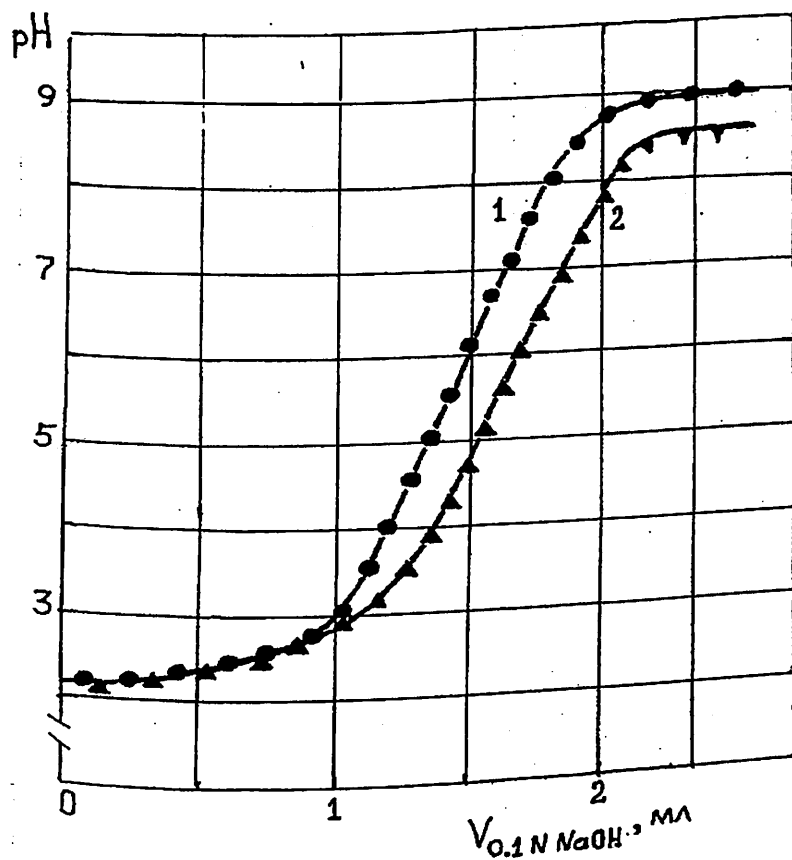
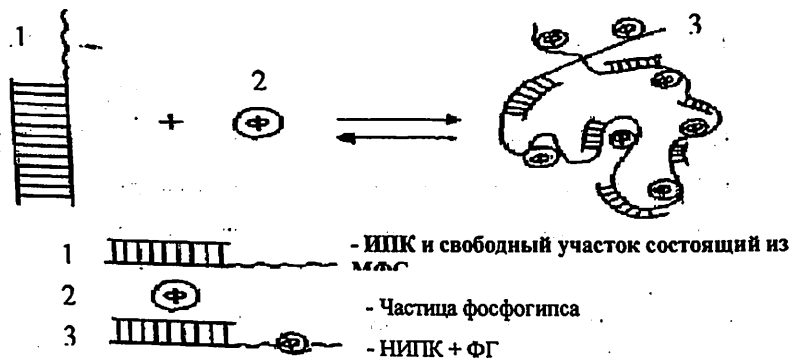


Рис.2.3.3. Кривые потенциометрического титрования ИПМ (1) и смесей фосфогипса с ИПМ (2), концентрация фосфогипса в смеси 0,70 мас. %, ИПК -0,0025 осново - моль /л.

Полученные данные позволяют представить реакцию ИПМ с фосфогипсом аналогично опубликованному ранее [8], как реакцию между химически

комплементарными линейными макромолекулами, которая схематически представляется так:



В условиях нашего эксперимента, с целью улучшения свойств ИПМ вводится полидисперсный песок. Песок, не взаимодействующий химически с макромолекулами, в основном играет роль-заполнителя. Это можно заметить из ИК-спектров ИПМ, полученных с разной концентрацией песка (рис.2.3.4). Из рис.3.8 видно, что с изменением концентрации песка ИК-спектры ИПМ практически не изменяются.

Итак, можно заключить, что реакции между ИПК -МФС, фосфогипсом и песком осуществляются одновременно. Благодаря этому в системе, содержащей ИПК-МФС, фосфогипс и песок, происходит образование сложных комплексных соединений.

Наряду с рассмотренными равновесиями реакций ассоциации, приводящих к возникновению частиц поликомплексов, необходимо рассматривать равновесие реакции, приводящей к образованию водородных связей между ИКМ-МФС и фосфорными группами фосфогипса, происходящей в уже существующих частицах интерполимерного материала.

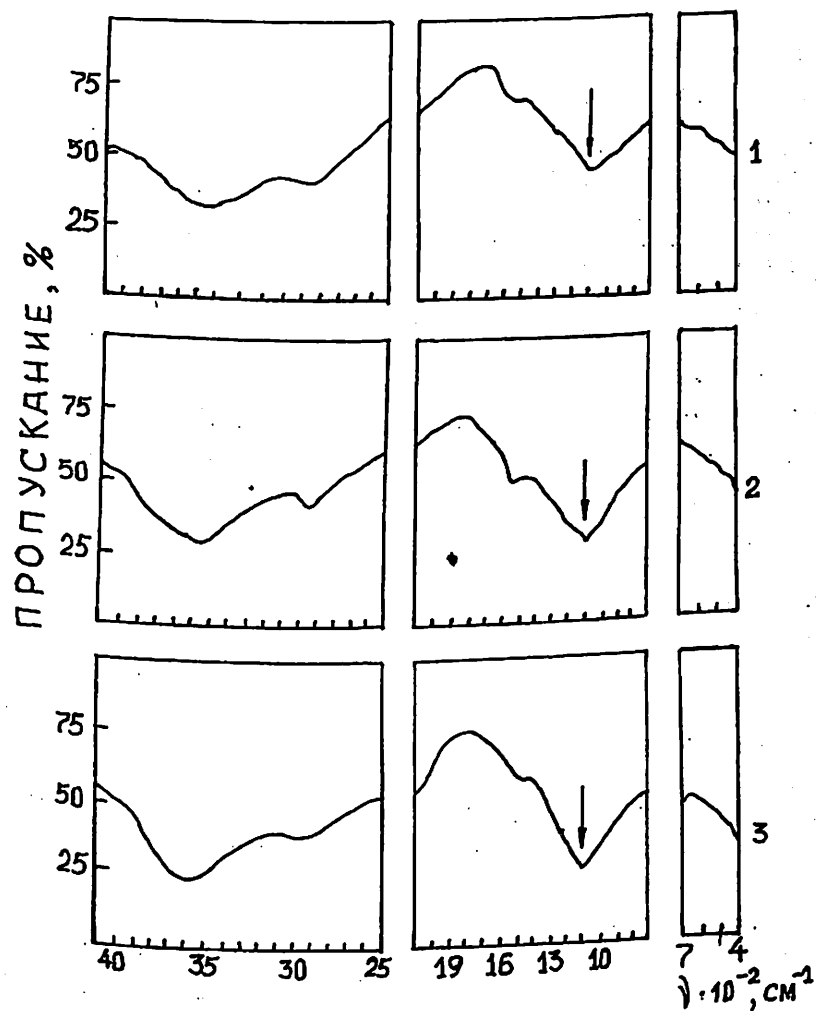
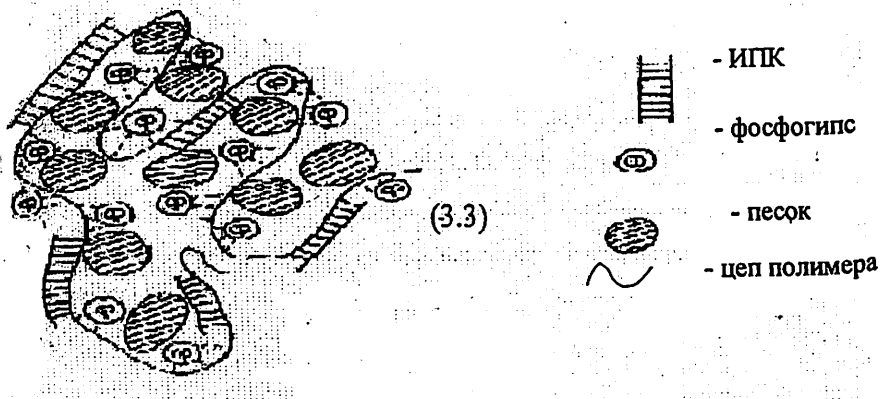


Рис. 2.3.4. ИК- спектры полимерного материала на основе ИПК-МФС+ фосфогипс (5 мас%) с различными количествами песка: 1-10мас.%; 2-20 мас. %; 3-30 мас.%.  
 ИПК-МФС+ фосфогипс (5 мас%) с различными количествами песка: 1-10мас.%; 2-20 мас. %; 3-30 мас.%.  
 $\lambda \cdot 10^{-2}, \text{см}^{-1}$

Частицы, содержащие все три компонента, изображены на схеме:



Равновесие этой реакции изображено схемой 2.3.1. Совокупное рассмотрение равновесий 2.3.1, 2.3.2 и 2.3.3 позволяет описать взаимодействие МФС с частицами фосфогипса и сделать самые общие заключения о строении образующихся ИПМ.

Из результатов проведенных исследований можно утверждать, что короткие цепочки МФС при взаимодействии с частицами фосфогипса играют роль стабилизаторов дисперсной системы. Наши заключения ни в коей мере не противоречат описанным в литературе результатам наблюдений, посвященным влиянию полимеров на состояние и устойчивость дисперсных систем [121-123]. Экспериментальные данные хорошо и просто объясняются в рамках рассмотрения взаимодействия полимера с дисперсными частицами, прежде всего с позиции реакций, протекающих комплементарными макромолекулами.

## 2.5. Механические свойства

интерполимерных комплексов и композитов

Вместе с тем, отметим, что распределение частиц наполнителя имеет существенное значение в формировании структуры и свойств получаемых материалов. Как правило, более мелкие частицы наполнителя занимают пустоты

между крупными образованиями без увеличения суммарного объема заполнителя. Высокая степень заполнения достигается при широких распределениях частиц по размерам (рис.3.3 б).

Для достижения минимальной плотности упаковки заполнителя необходимы частицы одинакового размера, обладающие высокой удельной поверхностью и требующие большого количества полимерного связующего для их смачивания.

Более однородная морфологическая структура образуется при совмещении ИПК, МФС и дисперсных наполнителей, заполнителей. Зависимость свойств композиции на уровне микроструктуры можно представить в виде обобщенной функции от количества наполнителя, его дисперсности и гранулометрического состава, интенсивности взаимодействия наполнителя с полимером, концентрации полимера, микропористости связующего и других факторов [124]. Например, прочность связующих, ИПМ при постоянной температуре определяется по следующему выражению:

$$\sigma_{св} = \sigma (C_v, S, v, K, P), \quad (3.4)$$

где  $C_v$  - степень наполнения,  $S$  - дисперсность наполнителя,  $v$  - активность поверхностного наполнителя,  $K$  - концентрация полимера,  $P$  - пористость связующего.

Особый интерес представляет универсальность зависимости  $\sigma_{св} = \sigma (C_v)$  для микроструктуры материалов, имеющих экстремум в зоне  $C_v^0$  [124, 125]:

$$C_v^0 = \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2}{K_1} + C, \quad (3.5)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  постоянные величины для конкретного компонента, характеризующие плотность вяжущего и наполнителя, их поверхностную активность и дисперсность.

Экстремальный характер зависимости свойств от степени наполнения получило физическое объяснение и соответствующее математическое описание в ряде работ [126,127].

Зависимость прочностных характеристик ИПМ от степени наполнения  $\sigma_{\text{ИПМ}} = \sigma(C_v)$  изучали на ИПК-МФС, содержащих 0, 10, 20 % ИПК. Степень наполнения варьировали в пределах  $0,5 \div 3,5$  по массе МФС. В качестве наполнителя, как выше было отмечено, использовали фосфогипс с удельной поверхностью  $0,25-0,28 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образцы, отвержденные в нормальных условиях, испытывали через 7 и 30 суток. Результаты исследований показаны на рис.3.9.

Как видно из рис. 3.9, зависимость прочности ИКМ от содержания наполнителя имеет экстремальный характер и соответствует зависимости экспериментально подтвержденной для полиэфирного, карбамидного, фуфурол-ацетонового материалов [128-130]. Форма кривой зависимости  $\sigma_{\text{ИПМ}} = \sigma(C_v)$  очень близка к статическим кривым распределения. В области оптимальных структур, кривая имеет параболическую зависимость и практически симметрична. Максимум функции соответствует оптимальной структуре и любое отклонение от  $C_v^0$  вправо или влево, означает отход от оптимальности. Установлено, что статически оптимальной структуре соответствует минимальная дисперсия показателей прочности.

На начальном участке кривой нередко наблюдается спад ниже уровня прочности полимера вследствие неоднородности структуры при малых дозах наполнителя, а также значительных объемов усадок ( $C_v \leq 1 \div 1,5$ ). Эта часть кривой характеризует область повышенного содержания ИПК и МФС в структуре.

С увеличением степени наполнения наблюдается рост числа кластеров и их размеров и, следовательно, повышается доля межфазного слоя. При этом растет и прочность наполненного материала ( $C_v > 2 \div 3$ ).

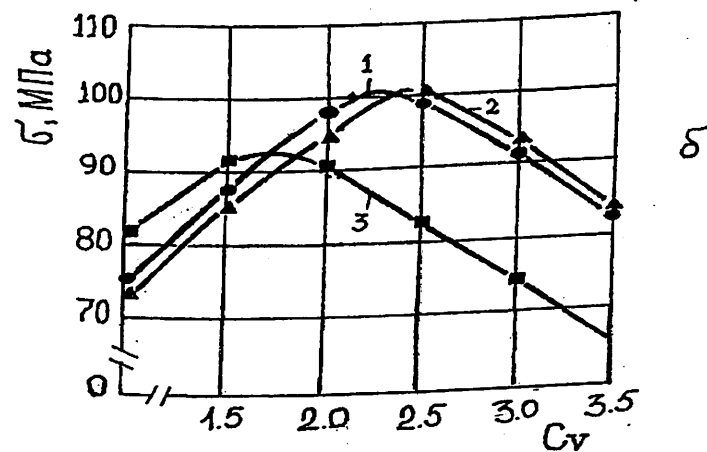
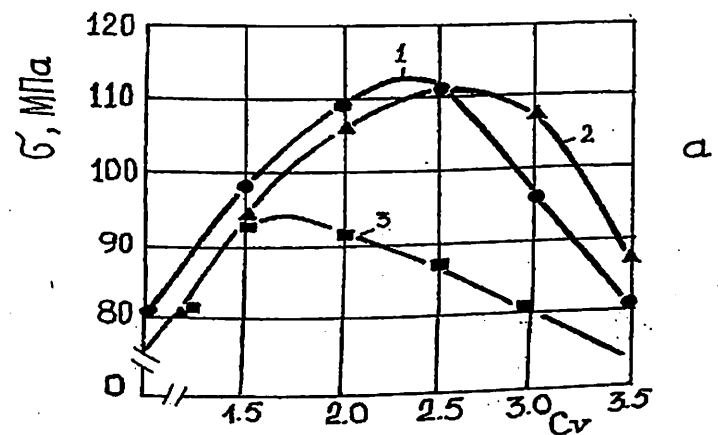


Рис.2.4.1. Зависимость прочности ИПМ от степени наполнения ( $C_v$ ): а, б- соответственно через 30;7 суток, 1,2-10;20% ИПК, 3-контрольный. Температура  $20^\circ\text{C}$ .

Показано, что дальнейшее увеличение количества наполнителя приводит к ещё большему сближению частиц, росту плотности упаковки и уменьшению толщины пленки ИПК межфазного слоя.

Таким образом, полученные нами образцы ИПМ могут находиться: при малом наполнении в объемном состоянии; при высоких наполнениях – тонкопленочном; при оптимальном наполнении - в двух состояниях одновременно.

объемном и тонкопленочном. Последнее обуславливает термодинамическую метастабильность материала, проявление которой выражается в экстремальном изменении прочности.

Как следует из рис.2.4.1, оптимальная область наполнения интерполимерных комплексных материалов находится в пределах  $1,5 < C_v < 2,5$ . С введением модификатора ИПК и по мере его увеличения эта зона (область) сдвигается вправо, т.е. в область больших наполнений. Это объясняется тем, что модификация ИПМ с ИПК-МФС увеличивает ее концентрацию, одновременно снижая вязкость. Следует указать, что последнее обстоятельство способствует образованию более тонкой пленки межфазного слоя в полимерных материалах и улучшению смачиваемости поверхности наполнителя.

Было замечено, что определение оптимального  $C_v$  зависит от вида, качества, степени дисперсности наполнителя, природы ИПК с МФС и ограничено пределами режимов отверждения. Установление зависимости между прочностью ИПМ и дисперсностью наполнителя, наполнителя является важным аспектом направленного структурообразования. Экспериментально показана роль поверхностных явлений с увеличением дисперсности наполнителя и удельной поверхности наполнителя. Это, как известно, существенно влияет на свойства материала.

Далее нами проведено исследование изменения прочности модифицированных ИПМ в зависимости от удельной поверхности наполнителя – песка, которая варьировалась от 0,05 до 0,5 м<sup>2</sup>/г при неизменной степени наполнения  $C_v=2$ . Результаты испытаний исследуемых образцов приведены на рис.2.4.2. Из этого рисунка можно видеть три области: первая (0,1-0,2 м<sup>2</sup>/г) указывает на интенсивный рост прочности по мере увеличения удельной поверхности, что объясняется уменьшением доли "объемного" полимера в структуре материала; вторая (0,2-0,3 м<sup>2</sup>/г) свидетельствует о незначительном изменении прочности. При этом ИПК в микроструктуре материала находится в тонкопленочном состоянии. Третья область (0,3-0,5 м<sup>2</sup>/г) характеризуется падением прочности, что объясняется порообразованием в результате закапсулирования несмоченных агрегатов за счет частиц высокодисперсного наполнителя.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что песок с удельной поверхностью 0,28-0,33 м<sup>2</sup>/г является наиболее оптимальным для ИПМ, независимо от количества модификатора. При этом прочность ИПМ, в зависимости

от содержания ИПК-10,20% по массе МФС (рис. 2.4.3, кривые 1,2), изменялась в 7-ми суточном возрасте, соответственно: 95 и 98 МПа; в 30-ти суточном возрасте 107 и 110 МПа.

Прочность модифицированных ИПМ во всех возрастах выше контрольных, однако, положение кривых, характеризующих изменение прочности, во времени не одинаковое. Так, продукты 10%-ной модификации имеют наилучшие показатели прочности даже через 30 сут., а 20%-ной модификации – через 7 сут., причем прирост прочности последней в дальнейшем не велик. Это можно объяснить следующим образом: через 30 суток в присутствии ИПК и наполнителя, рост прочности ИПМ обеспечивается, в основном, за счет полной поликонденсации МФС, а к 7 суткам прочность обеспечивается недостаточной степенью поликонденсации МФС.

Как сказано выше, как наполнитель так и заполнитель влияет преимущественно на надмолекулярную структуру, вернее, на относительную плотность упаковки макромолекул получаемого материала. В этом легко убедиться на основании проведенных рентгеноструктурных исследований. Установлены значения межплоскостных расстояний кристаллической структуры и относительные интенсивности рентгеновских рефлексов ИПК, фосфогипса, МФС, песка и их продуктов взаимодействия (таблица 2.4.1). Анализ полученных данных показывает, что рентгенограммы имеют интенсивные линии 60;90;64;40 и 38% соответственно с межплоскостными расстояниями 4,50;4,40;3,46;2,91; и 2,0 Å; для фосфогипса наблюдается несколько интенсивных линий 79;100;94;53;53;37% с межплоскостными расстояниями 2,99; 2,75; 2,70; 2,58; 2,16; 1,751, 1,480 Å, соответственно. На рентгенограмме карбамидно-формальдегидной смолы обнаружены интенсивные межплоскостные расстояния 6,39; 3,65; 3,142,65; 2,46; и 2,212 Å с относительной интенсивностью 36;100;36;38;26 и 18%, соответственно. В то же время, на дифрактограмме песка наблюдаются лишь три интенсивных межплоскостных расстояния 3,47;3,34;2,79 Å с относительной интенсивностью 43;100;31%.

Рис.2.4.2 Зависимость прочности ИПМ от удельной поверхности заполнителя (s); а,б - соответственно, через 30,7 суток. 1,2-10,20% ИПК, 3-контрольный

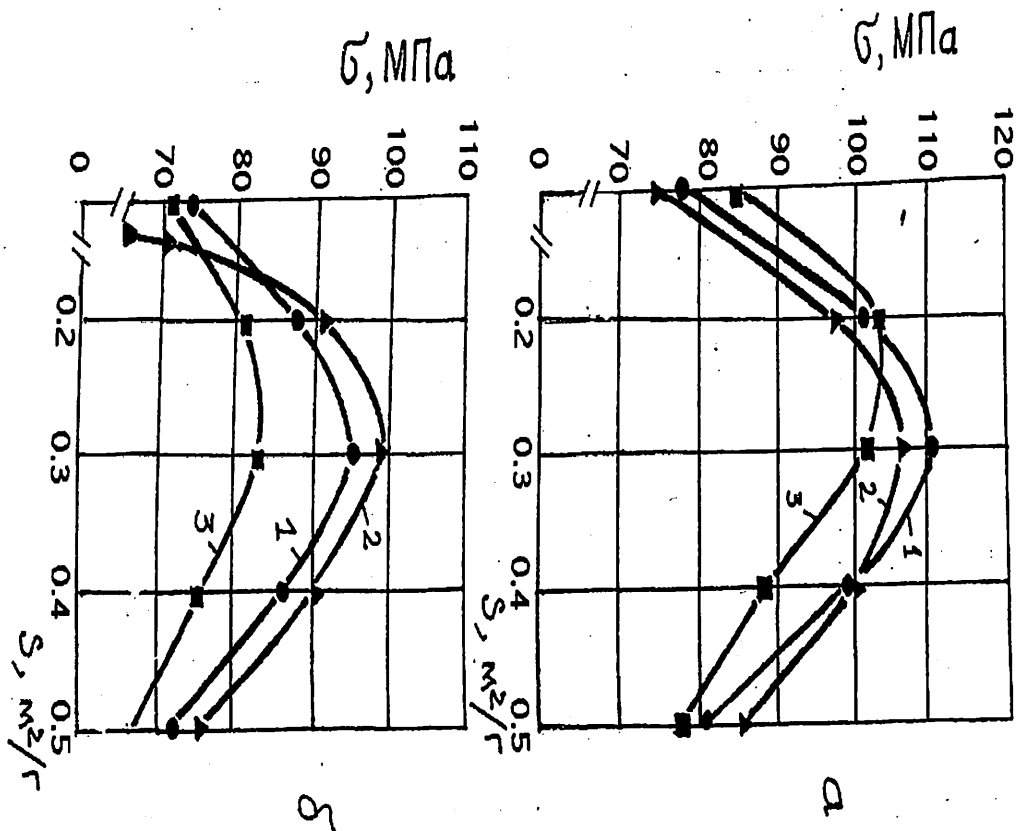


Таблица - 2.3.1.

Характеристические межплоскостные расстояния и относительные интенсивности ИПК, фосфогипса карбамидно-формальдегидной смолы, песка и их продуктов взаимодействия

| ИПК<br>d,А(%) | Фосфогипс<br>(ФГ)<br>d,А(%) | МФС<br>d,А(%) | Песок<br>d,А(%) | ФГ-20%<br>ИПК+<br>смола-20,<br>песок-30<br>d,А(%) | ФГ-15%.<br>ИПК+ смола<br>20% песок-<br>30<br>D,А(%) | ФГ - 25%.<br>ИПК+ смола<br>20%. Песок<br>- 30%<br>d,А(%) | ФГ-20%<br>ИПК+ смола<br>20% d,А(%) | ФГ-20%<br>ИПК+<br>смола-20%<br>песок-40%<br>d,А(%) |
|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------|---|---|--|------------------------------------|--|
| 4,50 (60)     | 2,99 (79)                   | 6,39 (36)     | 3,47 (43)       | 8,23 (30)   |   | 13,12 (25)   |                                    | 14,03 (30)   |
| 4,40 (90)     |                             | 3,65 (100)    | 3,34 (100)      | 7,35 (34)   |   | 12,59 (27)   |                                    | 12,59 (44)   |
|               |                             |               |                 | 5,44 (32)   | 5,95 (25)   | 11,92 (29)   | 6,00 (29)                          | 12,24 (53)   |
|               |                             |               |                 |   |   | 5,48 (32)  |                                    |  |
| 3,46 (64)     | 2,75 (100)                  | 3,14 (36)     | 2,79 (31)       | 4,22 (30)   |   | 4,22 (28)  | 4,23 (29)                          | 11,53 (44)   |
| 2,91 (40)     | 2,58 (94)                   | 2,65 (38)     |                 | 4,16 (30)   |   |  |                                    | 11,02 (35)   |
| 2,00 (38)     |                             |               |                 |   |   |  |                                    |  |
|               | 2,16 (53)                   | 2,46 (26)     |                 | 3,85 (30)   | 4,09 (30)   |  | 3,48 (53)                          | 4,22 (31)  |
|               |                             | 2,12 (18)     |                 | 3,29 (100)  | 3,33 (100)  | 3,33 (100)   | 3,35 (100)                         | 3,29 (100)   |
|               |                             |               |                 |   | 3,18 (61)   |  | 3,22 (36)                          |  |
|               | 1,751 (55)                  |               |                 | 2,22 (55)   | 3,07 (32)   |  | 3,18 (54)                          | 3,18 (36)  |
|               |                             |               |                 | 2,11 (30)   | 2,99 (31)   |  | 2,99 (60)                          | 3,01 (23)  |
|               | 1,480 (37)                  |               |                 | 1,959 (83)  |   |  | 2,80 (40)                          | 2,27 (27)  |
|               |                             |               |                 | 1,799 (41)  |   |  | 1,840 (20)                         | 1,819 (26)   |

Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность рефлексов ИПК, фосфогипса, МФС, песка и их продуктов взаимодействия приведены в таблице 3.3. Сравнения между собой указанных данных (значения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности) ИПК, фосфогипса, МФС, песка и их продуктов взаимодействий показывают, что последние имеют характерные величины межплоскостных расстояний с относительной интенсивностью, по которым можно предположить об образовании новых материалов со взаимодействием всех составляющих компонентов.

Таким образом, из вышеизложенных результатов следует, что полученные нами ИГМ на основе ИПК-МФС с дисперсными наполнителями являются действительно новыми материалами. Для них характерны специфичные структуры, а также соответствующие физико-химические и механические показатели.

Таблица 2.4.2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности ИПК, фосфогипса, карбамидно-формальдегидной смолы, песка и продуктов их взаимодействия

| Соединения                       | d, Å      | J, % | d, Å | J, % | d, Å | J, % | d, Å  | J, % | d, Å  | J, %  |    |
|----------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|----|
| 1                                | 2         | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8     | 9    | 10    | 11    |    |
| ИПК                              | 8,50      | 17   | 6,68 | 14   | 3,90 | 11   | 2,80  | 5    |       | 7     |    |
|                                  | 8,38      | 4    | 6,11 | 7    | 3,65 | 9    | 2,64  | 5    | 1,912 | 5     |    |
|                                  | 8,12      | 9    | 5,80 | 10   | 3,46 | 64   | 2,50  | 4    | 1,891 | 3     |    |
|                                  | 7,90      | 4    | 4,50 | 60   | 3,12 | 7    | 2,36  | 11   | 1,74  | 5     |    |
|                                  | 7,65      | 5    | 4,45 | 8    | 3,06 | 4    | 2,20  | 4    | 1,420 | 3     |    |
|                                  | 7,10      | 12   | 4,40 | 90   | 2,91 | 6,40 | 2,00  | 38   | 1,280 |       |    |
| Карбамидно-формальдегидная смола | 7,68      | 15   | 3,29 | 11   | 2,57 |      | 2,07  | 7    | 1,619 | 6     |    |
|                                  | 6,94      | 2    | 3,21 | 17   | 2,42 | 26   | 2,00  | 3    | 1,561 | 5     |    |
|                                  | 6,39      | 36   | 3,14 | 36   | 2,32 | 9    | 1,957 | 7    | 1,545 | 5     |    |
|                                  | 5,45      | 11   | 3,05 | 21   | 2,26 | 11   | 1,902 | 4    | 1,485 | 3     |    |
|                                  | 4,74      | 9    | 2,93 | 10   | 2,22 | 6    | 1,764 | 3    | 1,476 | 3     |    |
|                                  | 4,32      |      | 2,78 | 20   | 2,18 | 12   | 1,684 | 3    |       |       |    |
|                                  | 3,65      | 100  | 2,65 | 38   | 2,12 | 18   | 1,646 | 3    |       |       |    |
|                                  | Фосфогипс | 10,6 | 12   | 5,04 | 9    | 2,92 |       | 2,07 | 7     | 1,573 | 7  |
|                                  |           | 9,26 | 9    | 4,80 | 11   | 2,84 | 9     | 2,03 | 9     | 1,528 | 26 |
|                                  |           | 8,82 | 8    | 4,64 | 11   | 2,75 | 100   | 2,01 | 5     | 1,575 | 8  |
| 8,38                             |           | 4    | 4,53 | 12   | 2,70 | 92   | 1,961 | 13   | 1,480 | 37    |    |
| 8,17                             |           | 4    | 4,32 | 12   | 2,67 | 26   | 1,912 | 22   | 1,450 | 13    |    |
| 7,82                             |           | 5    | 4,22 | 11   | 2,66 | 26   | 1,868 | 12   | 1,420 | 5     |    |
| 7,35                             |           | 4    | 4,03 | 8    | 2,58 | 94   | 1,807 | 11   | 1,357 | 5     |    |

| 1            | 2     | 3  | 4    | 5   | 6    | 7   | 8     | 9  | 10    | 11 |
|--------------|-------|----|------|-----|------|-----|-------|----|-------|----|
|              | 709   | 6  | 3,78 | 11  | 2,52 | 5   | 1,778 | 5  | 1,315 | 5  |
|              | 6,81  | 4  | 3,60 | 3   | 2,46 | 7   | 1,751 | 53 | 1,292 | 5  |
|              | 6,49  | 4  | 3,49 | 4   | 2,42 | 12  | 1,732 | 4  | 1,280 | 3  |
|              | 6,31  | 5  | 3,34 | 7   | 2,35 | 4   | 1,679 | 5  | 1,263 | 4  |
|              | 6,08  | 4  | 3,29 | 4   | 2,29 | 14  | 1,627 | 7  |       |    |
|              | 5,81  | 8  | 3,24 | 4   | 2,27 | 11  | 1,615 | 25 |       |    |
|              | 5,52  | 6  | 3,13 | 5   | 2,16 | 53  | 1,596 | 5  |       |    |
|              | 5,20  | 7  | 2,99 | 79  | 2,12 | 5   | 1,586 | 5  |       |    |
| Мелкий песок | 20,78 | 16 | 6,65 | 12  | 3,75 | 12  | 2,53  | 7  | 1,864 | 5  |
|              | 18,35 | 99 | 6,44 | 11  | 3,70 | 4   | 2,45  | 12 | 1,840 | 12 |
|              | 16,91 | 4  | 6,08 | 9   | 3,62 | 8   | 2,40  | 5  | 1,824 | 6  |
|              | 15,7  | 10 | 5,94 | 11  | 3,47 | 43  | 2,34  | 8  | 1,808 | 12 |
|              | 14,44 | 12 | 5,78 | 7   | 3,34 | 100 | 2,31  | 7  | 1,780 | 6  |
|              | 13,35 | 12 | 5,59 | 11  | 3,24 | 9   | 2,27  | 10 | 1,753 | 4  |
|              | 12,46 | 12 | 5,47 | 10  | 3,22 | 11  | 2,23  | 3  | 1,722 | 4  |
|              | 11,72 | 9  | 5,14 | 8   | 3,1  | 17  | 2,1   | 6  | 1,693 | 4  |
|              | 11,02 | 8  | 5,06 | 9   | 3,07 | 11  | 2,12  | 11 | 1,664 | 6  |
|              | 10,35 | 3  | 4,91 | 12  | 3,01 | 24  | 2,10  | 5  | 1,637 | 3  |
|              | 9,80  | 6  | 4,78 | 6   | 2,93 | 7   | 2,08  | 4  | 1,616 | 4  |
|              | 8,82  | 5  | 4,66 | 9   | 2,89 | 6   | 2,07  | 4  | 1,583 | 5  |
|              | 8,65  | 7  | 4,61 | 11  | 2,84 | 7   | 2,05  | 8  | 1,571 | 4  |
|              | 8,17  | 10 | 4,47 | 8   | 2,79 | 31  | 2,01  | 8  | 1,561 | 4  |
|              | 8,02  | 13 | 4,22 | 14  | 2,72 | 9   | 1,975 | 4  | 1,552 | 5  |
|              | 7,35  | 18 | 4,15 | 11  | 2,66 | 6   | 1,943 | 4  |       |    |
|              | 7,21  | 13 | 3,99 | 9   | 2,58 | 4   | 1,920 | 5  |       |    |
|              | 6,79  | 14 | 3,85 | 11  | 2,55 | 11  | 1,905 | 7  |       |    |
| ФГ - 25%     | 21,48 | 15 | 6,08 | 18  | 3,18 | 21  | 2,32  | 6  | 1,735 | 6  |
| Песок - 30%  | 20,05 | 4  | 5,74 | 14  | 3,12 | 4   | 2,28  | 7  | 1,718 | 4  |
| ИПК+МФС 20%  | 18,98 | 3  | 5,48 | 32  | 3,00 | 21  | 2,27  | 7  | 1,707 | 4  |
|              | 14,49 | 20 | 5,21 | 10  | 2,97 | 9   | 2,24  | 5  | 1,693 | 4  |
|              | 13,86 | 21 | 5,13 | 18  | 2,93 | 10  | 2,22  | 4  | 1,678 | 4  |
|              | 13,12 | 25 | 5,02 | 15  | 2,91 | 10  | 2,21  | 4  | 1,665 | 7  |
|              | 12,59 | 27 | 4,91 | 20  | 2,88 | 9   | 2,20  | 5  | 1,659 | 7  |
|              | 11,92 | 29 | 4,46 | 22  | 2,82 | 8   | 2,18  | 4  | 1,637 | 6  |
|              | 11,13 | 26 | 4,54 |     | 2,80 | 17  | 2,16  | 6  | 1,620 | 5  |
|              | 10,55 | 24 | 4,47 | 14  | 2,76 | 4   | 2,12  | 15 | 1,611 | 5  |
|              | 10,25 |    | 4,35 | 16  | 2,72 | 5   | 2,10  | 9  | 1,595 | 4  |
|              | 9,75  | 16 | 4,22 | 28  | 2,68 | 5   | 2,08  | 8  | 1,570 | 6  |
|              | 9,30  | 18 | 4,14 | 20  | 2,66 | 8   | 2,05  | 4  | 1,553 | 5  |
|              | 8,82  | 12 | 4,00 | 6   | 2,63 | 5   | 2,01  | 5  | 1,534 | 7  |
|              | 8,55  | 12 | 3,94 | 3   | 2,60 | 5   | 1,971 | 7  | 1,522 | 5  |
|              | 8,02  | 10 | 3,86 | 14  | 2,54 | 6   | 1,935 | 4  | 1,504 | 4  |
|              | 7,77  | 9  | 3,71 | 10  | 2,51 | 5   | 1,920 | 3  | 1,464 | 4  |
|              | 7,58  | 6  | 3,64 | 6   | 2,49 | 8   | 1,905 | 5  | 1,451 | 3  |
|              | 7,35  | 17 | 3,55 | 12  | 2,47 | 5   | 1,881 | 3  | 1,439 | 4  |
|              | 70,5  | 20 | 3,48 | 20  | 2,46 | 8   | 1,861 | 15 | 1,421 | 3  |
|              | 6,81  | 16 | 3,42 | 15  | 2,45 | 9   | 1,840 | 9  |       |    |
|              | 6,63  | 16 | 3,33 | 100 | 2,41 | 6   | 1,811 |    |       |    |
|              | 6,31  | 14 | 3,22 | 12  | 2,37 | 10  | 1,793 | 4  |       |    |



Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность рефлексов ИПК, фосфогипса, МФС, песка и их продуктов взаимодействия приведены в таблице 3.3. Сравнения между собой указанных данных (значения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности) ИПК, фосфогипса, МФС, песка и их продуктов взаимодействий показывают, что последние имеют характерные величины межплоскостных расстояний с относительной интенсивностью, по которым можно предположить об образовании новых материалов со взаимодействием всех составляющих компонентов.

Таким образом, из вышеизложенных результатов следует, что полученные нами ИПМ на основе ИПК-МФС с дисперсными наполнителями являются действительно новыми материалами. Для них характерны специфичные структуры, а также соответствующие физико-химические и механические показатели.

Таблица 2.4.2.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности ИПК, фосфогипса, карбамидно-формальдегидной смолы, песка и продуктов их взаимодействия

| Соединения                       | d, Å | J, % | d, Å | J, % | d, Å | J, % | d, Å  | J, % | d, Å  | J, % |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| 1                                | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8     | 9    | 10    | 11   |
| ИПК                              | 8,50 | 17   | 6,68 | 14   | 3,90 | 11   | 2,80  | 5    |       | 7    |
|                                  | 8,38 | 4    | 6,11 | 7    | 3,65 | 9    | 2,64  | 5    | 1,912 | 5    |
|                                  | 8,12 | 9    | 5,80 | 10   | 3,46 | 64   | 2,50  | 4    | 1,891 | 3    |
|                                  | 7,90 | 4    | 4,50 | 60   | 3,12 | 7    | 2,36  | 11   | 1,74  | 5    |
|                                  | 7,65 | 5    | 4,45 | 8    | 3,06 | 4    | 2,20  | 4    | 1,420 | 3    |
|                                  | 7,10 | 12   | 4,40 | 90   | 2,91 | 6,40 | 2,00  | 38   | 1,280 |      |
|                                  | 7,68 | 15   | 3,29 | 11   | 2,57 |      | 2,07  | 7    | 1,619 | 6    |
| Карбамидно-формальдегидная смола | 6,94 | 2    | 3,21 | 17   | 2,42 | 26   | 2,00  | 3    | 1,561 | 5    |
|                                  | 6,39 | 36   | 3,14 | 36   | 2,32 | 9    | 1,957 | 7    | 1,545 | 5    |
|                                  | 5,45 | 11   | 3,05 | 21   | 2,26 | 11   | 1,902 | 4    | 1,485 | 3    |
|                                  | 4,74 | 9    | 2,93 | 10   | 2,22 | 6    | 1,764 | 3    | 1,476 | 3    |
|                                  | 4,32 |      | 2,78 | 20   | 2,18 | 12   | 1,684 | 3    |       |      |
|                                  | 3,65 | 100  | 2,65 | 38   | 2,12 | 18   | 1,646 | 3    |       |      |
|                                  | 3,07 |      | 2,07 |      |      |      |       |      |       |      |
| Фосфогипс                        | 10,6 | 12   | 5,04 | 9    | 2,92 |      | 2,07  | 7    | 1,573 | 7    |
|                                  | 9,26 | 9    | 4,80 | 11   | 2,84 | 9    | 2,03  | 9    | 1,528 | 26   |
|                                  | 8,82 | 8    | 4,64 | 11   | 2,75 | 100  | 2,01  | 5    | 1,575 | 8    |
|                                  | 8,38 | 4    | 4,53 | 12   | 2,70 | 92   | 1,961 | 13   | 1,480 | 37   |
|                                  | 8,17 | 4    | 4,32 | 12   | 2,67 | 26   | 1,912 | 22   | 1,450 | 13   |
|                                  | 7,82 | 5    | 4,22 | 11   | 2,66 | 26   | 1,868 | 12   | 1,420 | 5    |
|                                  | 7,35 | 4    | 4,03 | 8    | 2,58 | 94   | 1,807 | 11   | 1,357 | 5    |

| 1   | 2     | 3  | 4    | 5   | 6    | 7   | 8     | 9  | 10    | 11 |
|---|-------|----|------|-----|------|-----|-------|----|-------|----|
|   | 709   | 6  | 3,78 | 11  | 2,52 | 5   | 1,778 | 5  | 1,315 | 5  |
|   | 6,81  | 4  | 3,60 | 3   | 2,46 | 7   | 1,751 | 53 | 1,292 | 5  |
|   | 6,49  | 4  | 3,49 | 4   | 2,42 | 12  | 1,732 | 4  | 1,280 | 3  |
|   | 6,31  | 5  | 3,34 | 7   | 2,35 | 4   | 1,679 | 5  | 1,263 | 4  |
|   | 6,08  | 4  | 3,29 | 4   | 2,29 | 14  | 1,627 | 7  |       |    |
|   | 5,81  | 8  | 3,24 | 4   | 2,27 | 11  | 1,615 | 25 |       |    |
|   | 5,52  | 6  | 3,13 | 5   | 2,16 | 53  | 1,596 | 5  |       |    |
|   | 5,20  | 7  | 2,99 | 79  | 2,12 | 5   | 1,586 | 5  |       |    |
| Мелкий песок                              | 20,78 | 16 | 6,65 | 12  | 3,75 | 12  | 2,53  | 7  | 1,864 | 5  |
|   | 18,35 | 99 | 6,44 | 11  | 3,70 | 4   | 2,45  | 12 | 1,840 | 12 |
|   | 16,91 | 4  | 6,08 | 9   | 3,62 | 8   | 2,40  | 5  | 1,824 | 6  |
|   | 15,   | 10 | 5,94 | 11  | 3,47 | 43  | 2,34  | 8  | 1,808 | 12 |
|   | 14,44 | 12 | 5,78 | 7   | 3,34 | 100 | 2,31  | 7  | 1,780 | 6  |
|   | 13,35 | 12 | 5,59 | 11  | 3,24 | 9   | 2,27  | 10 | 1,753 | 4  |
|   | 12,46 | 12 | 5,47 | 10  | 3,22 | 11  | 2,23  | 3  | 1,722 | 4  |
|   | 11,72 | 9  | 5,14 | 8   | 3,   | 17  | 2,1   | 6  | 1,693 | 4  |
|   | 11,02 | 8  | 5,06 | 9   | 3,07 | 11  | 2,12  | 11 | 1,664 | 6  |
|   | 10,35 | 3  | 4,91 | 12  | 3,01 | 24  | 2,10  | 5  | 1,637 | 3  |
|   | 9,80  | 6  | 4,78 | 6   | 2,93 | 7   | 2,08  | 4  | 1,616 | 4  |
|   | 8,82  | 5  | 4,66 | 9   | 2,89 | 6   | 2,07  | 4  | 1,583 | 5  |
|   | 8,65  | 7  | 4,61 | 11  | 2,84 | 7   | 2,05  | 8  | 1,571 | 4  |
|   | 8,17  | 10 | 4,47 | 8   | 2,79 | 31  | 2,01  | 8  | 1,561 | 4  |
|   | 8,02  | 13 | 4,22 | 14  | 2,72 | 9   | 1,975 | 4  | 1,552 | 5  |
|   | 7,35  | 18 | 4,15 | 11  | 2,66 | 6   | 1,943 | 4  |       |    |
|   | 7,21  | 13 | 3,99 | 9   | 2,58 | 4   | 1,920 | 5  |       |    |
|   | 6,79  | 14 | 3,85 | 11  | 2,55 | 11  | 1,905 | 7  |       |    |
| ФГ - 25%<br>Песок - 30%<br>ИПК+МФС<br>20% | 21,48 | 15 | 6,08 | 18  | 3,18 | 21  | 2,32  | 6  | 1,735 | 6  |
|   | 20,05 | 4  | 5,74 | 14  | 3,12 | 4   | 2,28  | 7  | 1,718 | 4  |
|   | 18,98 | 3  | 5,48 | 32  | 3,00 | 21  | 2,27  | 7  | 1,707 | 4  |
|   | 14,49 | 20 | 5,21 | 10  | 2,97 | 9   | 2,24  | 5  | 1,693 | 4  |
|   | 13,86 | 21 | 5,13 | 18  | 2,93 | 10  | 2,22  | 4  | 1,678 | 4  |
|   | 13,12 | 25 | 5,02 | 15  | 2,91 | 10  | 2,21  | 4  | 1,665 | 7  |
|   | 12,59 | 27 | 4,91 | 20  | 2,88 | 9   | 2,20  | 5  | 1,659 | 7  |
|   | 11,92 | 29 | 4,46 | 22  | 2,82 | 8   | 2,18  | 4  | 1,637 | 6  |
|   | 11,13 | 26 | 4,54 |     | 2,80 | 17  | 2,16  | 6  | 1,620 | 5  |
|   | 10,55 | 24 | 4,47 | 14  | 2,76 | 4   | 2,12  | 15 | 1,611 | 5  |
|   | 10,25 |    | 4,35 | 16  | 2,72 | 5   | 2,10  | 9  | 1,595 | 4  |
|   | 9,75  | 16 | 4,22 | 28  | 2,68 | 5   | 2,08  | 8  | 1,570 | 6  |
|   | 9,30  | 18 | 4,14 | 20  | 2,66 | 8   | 2,05  | 4  | 1,553 | 5  |
|   | 8,82  | 12 | 4,00 | 6   | 2,63 | 5   | 2,01  | 5  | 1,534 | 7  |
|   | 8,55  | 12 | 3,94 | 3   | 2,60 | 5   | 1,971 | 7  | 1,522 | 5  |
|   | 8,02  | 10 | 3,86 | 14  | 2,54 | 6   | 1,935 | 4  | 1,504 | 4  |
|   | 7,77  | 9  | 3,71 | 10  | 2,51 | 5   | 1,920 | 3  | 1,464 | 4  |
|   | 7,58  | 6  | 3,64 | 6   | 2,49 | 8   | 1,905 | 5  | 1,451 | 3  |
|   | 7,35  | 17 | 3,55 | 12  | 2,47 | 5   | 1,881 | 3  | 1,439 | 4  |
|   | 70,5  | 20 | 3,48 | 20  | 2,46 | 8   | 1,861 | 15 | 1,421 | 3  |
|   | 6,81  | 16 | 3,42 | 15  | 2,45 | 9   | 1,840 | 9  |       |    |
|   | 6,63  | 16 | 3,33 | 100 | 2,41 | 6   | 1,811 |    |       |    |
|   | 6,31  | 14 | 3,22 | 12  | 2,37 | 10  | 1,793 | 4  |       |    |

| 1                                      | 2     | 3  | 4    | 5   | 6    | 7   | 8     | 9  | 10    | 11 |
|--|-------|----|------|-----|------|-----|-------|----|-------|----|
| ФГ-20%<br>ИПК+МФС<br>С-20%             | 20,78 | 27 | 6,57 | 18  | 3,86 | 26  | 2,52  | 13 | 1,890 | 10 |
|  | 18,35 | 20 | 6,40 | 11  | ,85  | 30  | 2,50  | 13 | 1,868 | 10 |
|  | 13,77 | 18 | 6,15 | 16  | 3,73 | 23  | 2,47  | 13 | 1,859 | 20 |
| Песок -30%                             | 12,96 | 27 | 5,77 | 23  | 3,66 | 15  | 2,42  | 16 | 1,812 | 20 |
|  | 12,04 | 27 | 5,56 | 16  | 3,55 | 14  | 2,38  | 12 | 1,799 | 41 |
|  | 10,64 | 18 | 5,44 | 32  | 3,51 | 23  | 2,30  | 10 | 1,760 | 16 |
|  | 10,06 | 10 | 5,20 | 28  | 3,42 | 17  | 2,25  | 27 | 1,732 | 17 |
|  | 9,30  | 17 | 5,13 | 20  | 3,37 | 21  | 2,22  | 55 | 1,716 | 15 |
|  | 8,82  | 8  | 5,08 | 20  | 3,29 | 100 | 2,18  | 17 | 1,678 | 15 |
|  | 8,65  | 7  | 4,91 | 27  | 3,18 | 23  | 2,17  | 17 | 1,659 | 23 |
|  | 8,45  | 10 | 4,82 | 20  | 3,07 | 27  | 2,14  | 15 | 1,638 | 16 |
|  | 8,23  | 30 | 4,66 | 27  | 2,98 | 21  | 2,11  | 30 | 1,677 | 9  |
|  | 8,02  | 25 | 4,46 | 16  | 2,95 | 25  | 2,07  | 20 | 1,592 | 9  |
|  | 7,85  | 25 | 4,36 | 23  | 2,90 | 21  | 2,02  | 7  | 1,578 | 5  |
|  | 7,03  | 27 | 4,16 | 30  | 2,71 | 23  | 1,935 | 20 |       |    |
|  | 6,81  | 27 | 4,09 | 30  | 2,63 | 23  | 1,927 | 17 |       |    |
|  | 6,71  | 26 | 3,94 | 20  | 2,57 | 14  | 1,915 | 18 |       |    |
| ФГ-15%<br>Песок-30%<br>ИПК+МФС-<br>20% | 20,78 | 15 | 5,30 | 13  | 3,18 | 61  | 2,33  | 10 | 1,742 | 3  |
|  | 18,35 | 5  | 5,20 | 20  | 3,07 | 14  | 2,27  | 16 | 1,721 | 8  |
|  | 15    | 14 | 5,14 | 20  | 3,02 | 32  | 2,22  | 13 | 1,701 | 3  |
|  | 13,60 | 15 | 5,07 | 14  | 2,99 | 31  | 2,    | 12 | 1,693 | 6  |
|  | 12,59 | 27 | 4,97 | 13  | 2,95 | 20  | 2,16  | 6  | 1,666 | 10 |
|  | 11,02 | 21 | 4,81 | 10  | 2,89 |     | 2,13  | 26 | 1,660 | 10 |
|  | 10,16 | 17 | 4,51 | 11  | 2,84 | 15  | 2,08  | 10 | 1,621 | 5  |
|  | 9,80  | 15 | 4,43 | 13  | 2,79 | 28  | 2,05  | 9  | 1,615 | 5  |
|  | 9,54  | 9  | 4,39 | 10  | 2,73 | 8   | 2,03  | 6  | 1,604 | 7  |
|  | 8,82  | 15 | 4,28 | 13  | 2,71 | 7   | 1,990 | 7  | 1,566 | 5  |
|  | 8,17  | 11 | 4,22 | 24  | 2,65 | 10  | 1,967 | 11 | 1,555 | 5  |
|  | 7,85  | 12 | 4,03 | 18  | 2,62 | 10  | 1,917 | 6  | 1,535 | 11 |
|  | 7,61  | 18 | 3,85 | 7   | 2,59 | 10  | 1,900 | 6  | 1,492 | 5  |
|  | 7,05  | 14 | 3,75 | 5   | 2,52 | 5   | 1,889 | 6  | 1,471 | 7  |
|  | 6,79  | 23 | 3,70 | 10  | 2,49 | 7   | 1,861 | 10 | 1,445 | 5  |
|  | 6,40  | 21 | 3,51 | 18  | 2,47 | 7   | 1,840 | 16 | 1,431 | 4  |
|  | 6,31  | 17 | 3,45 | 22  | 2,44 | 15  | 1,809 | 18 | 1,403 | 5  |
|  | 5,95  | 25 | 3,33 | 100 | 2,36 | 8   | 1,776 | 6  | 1,376 | 7  |
| Песок-20%<br>ФГ-20%<br>ИПК+МФС-<br>20% | 20,73 | 15 | 6,83 | 9   | 4,14 | 8   | 2,60  | 6  | 1,890 | 5  |
|  | 19,32 | 12 | 6,79 | 12  | 4,03 | 5   | 2,54  | 8  | 1,864 | 13 |
|  | 18,24 | 7  | 6,31 | 15  | 3,96 | 6   | 2,49  | 6  | 1,840 | 23 |
|  | 16,20 | 3  | 6,00 | 29  | 3,85 | 6   | 2,45  | 12 | 1,815 | 18 |
|  | 13,95 | 6  | 5,52 | 9   | 3,76 | 4   | 2,42  | 6  | 1,798 | 6  |
|  | 13,49 | 6  | 5,36 | 8   | 3,69 | 5   | 2,33  | 13 | 1,753 | 4  |
|  | 11,98 | 6  | 5,29 | 9   | 3,48 | 53  | 2,27  | 10 | 1,737 | 7  |
|  | 11,02 | 9  | 5,20 | 11  | 3,35 | 100 | 2,23  | 7  | 1,723 | 6  |
|  | 10,45 | 12 | 5,02 | 9   | 3,22 | 36  | 2,    | 10 | 1,691 | 10 |
|  | 10,06 | 8  | 4,83 | 13  | 3,18 | 54  | 2,13  | 13 | 1,665 | 10 |
|  | 9,94  | 8  | 4,78 | 8   | 2,99 | 60  | 2,08  | 9  | 1,649 | 6  |
|  | 9,18  | 7  | 4,66 | 8   | 2,88 | 16  | 2,02  | 4  | 1,644 | 5  |
|  | 8,72  | 9  | 4,58 | 8   | 2,84 | 16  | 1,994 | 6  | 1,616 | 2  |
|  | 8,02  | 7  | 4,47 | 8   | 2,80 | 40  | 1,975 | 7  | 1,596 | 3  |
|  | 7,40  | 11 | 4,35 | 7   | 2,72 | 8   | 1,935 | 4  |       |    |
|  | 7,05  | 6  | 4,23 | 29  | 2,67 | 6   | 1,906 | 8  |       |    |

| 1                                      | 2     | 3  | 4    | 5  | 6    | 7   | 8    | 9  | 10    | 11 |
|--|-------|----|------|----|------|-----|------|----|-------|----|
| Песок-40%<br>ИПК+МФС-<br>20%<br>ФГ-20% | 20,78 | 13 | 6,22 | 15 | 4,06 | 10  | 2,82 | 11 | 2,13  | 18 |
|  |       | 10 | 6,02 | 10 | 4,03 | 10  | 2,79 | 16 | 2,08  | 11 |
|  | 16,32 | 15 | 5,97 |    | 3,98 | 6   | 2,74 | 11 | 2,05  | 10 |
|  | 14,03 | 30 | 5,81 | 11 | 3,93 | 6   | 2,71 | 10 | 2,01  | 6  |
|  | 12,59 | 44 | 5,68 | 8  | 3,89 | 10  | 2,67 | 9  | 1,992 | 13 |
|  | 12,24 | 53 | 5,50 | 8  | 3,76 | 15  | 2,64 | 6  | 1,967 | 22 |
|  | 11,53 | 44 | 5,40 | 18 | 3,69 | 8   | 2,62 | 11 | 1,928 | 5  |
|  | 11,02 | 35 | 5,32 | 16 | 3,65 | 6   | 2,60 | 10 | 1,905 | 8  |
|  | 10,50 | 27 | 5,20 | 15 | 3,61 | 6   | 2,56 | 11 | 1,868 | 12 |
|  | 9,80  | 21 | 5,06 | 18 | 3,55 | 13  | 2,49 | 11 | 1,841 | 11 |
|  | 9,30  | 31 | 4,86 | 15 | 3,44 | 5   | 2,45 | 15 | 1,819 | 26 |
|  | 8,99  | 15 | 4,76 | 11 | 3,29 | 100 | 2,42 | 16 | 1,798 | 11 |
|  | 8,32  | 10 | 4,71 | 10 | 3,22 | 15  | 2,41 | 9  | 1,785 | 11 |
|  | 8,02  | 10 | 4,61 | 11 | 3,18 | 36  | 2,36 | 11 | 1,764 | 5  |
|  | 7,63  | 16 | 4,47 | 12 | 3,12 | 10  | 2,32 | 9  | 1,737 | 6  |
|  | 7,45  | 15 | 4,37 | 11 | 3,01 | 23  | 2,27 | 27 | 1,723 | 7  |
|  | 7,03  | 12 | 4,32 | 11 | 2,97 | 11  | 2,25 | 16 | 1,704 | 6  |
|  | 6,79  | 15 | 4,22 | 31 | 2,92 | 16  | 2,20 | 12 | 1,698 | 5  |
|  | 6,55  | 13 | 4,13 | 6  | 2,86 | 11  | 2,15 | 11 | 1,665 | 7  |

В заключении можно отметить, что проведенные исследования позволили установить прямую зависимость между видом связей, структурой, и свойствами конечного продукта - интерполимерного материала. Образование неоднородных (гетерогенных) структур в системе ИПМ естественно приводит к неравномерному распределению нагрузки и понижению прочностных свойств ИПМ. Наименьшая гетерогенность системы, а, следовательно, и наибольшая прочность достигается для ИПМ наполнением  $C_v = 2$  и песком с удельной поверхностью 0,28-0,33 м<sup>2</sup>/г. Результаты рентгеновского исследования свидетельствуют о том, что изменение состава ИПМ непременно приводит к возникновению иной структуры ИПМ. Другими словами, появляются возможности получать ИПМ на основе ИПК-МФС с дисперсными наполнителями с заданными свойствами и структурой.

## 2.6. Физико и физико-механические свойства интерполимерных композитных материалов

Известно, что введение дисперсных наполнителей в полимеры приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств получаемых композиционных материалов. Это обуславливается изменением подвижности макромолекул в граничных слоях, ориентирующим влиянием поверхности наполнителя, различными видами взаимодействий полимеров с ней,

а также влиянием наполнителей на химическое строение и структуру полимеров. На результат указанных видоизменений существенно влияет присутствие при отверждении и полимеризации мономеров (или олигомеров).

Как отмечалось ранее, в работе [83] сообщались, пути улучшения свойств ИПК на основе КМЦ и МФС путем изменения природы межмолекулярных связей действующих компонентов. При эквимольном соотношении исходных компонентов образуется ИПК, а при избытке одного из компонентов - интерполимерный материал (ИПМ). В данной работе использовали ИПМ при соотношениях компонентов  $\text{Na-КМЦ:МФС}=0,4:0,6$  ( в расчете на все звенья МФС), то есть в избытке МФС. При недостатке в смеси  $\text{Na-КМЦ}$  происходит поликонденсация МФС, о чем свидетельствует появление мутности из-за образования нерастворимой трехмерной МФС. Отсюда следует, что полимеры МФС, включенные в состав ИПК, не способны к дальнейшим реакциям поликонденсации. Ибо неизбежно образуются нерастворимые сшитые полимеры, а это в свою очередь увеличивает механическую прочность, водостойкость. Все это соответствующим образом регулируется с помощью фосфогипса и песка. Физико-химические свойства образцов ИПМ-фосфогипс-песок приведены в таблице 2.5.1. Была проведена серия опытов, в которых, при постоянном соотношении основных компонентов (ИПМ-30 весовых частей (в.ч), песок-30 в.ч.) менялось содержание фосфогипса.

Таблица 2.5.1.

Физико-механические свойства образцов ИПМ

с изменением количеству ФГ

| № п/п | Образец ИПМ, в.ч. | песок, в.ч. | Фосфогипс, в.ч. | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ *) | Общая пористость, % (по бензолу) *) |
|-------|-------------------|-------------|-----------------|--|-------------------------------------|
| 1     | 30                | 30          | 15              | 5,4  | 40                                  |
| 2     | 30                | 30          | 17              | 5,2  | 39                                  |
| 3     | 30                | 30          | 20              | 3,2  | 25                                  |
| 4     | 30                | 30          | 23              | 2,1  | 23,2                                |
| 5     | 30                | 30          | 25              | 2,0  | 20                                  |
| 6     | 30                | 30          | 30              | 1,5  | 10                                  |

\*) удельную поверхность и пористость определяли по методике [131].

а также влиянием наполнителей на химическое строение и структуру полимеров. На результат указанных видоизменений существенно влияет присутствие при отверждении и полимеризации мономеров (или олигомеров).

Как отмечалось ранее, в работе [83] сообщались, пути улучшения свойств ИПК на основе КМЦ и МФС путем изменения природы межмолекулярных связей действующих компонентов. При эквимольном соотношении исходных компонентов образуется ИПК, а при избытке одного из компонентов - интерполимерный материал (ИПМ). В данной работе использовали ИПМ при соотношениях компонентов Na-КМЦ:МФС=0,4:0,6 ( в расчете на все звенья МФС), то есть в избытке МФС. При недостатке в смеси Na-КМЦ происходит поликонденсация МФС, о чем свидетельствует появление мутности из-за образования нерастворимой трехмерной МФС. Отсюда следует, что полимеры МФС, включенные в состав ИПК, не способны к дальнейшим реакциям поликонденсации. Ибо неизбежно образуются нерастворимые сшитые полимеры, а это в свою очередь увеличивает механическую прочность, водостойкость. Все это соответствующим образом регулируется с помощью фосфогипса и песка. Физико-химические свойства образцов ИПМ-фосфогипс-песок приведены в таблице 2.5.1. Была проведена серия опытов, в которых, при постоянном соотношении основных компонентов (ИПМ-30 весовых частей (в.ч), песок-30 в.ч.) менялось содержание фосфогипса.

Таблица 2.5.1.

Физико-механические свойства образцов ИПМ  
с изменением количества ФГ

| № п/п | Образец ИПМ, в.ч. | песок, в.ч. | Фосфогипс, в.ч. | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г *) | Общая пористость, в% (по бензолу) *) |
|-------|-------------------|-------------|-----------------|--|--------------------------------------|
| 1     | 30                | 30          | 15              |  |                                      |
| 2     | 30                | 30          | 17              | 5,4  | 40                                   |
| 3     | 30                | 30          | 20              | 5,2  | 39                                   |
| 4     | 30                | 30          | 23              | 3,2  | 25                                   |
| 5     | 30                | 30          | 25              | 2,1  | 23,2                                 |
| 6     | 30                | 30          | 30              | 2,0  | 20                                   |
|       |                   |             |                 | 1,5  | 10                                   |

\*) удельную поверхность и пористость определяли по методике [131].

Образцы, изготовленные по указанным рецептурам, далее исследовались на прочность (сжатие) и на фильтрующую способность (коэффициент фильтрации). Полученные результаты приведены на рисунке 2.5.1. Из рисунка видно, что при увеличении содержания фосфогипса в ИКМ повышается прочность материала. Однако, фильтруемость и водостойкость его заметно снижается, следовательно, фосфогипс должен добавляться в оптимальном количестве. Эксперименты показывают, что увеличение содержания песка в материале существенно улучшает коэффициент фильтрации ИПМ, но снижает его прочность (рис.2.5.2). Песок в процессе эксплуатации непременно будет вымываться, и образующиеся пустоты облегчают дальнейшее разрушение материала. Поэтому содержание песка также должно быть оптимальным (20-40). Увеличение содержания смолы в материале повышает прочность, но снижает фильтруемость ИПМ. И, наконец, содержание поликомплекса в материале увеличивает водостойкость получаемого материала.

Как известно [12,26,81,83], при образовании ИПК происходит конформационные изменения макромолекул в зависимости от соотношения компонентов полимер-полимерных комплексов. Отметим, что при добавлении МФС к раствору Na-КМЦ происходит аналогичный процесс, взаимодействие макромолекул приводит к образованию двухтяжных клубкообразных структур ИПК. В случае наличия избыточного количества МФС получаются материалы с гетерогенной структурой. Макромолекулы МФС образуют трехмерносшитые частицы. Образование гетерогенных структур в системах ИПК-МФС обуславливает неравномерное распределение нагрузки. Иными словами с увеличением МФС в ИПК сначала его прочность повышается, проходит через максимум при 30 весовых частях МФС по отношению к ИПК, далее постепенно уменьшается (рис.2.5.3). На это указывает снижение модуля упругости [109].

Было установлено, что оптимальным содержанием песка в материале является 20÷40 в.ч. на 60 в.ч. смолы и 20÷30 в.ч. ИПК. Комплексом свойств обладают материалы, содержащие 25-30 в.ч. фосфогипса. С учетом результатов исследований были приготовлены три типа образцов, содержащих 20, 30 и 40

в.ч. песка. Далее в одинаковых условиях их выдерживали в суховоздушном состоянии и периодически определяли прочность на сжатие.

Полученные данные представлены на рис.2.5.4. На их основе можно судить о зависимости прочности образцов, содержащих различное количество песка, от времени их хранения в суховоздушном состоянии. Как видно из рисунка, прочность образцов содержащих 20 в.ч. песка вначале будет самой высокой в суховоздушном состоянии, а затем, резко снижается. Поэтому эти образцы были исключены из дальнейшего исследования. Во время экспериментов было замечено, что сухой воздух отрицательно влияет на прочность образцов, лишь через 20 суток после их изготовления прочность образцов становится стабильной. Это связано, по-видимому, с процессом поликонденсации МФС. Из рисунка 2.5.4 можно заключить, что содержание 30 в. ч. песка для данного материала является оптимальным.

Для определения химической стойкости исследуемых образцов их погружали в ванны, содержащие 20%-ный раствор NaCl и "агрессивную среду". Последняя представляла собой смесь водных растворов следующих солей: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. После определенного периода времени экспонирования образцов в растворах указанных солей, образцы вынимались из ванн, сушились фильтровальной бумагой и подвергались испытанию на сжатие. Данные приведены на рис.3.15. Как видно из рис.3.15, образец с содержанием 30 в.ч. песка обеспечивает более высокую прочность при хранении его в 20%-ном растворе NaCl и агрессивной среде. В воде же, прочность его с начала экспонирования до 20 суток уменьшается, потом становится постоянной. Предполагается, что вначале экспонирования свободная вода препятствует образованию прочных адгезионных связей в контактной зоне между ИПК, смолой и ФГ, песком и поэтому понижает прочность и плотность. Кроме того, вода инициирует линейную усадку образца.

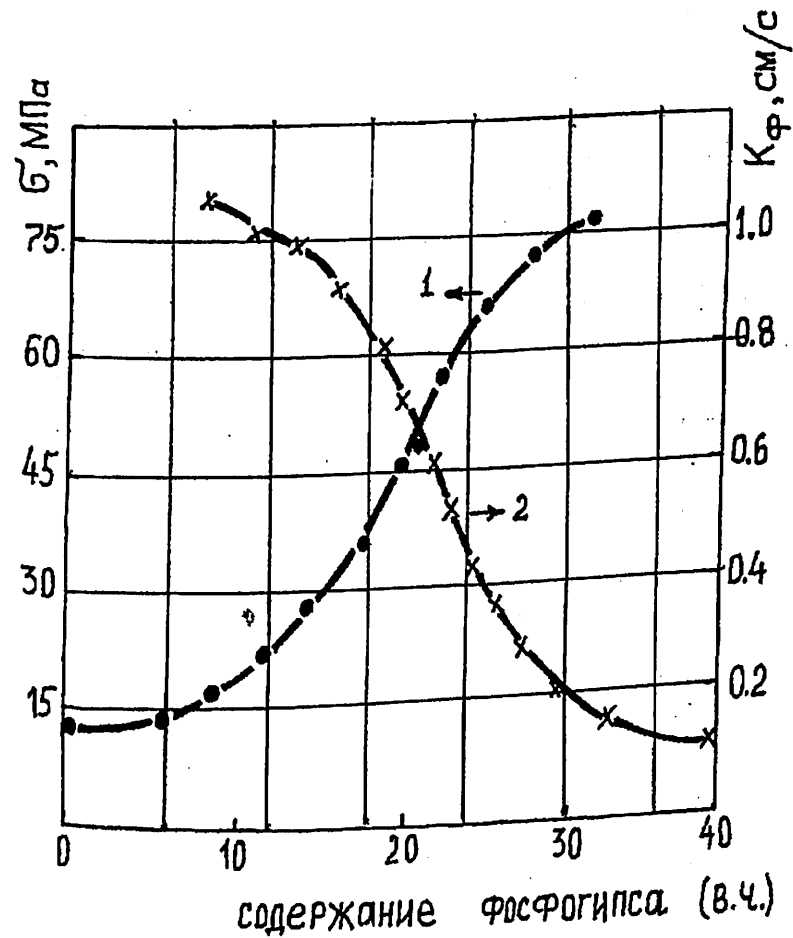


Рис.2.5.1. Зависимость прочности (1) и коэффициента фильтрации (2) материала от содержания фосфогипса

Известно [132], что при введении заполнителя в полимер, происходит его неравномерное распределение в объеме полимерного образца, возникают ассоциаты - кластеры, обладающие минимальной поверхностной энергией. Надо полагать, что увеличение прочности образца в агрессивной среде и в растворе NaCl (рис.3.15) обуславливается по следующей причине: в присутствии наполнителей — различных солей непременно происходит увеличение числа

кластеров и следовательно, возрастает доля межфазного слоя. Благодаря его связующей роли и происходит упрочнение образца.

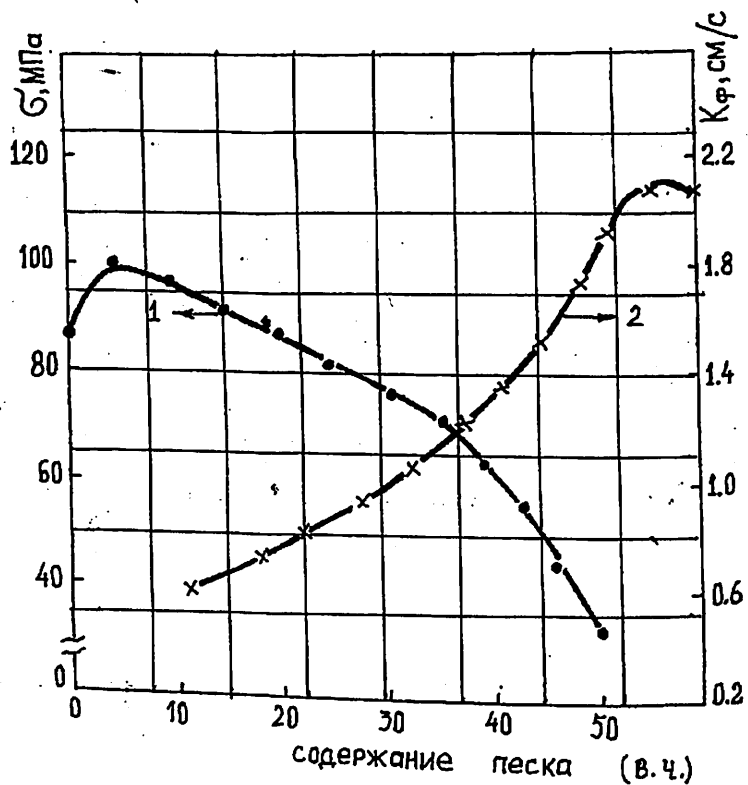


Рис.2.5.2. Зависимость прочности (1) и коэффициента фильтрации (2) материала от содержания песка

Исследования далее показали, что химическое сопротивление материалов зависит от многих факторов, с одной стороны, от вида и концентрации агрессивного компонента среды, времени его воздействия и температуры, с другой - от макро- и микроструктуры композита [133]. Итак, правильный выбор полимерного вяжущего, наполнителя и заполнителя является необходимым условием получения образцов высокой химической стойкости к агрессивным средам.

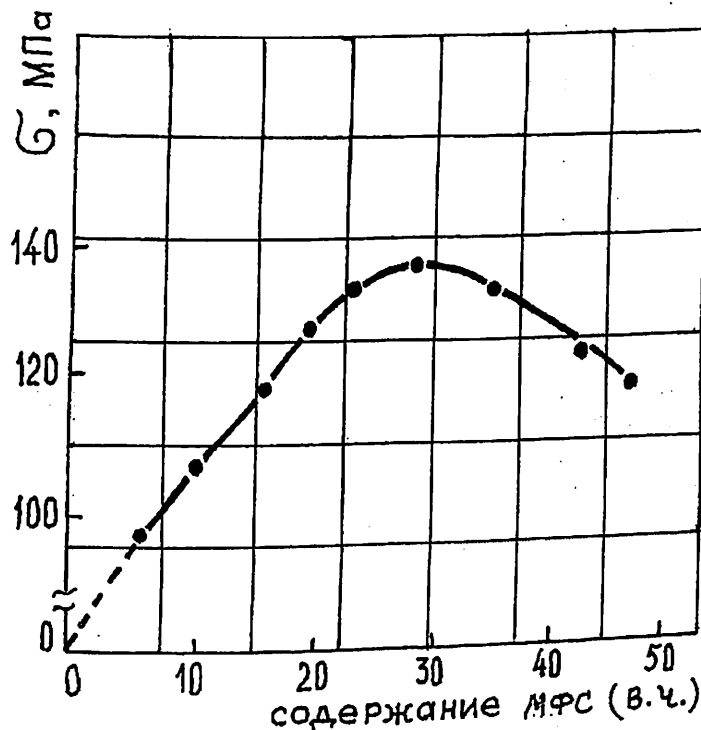


Рис.2.5.3. Зависимость прочности интерполимерного комплекса от содержания мочевиноформальдегидной смолы

Далее можно полагать, что благодаря наличию бездефектной границы раздела полимер-наполнитель и связующее-заполнитель и происходит повышение водо- и химической стойкости образца. При нарушении же контакта на границе раздела, агрессивная среда заполняет трещины, пустоты, накапливается в них и вызывает снижение свойств материала.

Химическое сопротивление полученных образцов изучали по изменению их массы и коэффициента химической стойкости ( $K_{ст}$ ), после выдерживания в различных средах - воде, в 20%-ной растворе NaCl и агрессивной среде. Степень наполнения была принята  $C_v=2$ , количество модификатора ИПК было равно 0, 10, 20% по массе МФС и 25 в.ч. фосфогипса, 30 в.ч. песка.

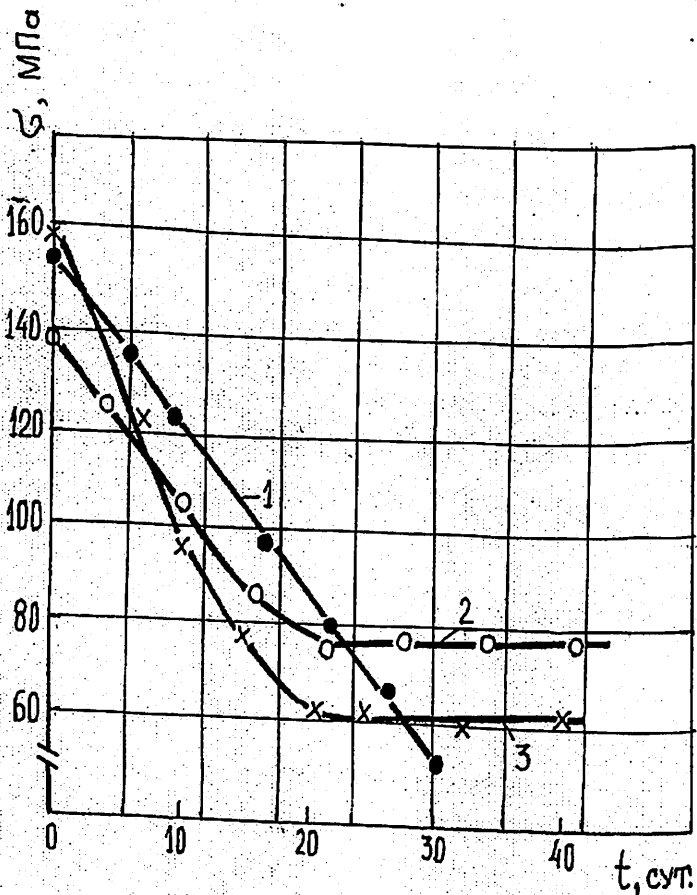


Рис.2.5.4. Зависимость прочности ИПМ от времени их хранения в сухом воздушном состоянии. Содержание песка в ИПМ: 1-20; 2-30; 3-40 в.ч.

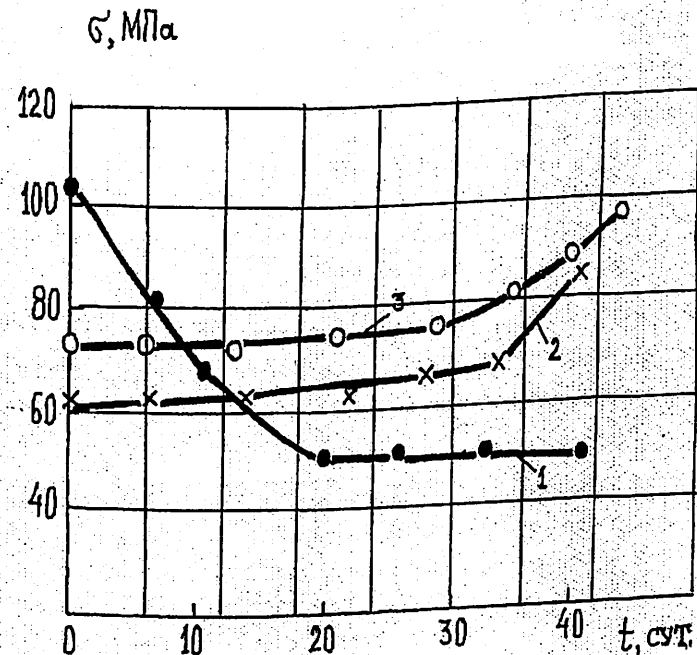


Рис.2.5.5. Зависимость прочности интерполимерного материала от времени его хранения в воде (1), в 20%-ном растворе NaCl (2) и в агрессивной среде (3).

Нами было изучено наличие химической связи между ИПК, МФС, наполнителем и заполнителем, с помощью прямого метода - ИК-спектроскопии, а также косвенно, по улучшению адгезионных связей полимер-наполнитель, полученные при термогравиметрическом анализе. Результаты исследований показывают высокую химическую и термическую стойкость ИПМ, по сравнению с контрольными образцами.

Данные о водопоглощении и водостойкости разработанных составов представлены на рис.3.16, 3.17, 3.18. По кинетике водопоглощения на рис.2.5.6 (а) можно выделить две области; а именно, интенсивное поглощение воды более 3% за 30 суток и область стабилизации процесса. Достигнув максимума за 1,5 месяца, водопоглощение в дальнейшем практически не изменяется. Од-

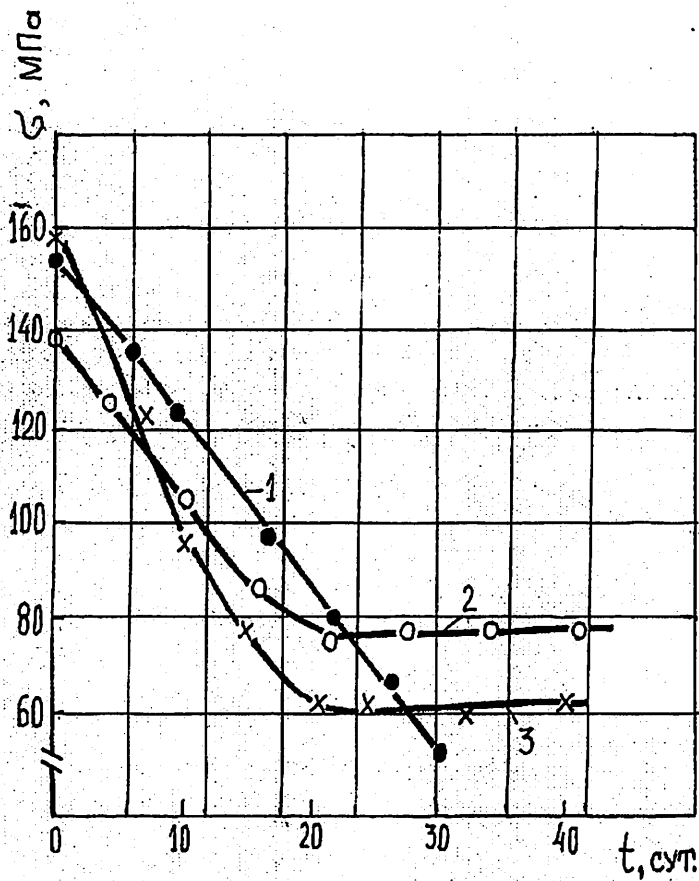


Рис.2.5.4. Зависимость прочности ИПМ от времени их хранения в сухом воздушном состоянии. Содержание песка в ИПМ: 1-20; 2-30; 3-40 в.ч.



нако, последнее не является признаком полного насыщения материала, а означает установление динамического равновесия между процессами набухания и поглощения.

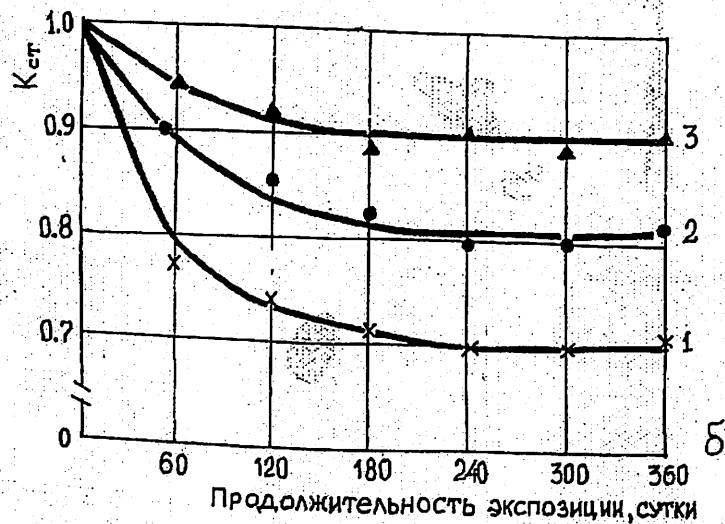
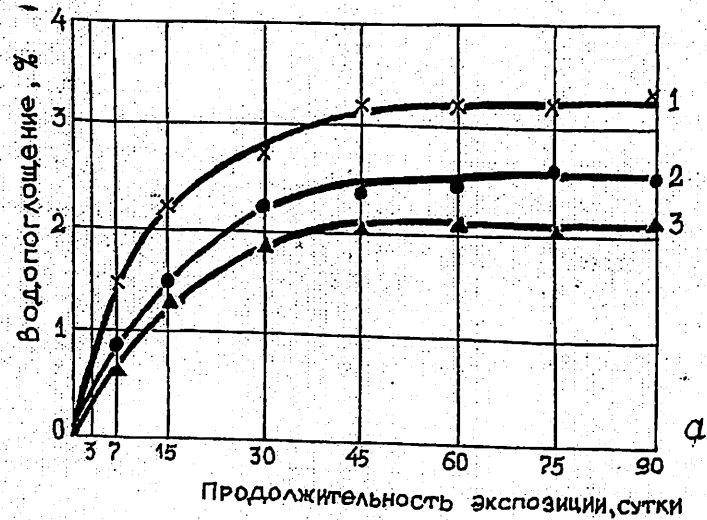


Рис. 2.5.6. Изменение водопоглощения (а) и водостойкости (К<sub>ст</sub>) (б) интерполимерного материала 1,2,3- соответственно 0(1); 20(2); 30(3)% ИПК

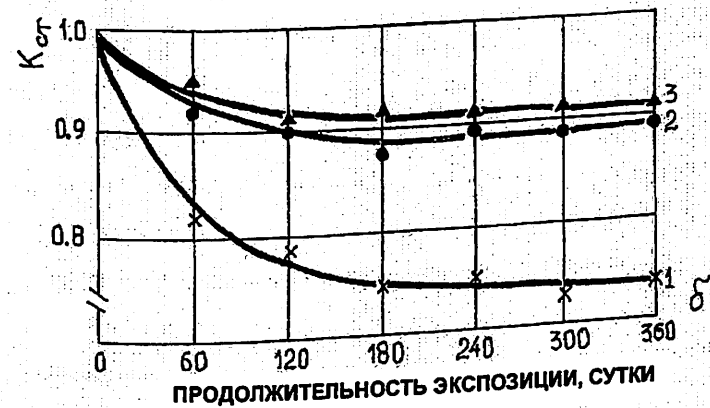
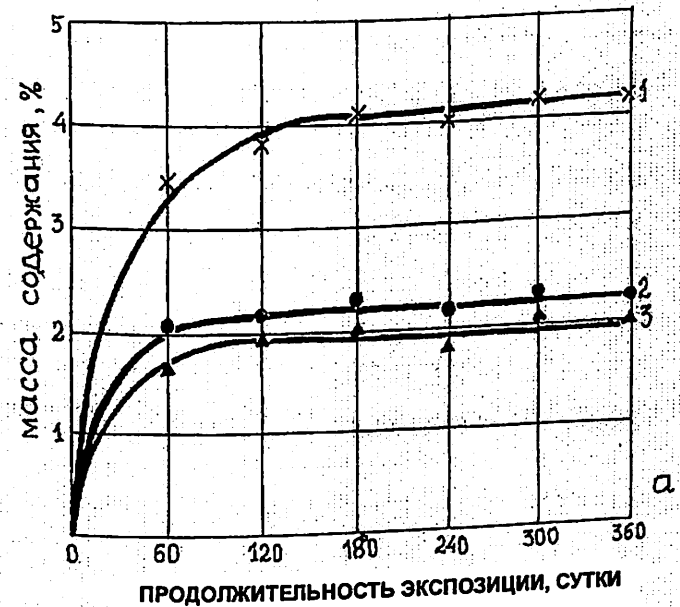


Рис. 2.5.7. Изменение массосодержания (а) и К<sub>ст</sub> (б) интерполимерного материала в 20 %- ном растворе NaCl. 1,2,3 соответственно 0(1); 20(2); 30(3)% ИПК.

Модифицированные ИПМ имеют водопоглощение на 30-40% меньше по сравнению с контрольными составами. Из анализа кривых изменения коэффициента водостойкости (рис.2.5.6 б) следует, что наибольший спад происходит в первые 1-2 месяца. После 12 месяцев экспозиции в воде коэффициент водостойкости композитов, содержащих 0; 20; 30 % ИПК, составил, соответственно, ~0,70; 0,82; 0,90.

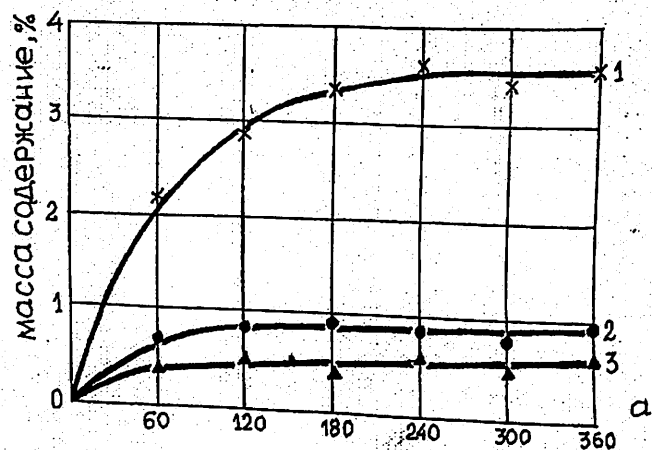


Рис. 2.5.8. Изменение массового содержания (а) и  $K_{ст}$  (б) интерполимерного материала в агрессивной среде. 1,2,3 соответственно 0(1); 20(2); 30(3)% ИПК.

Данные химической стойкости модифицированных ИПМ в 20%-ном растворе  $NaCl$  и агрессивной среде приведены на рис.3.17, 3.18. Стойкость образцов увеличивается за счет повышения концентрации модификатора ИПК. Это указывает на возрастание степени наполнения различными солями, вернее их кластеров, что подтверждает высказанные выше наши предположения. С другой стороны, также следует отметить, что стойкость композитов к действию солей и агрессивной среды определяется наличием в растворах разнородных ионов. С введением модификатора ИПК химическая стойкость увеличивается в 1,5-2 раза (рис.2.5.7, 2.5.8).

ИПМ, как показали эксперименты, в агрессивной среде являются более стойкими материалами. По классификации ГОСТ 25246-82  $K_{ст} > 0,35$  их можно отнести к "относительно стойким" материалам. По характеру изменения массового содержания и  $K_{ст}$  разработанных нами составов выше контрольных на 20-30%. Итак подтверждается высокая водо- и химостойкость полученных ИПМ. Надо отметить, что решающим фактором химической стойкости полученных образцов ИПМ, является состояние контактной зоны ИПК, МФС, Их можно видеть (шлифы, размытая граница - свидетельство хорошей адгезии).

Полимерные материалы весьма чувствительны к воздействию тепла, поэтому вопросы их термостойкости и поиска путей ее повышения всегда остаются актуальными. Однако, в настоящее время подавляющее большинство полимеров применяют после их некоторой модификации. Термическое поведение модифицированных материалов изучено достаточно широко, ибо они имеют большую перспективу.

Нами проводилось исследование процесса термоокислительной деструкции полученных образцов ИПМ. Результаты термического анализа  $Na-KMЦ$ , МФС и ИПК показали наличие эндоэффектов в области температур 95-120°C, которые в основном связаны с удалением сорбированной воды. На термограмме  $Na-KMЦ$  проявляется экзотермический эффект при 290°C, связанный с окислительной термодеструкцией полимера. Общая убыль массы в интервале температур 50-500°C составляет 70-75%. Термограмма МФС характеризуется

экзоэффектом при 370°C. Разложение МФС начинается при 230°C и связано с разрывом амидных связей в мочевиновых фрагментах [47]. При этом общая убыль массы образца в интервале 50-500°C составляет 80%. Далее замечено, что термограмма ИПК характеризуется наличием растянутого экзотермического эффекта с максимумом при 305°C. Потеря веса в образце при 50-500°C составляет 63%.

Термографические данные термоллиза продуктов приведены в таблице 2.5.1. Обнаружены некоторые особенности термограмм образцов №1-11 (составы продуктов показаны в таблице 2.5.1). В частности, наблюдаемые во всех образцах эффекты соответствуют температурам 80-145°C и характеризуются удалением, как адсорбционной, так и связанной молекул воды. Общая убыль массы образца №1 по кривой ТГ при 650°C составляет 17,25%. Убыль массы остальных образцов приведена в таблице 2.5.1.

Исследования показали, что характер термической устойчивости материалов зависит от количества и природы добавляемых компонентов. Интегральная зависимость потери массы ИКМ свидетельствует, что они обладают значительной термостойкостью, в отличие от других. Область более высоких температур четко указывает на высокую термостойкость образца и улучшение адгезии. Это объясняется образованием связей между компонентами.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что определяющую роль в физико-химических свойствах материалов играют, прежде всего, соотношение компонентов и их взаимная адгезия. Изучение свойств таких продуктов свидетельствует о том, что введение дисперсных наполнителей в нестехиометричные интерполимерные комплексы является, направленной модификацией физико-механических и термических свойств исследуемых образцов.

Таблица № 2.5.2  
Данные термоллиза продуктов взаимодействия ИПК, фосфоглисса, мочевиноформальдегидной смолы и песка, полученные термографическим методом

| Продукт | Температурный интервал эффекта, °С | Температура факта, °С | Изменение массы, % | Изменение общей массы, % | Природа термоэффекта | Состав продуктов термоллиза |
|---------|------------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1       | 2                                  | 3                     | 4                  | 5                        | 6                    | 7                           |
| Обр. №1 | 30-105                             | 80                    | 1,00               | 1,00                     | Эндотермическая      |                             |
|         | 105-170                            | 142                   | 3,00               | 4,00                     | Эндотермик           | КФС-ИПК-10%                 |
|         | 170-315                            | 260                   | 9,75               | 13,75                    | Эндотермик           | Фосфоглисс-20%              |
|         | 315-650                            | 480                   | 3,50               | 17,25                    | Экзотермик           | Песок-10%                   |
| Обр. №2 | 35-95                              | 70                    | 1,0                | 1,00                     | Эндотермик           | КФС-ИПК-15%                 |
|         | 95-185                             | 130                   | 2,50               | 3,50                     | Эндотермик           | Фосфоглисс-20%              |
|         | 185-315                            | 245                   | 10,00              | 14,50                    | Эндотермик           | Песок-10%                   |
| Обр. №3 | 70-185                             | 170                   | 3,00               | 3,00                     | Эндотермик           | КФС-ИПК-20%                 |
|         | 185-350                            | 285                   | 6,50               | 9,50                     | Эндотермик           | Фосфоглисс-20%              |
|         | 350-765                            | 510                   | 3,25               | 12,75                    | Экзотермик           | Песок-40%                   |
| Обр. №4 | 40-100                             | 85                    | 2,00               | 2,00                     | Эндотермик           | КФС-ИПК-25%                 |
|         | 100-155                            | 135                   | 2,25               | 4,25                     | Эндотермик           | Фосфоглисс-20%              |
|         | 155-360                            | 260                   | 10,00              | 14,25                    | Эндотермик           | Песок-15%                   |
|         | 360-620                            | 455                   | 2,25               | 16,50                    | Экзотермик           |                             |
| Обр. №5 | 35-110                             | 80                    | 2,00               | 2,00                     | Эндотермик           | КФС-ИПК-25%                 |
|         | 110-182                            | 138                   | 2,00               | 4,00                     | Эндотермик           | Фосфоглисс-25%              |
|         | 182-330                            | 255,280               | 11,50              | 15,50                    | Эндотермик           | Песок-20%                   |
|         | 330-555                            | 470                   | 3,50               | 19,00                    | Экзотермическая      |                             |
| Обр. №6 | 40-110                             | 102                   | 1,10               | 1,10                     | Эндотермик           | КФС-ИПК-30%                 |

| 1        | 2       | 3       | 4     | 5     | 6          | 7                          |
|----------|---------|---------|-------|-------|------------|----------------------------|
|          | 110-175 | 158     | 1,10  | 2,20  | Эндотермик | Фосфоглиц-25%<br>Песок-30% |
|          | 175-378 | 282     | 1,105 | 23,25 | Эндотермик |                            |
|          | 378-600 | 480     | 1,15  | 24,40 | Экзотермик |                            |
|          | 600-830 | 820     | 3,00  | 27,40 | Экзотермик |                            |
| Обр. №7  | 80-195  | 130     | 1,90  | 1,90  | Эндотермик | КФС-ИПК-30%                |
|          | 195-305 | 250,280 | 8,50  | 10,40 | Эндотермик | Фосфоглиц-15%<br>Песок-30% |
|          | 305-685 | 520     | 2,10  | 12,50 | Экзотермик |                            |
| Обр. №8  | 45-120  | 75      | 0,10  | 0,10  | Эндотермик | КФС-ИПК-25%                |
|          | 120-320 | 305     | 13,00 | 13,10 | Эндотермик | Фосфоглиц-30%<br>Песок-30% |
|          | 320-515 | 400     | 33,00 | 43,10 | Экзотермик |                            |
| Обр. №9  | 45-160  | 103     | 5,20  | 5,20  | Эндотермик | КФС-ИПК-20%                |
|          | 160-270 | 218     | 2,50  | 7,70  | Эндотермик | Фосфоглиц-15%<br>Песок-15% |
|          | 270-445 | 365     | 60,10 | 67,80 | Экзотермик |                            |
| Обр. №10 | 50-145  | 90      | 25,00 | 25,00 | Эндотермик | КФС-ИПК-40%                |
|          | 145-375 | 345     | 16,00 | 41,00 | Экзотермик | Фосфоглиц-20%<br>Песок-30% |
| Обр. №11 | 45-110  | 80      | 1,20  | 1,20  | Эндотермик | КФС-ИПК-45%                |
|          | 110-180 | 145     | 1,50  | 2,70  | Эндотермик | Фосфоглиц-20%<br>Песок-20% |
|          | 180-335 | 265,295 | 7,10  | 9,80  | Эндотермик |                            |
|          | 335-620 | 530     | 2,50  | 12,30 | Экзотермик |                            |

### ГЛАВА 3. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИЦИНЕ

#### 3.1. Интерполимерные комплексы на основе натрийкарбоксиметил-целлюлозы - носители наночастиц.

К одному из наиболее значимых направлений использования полимеров медицинского назначения, несомненно, относится использование их в качестве различных матриц для доставки лекарственного вещества в организм или в определенный участок тела. Для этих целей применяется различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения, которые используются в различных формах: капсулы, гели, мази, перевязочные материалы и т.д. Тем не менее, создание новых типов носителей лекарственных веществ и покрытий на рану, изучение их свойств и применения является весьма актуальным в связи с неуклонным развитием медицинских технологий и возрастающим требованиям к средствам отечественного производства. Следует отметить, что последние годы все больше привлекают исследователей создание нанолеккарственных препаратов на основе наночастицы (наночастицы – размеры лекарственных частиц имеющие в наноуровнях, т.е. миллиардная доля метра), которые будут доставляться кровотоком непосредственно к больному органу человека, что увеличит эффективность его использования и снизит побочные эффекты. В связи с этим получение эффективных нанолеккарственных препаратов на основе природного сырья является актуальным.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических свойств новых носителей лекарственных препаратов интерполимерных комплексов (ИПК) полученных на основе натрийкарбоксиметилцеллюлозы (НаКМЦ) и мочевиноформальдегидного олигомера (МФО). Плёнки из ИПК получали смешиванием водных растворов компонентов Na-КМЦ и МФО в эквивалентных соотношениях при различных содержаниях компонентов и pH среды. Растворы выливали на подложку из оптического стекла и испаряли при комнатной температуре. Структуру полученных продуктов устанавливали, используя методы ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. ИК-спектры

в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрофотометрах «NIKOLET Magna-560 IR». Механические свойства пленок ИПК изучены методом растяжения.

Получен интерполимерный комплекс для создания нанолекарственных препаратов на основе природных полиэлектролитов натрийкарбоксии-метилцеллюлозы (Na-КМЦ). Изучены физико-химические и технологические свойства ИПК, полученного на базе Na-КМЦ и МФО (табл.1). Экспериментальные данные показали, что исследуемый ИПК легко наносится на кожу и свою гомогенность и стабильность сохраняет при длительном хранении. Определены качественные показатели: цвет, запах, внешний вид, pH, агрегативная стабильность при центрифугировании и при влиянии температуры, а также срок хранения, который составляет более чем 2 года (табл.3.1.1).

Таблица 3.1.1

Физико-химические свойства ИПК Na-КМЦ и МФО

| № | Состав                  | Внешний вид                                       | Показатель pH (1:10) (Норма 6.5-7.6) | Стабильность                 |                                  | Пленко-образование (мин.) | Срок хранения (годы) |
|---|-------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------|
|   |                         |   |                                      | При нагревании (400 ± 0.20С) | При замораживании (-100 ± 0.20С) |                           |                      |
| 1 | Na-КМЦ                  | Желтоватая масса, имеющая своеобразный запах      | 7.2                                  | Не стабильный                | Не стабильный                    | 8-10                      | 0.5                  |
| 2 | Na-КМЦ – МФО            | Бело-желтоватая масса, имеющая своеобразный запах | 6.8                                  | стабильный                   | стабильный                       | 5-8                       | 2.25                 |
| 3 | Na-КМЦ – МФО – глицерин | Бело-желтоватая масса, имеющая своеобразный запах | 7.6                                  | стабильный                   | стабильный                       | 6-8                       | 2.5                  |

В результате были получены ИПК с различным содержанием триазинового цикла, которые имеют глобулярную структуру с разными величинами диаметров (от 200 – до 500 А), механической прочностью (от 80 МПа – до 140 МПа), модуля упругости (от 3 103 МПа – до 3,8 103 МПа) а также вязкость

растворов имеющий значение в области от 0,16 Па·с до 0,20 Па·с. Установлена, что ИПК на основе Na-КМЦ и МФО с повышенными прочностными свойствами можно получить из растворов компонентов, взятых при эквимольном соотношении и при pH=2,0–3,0. Изменяя структуру взаимодействующих компонентов, можно существенно управлять строение и свойства ИПК на основе Na-КМЦ и МФО. Регулирование физико-механических свойств пленок ПК открывают широкие возможности для применения их в качестве основы для мягких лекарственных форм в фармации для получения нанолекарственных препаратов.

Применение таких наноразмерных готовых лекарственных препаратов липосомальной формы приводят к увеличению эффективности в несколько раз по сравнению лекарственных препаратов микроразмерных препаратов. Размеры (минимальные) носителей лекарственных препаратов липосомальной формы составляет 20–50 нм.

Следующий вид наноразмерных носителей лекарственных препаратов это биodeградируемые полимеры (рис.2). Минимальные размеры носителей лекарственных препаратов биоразлагаемых полимеров составляет 10–300 нм. Биоразлагаемые полимеры использующиеся в медицине, гидролизуются в организме при помощи различных ферментов. В качестве таких полимеров можно применять такие природные полимеры, как коллаген, хитозан, альгинат и др. Очень перспективно использование биоразлагаемых полимеров для контролируемой доставки лекарственных наночастиц.

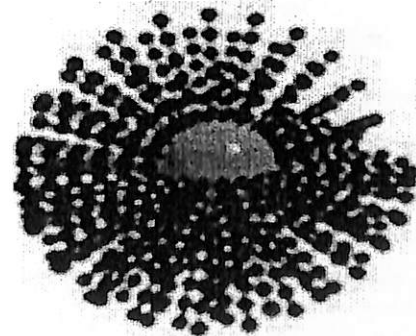


Рис.3.1.1. Наночастица биоразлагаемых полимеров.

В последнее время активно развивается новая область химии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом трёхмерных суперразветвлённых полимеров и олигомеров, называемых дендримерами (рис.3.1.2,1). Дендримеры (деревообразные полимеры) – полимеры имеющие размеры в нанометрах, которые составляют от 1 до 10 нм. Они, образуются при соединении молекул, обладающих ветвящейся структурой. Следующий вид носителей лекарственных препаратов наночастицы углеродных нанотрубок — это протяжённые свернутые графитовые плоскости, имеющие цилиндрическую форму (рис.3.1.2,2). Как правило, толщина их достигает нескольких десятков нанометров, с длиной в несколько сантиметров. На конце нанотрубок образуется сферическая головка, которая является одной из частей фуллера. Фуллерен – это сравнительно недавно открытая материальная наночастица с размером около трети нанометра (трети миллионной доли миллиметра). Фуллерен является формой углерода. Фуллерены – это необычные молекулы, напоминающие по форме футбольный мяч так как его размер – 1 нанометр, то есть одна миллиардная часть метра.

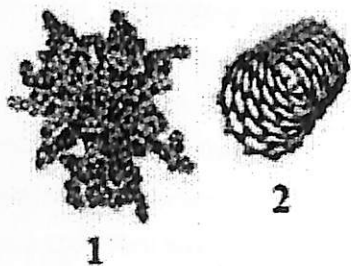


Рис.3.1.2. Наночастицы дендримера (1) и углеродных нанотрубок.

Следует отметить, что при смешении водных растворов полиэлектролитов в определенных технологических условиях образуются интерполимерные комплексы (ИПК) стабилизированные ионными, водородными и другими видами связей. В зависимости от соотношения взаимодействующих компонентов можно получить стехиометричные (рис.4) и нестехиометричные интерполи-

мерные комплексы (рис.3.1.4). Эти полученные продукты успешно применяются в фармации как носители лекарственных препаратов с пролонгированными действиями. Избыточные функциональные группы интерполимерного комплекса либо Na-КМЦ (рис.3.1.4, а) либо МФО (рис.3.1.4, б) ответственны за доставку наночастиц лекарственного препарата в орган – мишень.

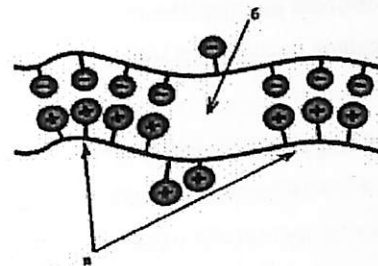


Рис.3.1.3. Интерполимерные комплексы на основе Na-КМЦ и МФО стехиометрического состава: а - однородно связанные участки интерполимерного комплекса; б - дефектный область интерполимерного комплекса

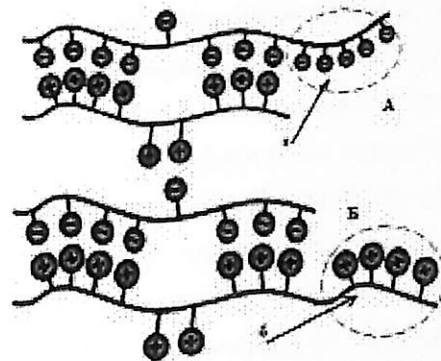


Рис.3.1.4.. Интерполимерные комплексы на основе Na-КМЦ и МФО нестехиометрического состава с избытком полианиона Na-КМЦ (А) и с избытком поликатиона (Б): избыточные функциональные группы Na-КМЦ (а) и МФО (б).

На основании комплексных физико-химических, физико-механических, технологических и биофармацевтических исследований показана перспективность использования интерполимерных комплексов как носители лекарственных наночастиц а также разработана технология получения гелей с заранее заданными физико-химическими и технологическими свойствами.

Таким образом, на основе комплексных физико-химических, физико-механических и технологических исследований показана перспективность использования интерполимерных комплексов на базе натрийкарбоксиметилцеллюлозы как носители наночастиц в лекарственных препаратах.

Применение наноразмерных лекарственных препаратов приводят к увеличению эффективности в несколько раз по сравнению лекарственных препаратов микроразмерных препаратов [148].

### 3.2. Интерполиэлектролитные комплексы фармации: получение, строение и перспективы их применения.

Широкое применение разнообразных химических фармакологических препаратов в сочетании с ухудшением экологической обстановки окружающей среды привело к резкому увеличению чувствительности человека к лекарствам (аллергические заболевания стали настоящим бичом современности), а также к "привыканию" к ним организмов, что снижает эффективность химиотерапии. Все больше ученым приходится задумываться не только над поиском новых лекарств, но и над созданием более совершенных форм уже известных биологически активных препаратов и задачей доставки этих препаратов в организм, регулирования скорости их действия и времени пребывания в организме. Такие лекарственные препараты получили название "препараты направленного и пролонгированного действия". Синтетические и природные полимеры с этой точки зрения представляют уникальную возможность для создания новых лекарственных форм. Наиболее перспективными при создании эффективных лекарственных препаратов являются природные полимеры – хитозан, целлюлоза, коллаген, альгинаты и другие. Широкое применение природных полимеров обусловлено их биосовместимостью, способностью к биодegradации, низкой токсичностью. При использовании природных полимеров, благодаря их собственной физиологической активности, может быть реализован синергический эффект – усиление активности лекарственной основы [2]. Развитие химии полимеров за последние десятилетия привело к тому, что высокомолекулярные

соединения с успехом используются в медицине как конструкционные материалы: искусственные органы и ткани, покрытия. В фармацевтической практике полимеры нашли применение в технологии приготовления лекарств в качестве вспомогательных веществ – пролонгаторов, эмульгаторов при получении покрытий для таблеток, основ для мазей.

Интерес к лекарственным препаратам на полимерной основе обусловлен также возможностью разработки новых транспортных форм доставки биологически активного вещества (БАВ) и создания биоактивных систем с контролируемой подачей физиологически активных веществ в организм. Полимерные терапевтические системы позволяют дозировать поступление лекарственного вещества (ЛВ), пролонгировать его действие, предохраняя лекарственное вещество от преждевременного разрушения, а также в значительной степени избегать побочного эффекта.

При разработке полимерных лекарственных препаратов используют насыщение полимерного материала ЛВ на основе сорбционных процессов; ковалентное связывание БАВ с полимерной основой; использование комплекса полимера с лекарственной основой высокомолекулярной природы (двойной комплекс); применение интерполиэлектролитных комплексов с низкомолекулярным посредником – ЛВ (тройной комплекс).

Одной из важнейших проблем, определяющих эффективность лечебного действия полимерных материалов, является пролонгирование скорости перехода ЛВ. На наш взгляд, регулирование кинетики выделения БАВ может быть достигнуто при использовании интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК). Пролонгированное высвобождение лекарственной основы в отсутствие ковалентной связи из ИПЭК происходит за счет диффузии низкомолекулярного БАВ в окружающую среду из набухшей полимерной системы и определяется природой используемых полимеров, их молекулярной массой, эффективностью взаимодействия полимеров друг с другом и ЛВ, а также природой окружающей среды.



ИПЭК представляют особый класс полимерных веществ, образующихся в результате соединения противоположно заряженных полиэлектролитов (между парами сильных, парами слабых полиэлектролитов, смешанными парами). Они образуются в результате кооперативных обратимых реакций соединения противоположно заряженных ионов (лучше, если заряженные группы локализованы в боковых заместителях) и представляют собой интерполиэлектролитные соли [3]. Кооперативный характер связей между полиионами придает ИПЭК очень высокую стабильность в широком интервале рН среды. Анионо- и катионогенные макромолекулы электростатически комплементарны друг другу; поэтому взаимодействие между ними в термодинамическом аспекте вполне аналогично взаимодействию между комплементарными биополимерами, ответственному за самосборку большинства биологических структур. Простейший способ получения ИПЭК – смешение водных растворов, один из которых содержит полианионный, а другой – поликатионный компонент. Образование ИПЭК происходит в результате очень быстрой обратимой реакции ионного обмена:  $(A-b^+)n + (B+a^-)m \ll [(A+V)x \cdot (A-b^+)n-x \cdot (B+a^-)m-x] + xa^- + xb^+ (1)$ .

Процесс заканчивается практически мгновенно даже при очень больших разбавлениях. Реакция между макромолекулами (1) не имеет аналогий в химии низкомолекулярных соединений. Стабильность полимерного продукта определяется энтропийным фактором. Степень превращения  $q$ , т.е. степень завершенности реакции (1), определяется как соотношение текущего числа или равновесного числа солевых связей между полиионами к их максимально возможному расчетному числу:  $q = x/m$ , когда  $n \geq m$ ,  $q = x/n$ , когда  $n$  менее  $m$  (2).

Если один из взаимодействующих полиэлектролитов – слабая кислота или слабое основание, то степень завершения реакции (1) можно легко контролировать путем изменения рН среды, т.е. методом потенциометрического титрования.

При различных отношениях ионогенных групп исходных компонентов  $Z = m/n = 1$  или  $Z \neq 1$  могут быть получены как нерастворимые ( $q = 1$ ), так и

растворимые ( $q$  менее 1) ИПЭК. Нерастворимые ИПЭК выделяются из раствора в виде сравнительно мало сольватированных осадков. Соотношение между противоположно заряженными группами в них составляет 1:1. Нерастворимые ИПЭК нерастворимы ни в одном из известных растворителей. Они способны ограниченно набухать в воде и по свойствам напоминают сшитые гидрогели. Нерастворимые ИПЭК могут служить в качестве уникальных по эффективности связующих для почв и грунтов с целью предотвращения их ветровой и водной эрозии и уже нашли применение при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Нерастворимые ИПЭК были использованы в качестве коагулянтов шлаковых отходов металлургических производств, перспективны в качестве биосовместимых покрытий для гемосорбентов и других изделий медицинского назначения, контактирующих с кровью и биологическими жидкостями.

Водорастворимые ИПЭК могут быть получены из большинства пар противоположно заряженных полиэлектролитов, но при соблюдении определенных условий. Необходимые и достаточные условия образования растворимых ИПЭК не связаны прямым образом с химической природой полиэлектролитных комплексов. Если степень полимеризации полиэлектролита, введенного в избытке, превышает или, по крайней мере, не ниже степени полимеризации недостаточного компонента, образуются растворимые продукты. При смешении бессолевых разбавленных водных растворов полиэлектролитов образование растворимых ИПЭК возможно в растворах, содержащих некоторое количество низкомолекулярного электролита. Так, в зависимости от химической природы полиэлектролитов концентрация NaCl может колебаться в интервале  $2 \cdot 10^{-3}$  –  $0,12$  моль/л. Растворимые ИПЭК являются продуктами незавершенной реакции (1). При этом свободные звенья исходных полиэлектролитов, не вступившие в межцепные солевые взаимодействия, выполняют функцию гидрофильных фрагментов, способствуя удерживанию частиц ИПЭК в растворе. Установление факта существования растворимых ИПЭК открыло перед исследователями новый спектр перспективных областей применения, характерных



именно для семейства растворимых ИПЭК и касающихся, в первую очередь, биомиметики, биотехнологии и медицины.

Основные способы получения растворимых и нерастворимых ИПЭК отличаются различной последовательностью смешивания водных растворов полиэлектролитов с различной концентрацией, молекулярной массой электролитов и ионной силой их водных растворов. Следует отметить, что при проведении реакций между полиэлектролитами может происходить одновременное образование как нерастворимых, так и растворимых ИПЭК, т.е. нерастворимый комплекс сосуществует с раствором комплекса. Нерастворимый ИПЭК может быть переведен в раствор в виде растворимого ИПЭК, если в раствор добавить избыток высокомолекулярного компонента, который будет выполнять гидрофильную функцию.

Однако отмечено, что экспериментально установить точную границу между полиэлектролитными парами, способными и не способными образовывать водорастворимые ИПЭК, пользуясь только средними значениями степени полимеризации (СП) электростатически комплементарных компонентов, невозможно. Это связано с шириной молекулярно-массового распределения (ММР) используемых в эксперименте полимерных фракций.

Таким образом, полимеры, использующиеся для синтеза ИПЭК, необходимо охарактеризовать не только средней СП, но и его ММР и желательно при изменять при получении ИПЭК полимеры с узким ММР, т.е. как можно более однородные по размеру макромолекулы. Хотя не исключено, что при использовании очень больших избытков даже относительно низкомолекулярного полиэлектролита удастся наблюдать самопроизвольное диспергирование и пелтизацию нерастворимого ИПЭК и переход в растворимое состояние.

Важным этапом исследования ИПЭК было определение их строения. Поскольку растворимые ИПЭК в водных растворах представляют собой индивидуальные устойчивые частицы, для их изучения в водных растворах были использованы такие методы исследования растворов полимеров, как светорассе-

ивание, турбидиметрия, вискозиметрия, гель-хроматография, ультрацентрифугирование и другие. На основании изучения нерастворимых ИПЭК в твердой фазе принято, что в них обе взаимодействующие полимерные цепи располагаются параллельно друг другу и образуют двухтяжные лестничные структуры. Такие структуры представляют собой совокупность кооперативно взаимодействующих противоположно заряженных звеньев цепи, характеризуются повышенной жесткостью и высокой гидрофобностью и приводят к выделению их из раствора. Растворимые ИПЭК представляют собой блок-сополимеры, в которых сочетаются достаточно протяженные гидрофобные и гидрофильные фрагменты.

В образовании гидрофобного фрагмента участвует блокирующий полиэлектролит (БПЭ), обычно это более низкомолекулярный полимер, а в образовании гидрофильного участка — лиофилизирующий полиэлектролит (ЛПЭ), его степень полимеризации больше или равна степени полимеризации БПЭ. В процессе теплового движения благодаря обратимости реакции (1) БПЭ может перемещаться с одного участка ЛПЭ на другой, а различные макромолекулы растворимых ИПЭК в растворе могут обмениваться составляющими их полиэлектролитными компонентами. Следовательно, комплексные блочные макромолекулы растворимых ИПЭК могут "искать" термодинамически оптимальные варианты взаимодействия с окружающей средой, т.е. растворимые ИПЭК обладают уникальной способностью менять в зависимости от условий гидрофильно-гидрофобный баланс и подстраиваться под гидрофильно-гидрофобный баланс окружающей среды.

В растворимых ИПЭК доминируют гидрофобные фрагменты, которые не имеют форму вытянутых стержней. В силу их повышенной гидрофобности они проявляют тенденцию складываться на себя по месту «внутрилестничных» петлеобразных дефектов, образуя каплевидные кластеры. Растворимые ИПЭК, перегруженные БПЭ, утрачивают растворимость в воде. Гидрофильные блоки являются носителем свойств, типичных для обычных линейных полиэлектро-

именно для семейства растворимых ИПЭК и касающихся, в первую очередь, биомиметики, биотехнологии и медицины.

Основные способы получения растворимых и нерастворимых ИПЭК отличаются различной последовательностью смешивания водных растворов полиэлектролитов с различной концентрацией, молекулярной массой электролитов и ионной силой их водных растворов. Следует отметить, что при проведении реакций между полиэлектролитами может происходить одновременное образование как нерастворимых, так и растворимых ИПЭК, т.е. нерастворимый комплекс сосуществует с раствором комплекса. Нерастворимый ИПЭК может быть переведен в раствор в виде растворимого ИПЭК, если в раствор добавить избыток высокомолекулярного компонента, который будет выполнять гидрофильную функцию.

Однако отмечено, что экспериментально установить точную границу между полиэлектролитными парами, способными и не способными образовывать водорастворимые ИПЭК, пользуясь только средними значениями степени полимеризации (СП) электростатически комплементарных компонентов, невозможно. Это связано с шириной молекулярно-массового распределения (ММР) используемых в эксперименте полимерных фракций.

Таким образом, полимеры, использующиеся для синтеза ИПЭК, необходимо охарактеризовать не только средней СП, но и его ММР и желательно при изменять при получении ИПЭК полимеры с узким ММР, т.е. как можно более однородные по размеру макромолекулы. Хотя не исключено, что при использовании очень больших избытков даже относительно низкомолекулярного полиэлектролита удастся наблюдать самопроизвольное диспергирование и пептизацию нерастворимого ИПЭК и переход в растворимое состояние.

Важным этапом исследования ИПЭК было определение их строения. Поскольку растворимые ИПЭК в водных растворах представляют собой индивидуальные устойчивые частицы, для их изучения в водных растворах были использованы такие методы исследования растворов полимеров, как светорассе-

ивание, турбидиметрия, вискозиметрия, гель-хроматография, ультрацентрифугирование и другие. На основании изучения нерастворимых ИПЭК в твердой фазе принято, что в них обе взаимодействующие полимерные цепи располагаются параллельно друг другу и образуют двухтяжные лестничные структуры. Такие структуры представляют собой совокупность кооперативно взаимодействующих противоположно заряженных звеньев цепи, характеризуются повышенной жесткостью и высокой гидрофобностью и приводят к выделению их из раствора. Растворимые ИПЭК представляют собой блок-сополимеры, в которых сочетаются достаточно протяженные гидрофобные и гидрофильные фрагменты.

В образовании гидрофобного фрагмента участвует блокирующий полиэлектролит (БПЭ), обычно это более низкомолекулярный полимер, а в образовании гидрофильного участка – лиофилизующий полиэлектролит (ЛПЭ), его степень полимеризации больше или равна степени полимеризации БПЭ. В процессе теплового движения благодаря обратимости реакции (1) БПЭ может перемещаться с одного участка ЛПЭ на другой, а различные макромолекулы растворимых ИПЭК в растворе могут обмениваться составляющими их полиэлектролитными компонентами. Следовательно, комплексные блочные макромолекулы растворимых ИПЭК могут "искать" термодинамически оптимальные варианты взаимодействия с окружающей средой, т.е. растворимые ИПЭК обладают уникальной способностью менять в зависимости от условий гидрофильно-гидрофобный баланс и подстраиваться под гидрофильно-гидрофобный баланс окружающей среды.

В растворимых ИПЭК доминируют гидрофобные фрагменты, которые не имеют форму вытянутых стержней. В силу их повышенной гидрофобности они проявляют тенденцию складываться на себя по месту «внутрилестничных» петлеобразных дефектов, образуя каплевидные кластеры. Растворимые ИПЭК, перегруженные БПЭ, утрачивают растворимость в воде. Гидрофильные блоки являются носителем свойств, типичных для обычных линейных полиэлектро-

литов. Вода ведет себя как хороший растворитель по отношению к однотяж-ным полиэлектролитным последовательностям и как плохой растворитель по отношению к гидрофобным участкам. Гидрофобные блоки макромолекул растворимого ИПЭК в водном растворе сегрегируются благодаря неполярным взаимодействиям. В достаточно разбавленных растворах такая сегрегация носит внутримолекулярный характер. Известны также случаи межмолекулярной сегрегации, т.е. возможно образование частиц растворимых ИПЭК, содержащих более одной цепи ЛПЭ. Такие частицы рассматривают как агрегаты индивидуальных макромолекул растворимых ИПЭК.

Явление агрегации комплексобразующих молекул в растворе ИПЭК аналогично процессам мицеллообразования. Степень агрегации мало чувствительна к изменению молекулярных масс ЛПЭ, но определяется соотношением количества звеньев ЛПЭ, включенных в гидрофильные и гидрофобные блоки. Процессы агрегации и распада агрегатов ИПЭК можно контролировать путем изменения состава полимерного комплекса. Существенное влияние на эти процессы оказывает степень ионизации звеньев ЛПЭ, включенных в однотяжные гидрофильные блоки. Если ЛПЭ – слабый полиэлектролит, то уменьшение степени ионизации приводит к прогрессирующей агрегации частиц растворимого ИПЭК вплоть до их выделения из раствора. Именно поэтому ИПЭК, в которых в роли ЛПЭ выступает поликарбоновая кислота, растворимы в щелочной среде. Если ЛПЭ – полиоснование, поликомплекс приобретает способность растворяться лишь в кислой среде. Степень агрегации зависит и от степени связывания противоионов со свободными участками ЛПЭ. Помимо состояния окружающей среды способность к агрегации определяется химическим строением ЛПЭ и БПЭ. Распад агрегатов ИПЭК наблюдают при введении свободных ЛПЭ. Фазовое разделение в водных растворах ИПЭК наблюдают также при введении в раствор низкомолекулярного электролита. Низкомолекулярные соли, являющиеся конкурентами в реакции между полиэлектролитами, приводят к разрушению межмолекулярных соле-

вых связей, что сопровождается перегруппировкой участков ЛПЭ и БПЭ в частицах растворимых ИПЭК и образованием очень компактных частиц, имеющих состав, близкий к стехиометрическому. Именно из таких частиц образуются нерастворимые ИПЭК в водно-солевых растворах. Тогда в растворе остаются практически свободные цепи ЛПЭ. Причиной такого фазового разделения является диспропорционирование частиц растворимого ИПЭК, протекающего по механизму поллионного обмена в гомогенных растворах под действием низкомолекулярного электролита.

Таким образом, образование и изменение состава ИПЭК в растворах, обусловленное обратимостью интерполимерной реакции (1), носит сложный характер и определяется многими факторами, к которым следует отнести природу полиэлектролитов, их молекулярную массу, ММР, ионную силу раствора. Изучение строения ИПЭК требует широкого использования всего известного арсенала методов исследования полимеров.

Создание физиологически активных полимерных препаратов на основе ИПЭК возможно, во-первых, при использовании биологически активных полиэлектролитов, во-вторых, иммобилизацией в ИПЭК низкомолекулярного ЛВ, получившие название трехкомпонентные ИПЭК с низкомолекулярным посредником (ТИПЭК). В качестве физиологически активных полиэлектролитов были использованы биополимеры, такие, как белки, нуклеиновые кислоты, гепарин, ферменты и другие. Отличительными чертами таких лекарственных препаратов являются повышенная термическая стабильность, устойчивость к денатурации, возможность создания саморегулирующихся ферментативных систем и использования их в качестве депо антигепариновых веществ. При включении низкомолекулярного БАВ используют разные по электролитической природе полимеры (полиоснование и поликислота) или одинаковые полиэлектролиты (два полиоснования или две поликислоты). Иммобилизация низкомолекулярного посредника происходит или за счет ионных или водород-

ных связей. На основании ТИПЭК могут быть получены микрокапсулы с размерами наночастиц, что открывает перспективы для разработки новых транспортных форм доставки ЛВ в организм.

Объектом научных исследований лаборатории биохимии и биотехнологии растений являются экидстероиды. Они присутствуют во многих видах растений и животных и обладают широким спектром биологической активности [9]. У насекомых и членистоногих они являются гормонами линьки, у теплокровных выполняют ряд важных физиологических функций, к примеру, усиливают синтез белка в клетках. Показана перспектива их использования в составе лекарственных препаратов адаптогенного, кардиотропного, противовоспалительного и ранозаживляющего действия, не оказывающих побочных гормональных эффектов на организм человека. По своему химическому строению экидстероиды представляет собой полигидроксилированные стероиды. Характерной особенностью важнейшего фитозэкидстероида – 20-гидроксиэкидизола (20E) является наличие шести гидроксильных групп (рис. 3), за счет которых возможна его иммобилизация в интерполиэлектролитном комплексе на основе самых различных синтетических и природных полимеров.

В ранее проведенных исследованиях нами показана возможность включения 20E в виде конъюгата с пальмитиновой кислотой в липидный бислой. Подтверждено контролируемое высвобождение биологически активного вещества из липосом. Наш интерес к ИПЭК обусловлен открывающимися перспективами создания экидстероидсодержащих лекарственных препаратов пролонгированного действия без предварительной модификации 20E, дозированное поступление лекарственного вещества из которых может быть достигнуто при варьировании природы используемых полимеров.

## 4-ГЛАВА. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

### 4.1. Принципиальная технологическая схема получения интерполимерных материалов

В соответствии с результатами исследований, изложенных в предыдущих разделах, рекомендована принципиальная технологическая схема получения ИПМ на основе Na-КМЦ, МФС (марки КФЖ), фосфогипса и песка (рис.3.19)

Основной технологический процесс получения ИПМ состоит из следующих основных стадий:

- загрузка в реактор воды и Na-КМЦ, растворение и получение 2% раствора;

- загрузка в реактор КФЖ и 2%-ного раствора Na-КМЦ с проведением синтеза ИПК и НИПК;

- загрузка в реактор НИПК, фосфогипса, песка и получение ИПМ;

- формование ИК сушка ИПМ

Вода в реакторе (2) поступает через расходомер (1). Туда же поступает Na-КМЦ через бункер (3) и весовой дозатор (4). Растворение Na-КМЦ в воде осуществляется при 25 °С с интенсивным перемешиванием при массовом соотношении компонентов 0,2÷9,8.

После полного растворения Na-КМЦ полученный раствор через расходомер (5) самотеком поступает в реактор (6), где смешивается с КФЖ поступающей из емкости хранилища (7) с помощью насоса через расходомер (9) при соотношении 0,2:0,2 для синтеза ИПК. После перемешивания в течение 5-10 минут к реакционной массе дополнительно вводится еще КФЖ до соотношения КМЦ÷КФЖ 0,2 ÷0,6 и продолжается перемешивание реакционной смеси при 25 °С в течение 20 минут. Полученный раствор НИПК с помощью центробежного насоса (11) подается в реактор (10) и смешивается с предварительно высушенным при 150°С фосфогипсом, поступающим в реактор (10) из бункера (12) через дозатор (13). Соотношение НИПК: фосфогипс 0,645: 0,162 смесь перемешивается при 25°С в течение 10-15 минут. После того добавляют в необходимых количествах гидрокарбоната аммония и песка. Перемешивание реакционной массы продолжается еще 40-50 минут до образования однородной текучей массы.

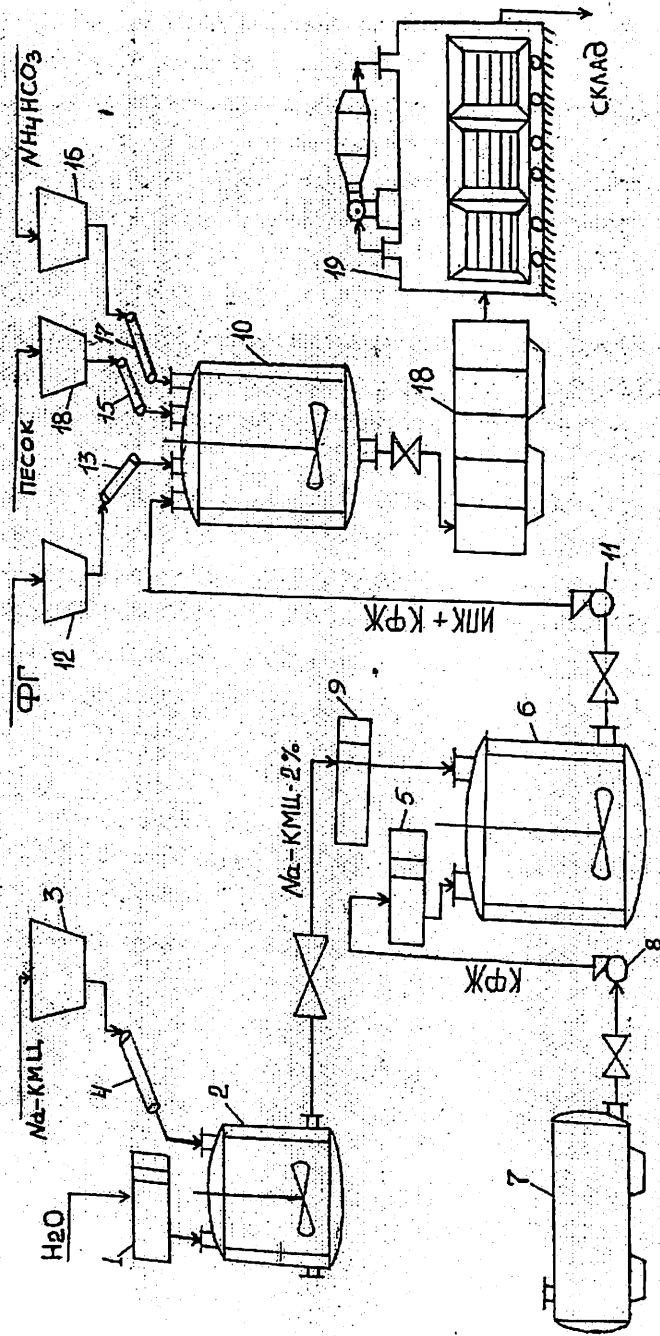


Рис.3. 19. Принципиальная технологическая схема получения интерполимерных материалов на основе КМЦ, КФЖ, фосфогипса и песка. 1, 5, 9 – расходомеры, 2, 6, 10 – реакторы, 3, 12, 14, 16 – бункеры, 4, 13, 15, 17 – весовые дозаторы, 7 – ёмкость хранилища раствора КФЖ, 8, 11 – центробежные насосы, 18 – формовочная установка, 19 – печь для сушки ИПМ.

Полученный сырой ИПМ подается в формовочную установку (18), для формирования. Далее сформованный ИПМ подается в сушильную печь (19) и высушивается при  $120^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$  в течение 30-35 минут. Полученный материал отправляется на склад готовой продукции.

С целью установления и уточнения оптимальных технологических параметров для получения интерполимерного материала и применения его для ирригационных систем на опытной установке Ташкентского института ирригации и мелиорации были проведены испытания предложенной технологии получения ИПМ с применением мочевиноформальдегидной смолы, интерполимерного комплекса на основе Na-КМЦ и МФС, фосфогипса и песка.

Опытная установка состоит из следующих основных технологических узлов:

- синтез интерполимерного комплекса;
- формование синтезированного продукта;
- сушка формованного полимерного материала.

Основной аппаратурой опытной установки в узле синтеза является плоскородная цилиндрическая емкость с диаметром 0,9-1,0 м, высотой 0,5-0,6 м, которая снабжена механической мешалкой и узлом для подачи мочевино-формальдегидной смолы, полиэлектролита, песка и фосфогипса. В нижней части цилиндрической емкости установлен кран для слива сырой продукции и подачи ее в формовочный узел.

Аппаратура формовочных и сушильных узлов опытной установки состоит из формовочной установки и печи, которые предназначены для приобретения интерполимерного материала в определенной необходимой форме и высушивания полученного продукта.

Выпуск интерполимерного комплекса осуществляли с применением Na-КМЦ Наманганского химического завода и 60-70% ным раствором мочевино-формальдегидных олигомеров марки КФЖ. В качестве дисперсных наполнителей использовали песок с размером частиц 0,20-0,25 мм и фосфогипс Алматыского ПО «Аммофос», а в качестве газообразователя – карбонат аммония.

Готовили 2% -ный раствор Na-КМЦ и 65%-ный раствор МФС, которые при постоянном перемешивании смешивали в цилиндрическом сосуде в массовом соотношении 0,2:0,6. Температуру реакционной массы поддерживали при 25 °С. Через 5-10 минут в образующуюся массу добавляли предварительно высушенный при 150 °С фосфогипс при массовых соотношениях 0,645:0,162.

Смесь перемешивали в течение 10-15 минут при 25 °С в реакционной массе. Добавляли необходимое количество песка и гидрокарбоната аммония, продолжали перемешивание ещё 20 минут при 25 °С. После образования однородной, вязкой и слегка текучей массы, продукт подавали в формовочную установку, где производилось формирование интерполимерного материала размером 0,10 x 0,12 x 1,0 м.

Приобретённый в форме материал высушивали в сушильной печи при 120-130 °С в течение 30-35 минут и подавали в склад готовой продукции.

На опытной установке наработано 500 шт опытной партии интерполимерного материала с изготовлением из них оросительных материалов для ирригационных систем (акт о выпуске ИПМ прилагается).

Полученный интерполимерный материал, характеризующийся следующими физико-химическими показателями, вполне пригоден для успешного применения в оросительных ирригационных системах:

Таблица 3.6  
Физико-химические показатели полученных интерполимерных материалов

| № | Состав ИКМ (ИПК:ФГ:песок), % | Прочность, МПа | Водопоглощение, % | Водостойкость, отн.ед. | Общая пористость % (по бензолу) |
|---|------------------------------|----------------|-------------------|------------------------|---------------------------------|
| 1 | 10:15:30 + МФС               | 95             | 2,5               | 0,80                   | 40                              |
| 2 | 10:20:30 + МФС               | 98             | 2,1               | 0,95                   | 39                              |
| 3 | 20:20:30 + МФС               | 110            | 2                 | 0,9                    | 40                              |
| 4 | 25:25:30 + МФС               | 97             | 2,2               | 0,85                   | 23                              |
| 5 | 30:30:30 + МФС               | 95             | 2,4               | 0,71                   | 25                              |

По результатам испытания предложенной технологии получена опытная партия ИКМ на опытной установке, определены следующие основные технологические параметры его производства.

Таблица 3.7

Технологические параметры опытной партии ИКМ

| №  | Наименование и единицы измерения   | Значения (1, 2, 3)      |
|----|--|-------------------------|
| 1  | 2  | 3                       |
| 1  | Продолжительность получения 0,5-2,0% - ных растворов Na-КМЦ, час                         | 2,5                     |
| 2  | Температура получения 0,5-2,0%-ных раст.-в Na- КМЦ, °С                                   | 25                      |
| 3  | Продолжительность загрузки растворов Na-КМЦ, минут                                       | 10                      |
| 4  | Продолжительность загрузки растворов МФС, минут  | 5                       |
| 5  | Продолжительность перемешивания смеси растворов Na-КМЦ и МФС, минут                      | 5-10                    |
| 6  | Температура перемешивания растворов Na-КМЦ и МФС, °С                                     | 25                      |
| 7  | Соотношение растворов Na-КМЦ:МФС, мас  | 0,2:0,6                 |
| 8  | Продолжительность сушки фосфогипса(ФГ), мин  | 20                      |
| 9  | Температура сушки ФГ, °С   | 150                     |
| 10 | Соотношение растворов Na-КМЦ и МФС: ФГ, мас  | 0,645:0,162             |
| 11 | Продолжительность загрузки ФГ, минут   | 3-5                     |
| 12 | Продолжительность перемешивания смеси Na-КМЦ, МФС и ФГ, минут                            | 10-15                   |
| 13 | Температура перемешивания смеси Na-КМЦ, МФС и ФГ, °С                                     | 25                      |
| 14 | Продолжительность загрузки песка, минут  | 4-6                     |
| 15 | Соотношение растворов Na-КМЦ, МФС и ФГ: песок, мас                                       | 0,645:0,162: 0,193      |
| 16 | Продолжительность перемешивания смеси Na-КМЦ, МФС и ФГ и песка, минут                    | 25-30                   |
| 17 | Температура перемешивания смеси Na-КМЦ, МФС и ФГ и песка, °С                             | 25                      |
| 18 | Продолжительность загрузки гидрокарбоната аммония, мин.                                  | 2-3                     |
| 19 | Соотношение растворов Na-КМЦ, МФС и ФГ, песок: гидрокарбонат аммония, мас                | 0,645:0,162: 0,193:0,01 |
| 20 | Продолжительность перемешивания смеси Na-КМЦ, МФС и ФГ, песка и карбоната аммония, минут | 15-20                   |
| 21 | Температура перемешивания смеси Na-КМЦ, МФС и ФГ, песка и гидрокарбоната аммония, °С     | 25                      |
| 22 | Продолжительность слива и формирования ИПМ, мин  | 25-30                   |
| 23 | Температура формирования ИПМ, °С   | 25                      |
| 24 | Температура сушки формованного ИПМ, °С   | 120-130                 |
| 25 | Продолжительность сушки формованного ИПМ, минут  | 30-35                   |



## 4.2. Применение интерполимерных материалов

для снижения расхода оросительной воды

Специфические свойства интерполимерных комплексов обусловили большой интерес к ним, особенно, в части их практического использования. Литературные данные позволяют судить, что ИПК могут быть весьма полезными для медицинских целей, с/х производства и техники.

Можно привести некоторые примеры. Интерполимерные комплексы использовались для защиты от ветровой и водной эрозии откосов земляного полотна железных дорог и для укрепления грунта временных сооружений [134-136]. Есть сообщение и о том, что в тех областях народного хозяйства, где ИПК требуются в больших количествах, используются поликомплексы на основе промышленных полимеров [137].

Выше, мы отмечали, что при взаимодействии растворов Na-КМЦ и МФС образуются ИПК, стабилизированные как водородными, так и ионными связями. Соотношения их можно регулировать [81]. Изменяя условия проведения реакции комплексообразования и соотношения, и природу взаимодействующих компонентов, можно получить образцы ИПК, молекулы которых будут содержать, как гидрофобные, так и гидрофильные участки. Схема получения такого образца с избытком Na-КМЦ или МФС представлена на рис. 3.1. Увеличение доли Na-КМЦ, как известно, приводит к образованию гетерогенной структуры, состоящей из ИПК и избытка Na-КМЦ.

Несомненный интерес представляет исследование набухаемости образцов. Поскольку любое свойство материала тесно связано со структурой, то главное внимание уделялось именно структурным исследованиям. Кроме того, отметим, что поскольку структуру материала можно варьировать, изменяя строение МФС и Na-КМЦ, а набухаемость непосредственно зависит как от структуры исходных компонентов, так и от структуры материала, и в значительной степени определяет области возможного его (материала) использования в водном и сельском хозяйстве.

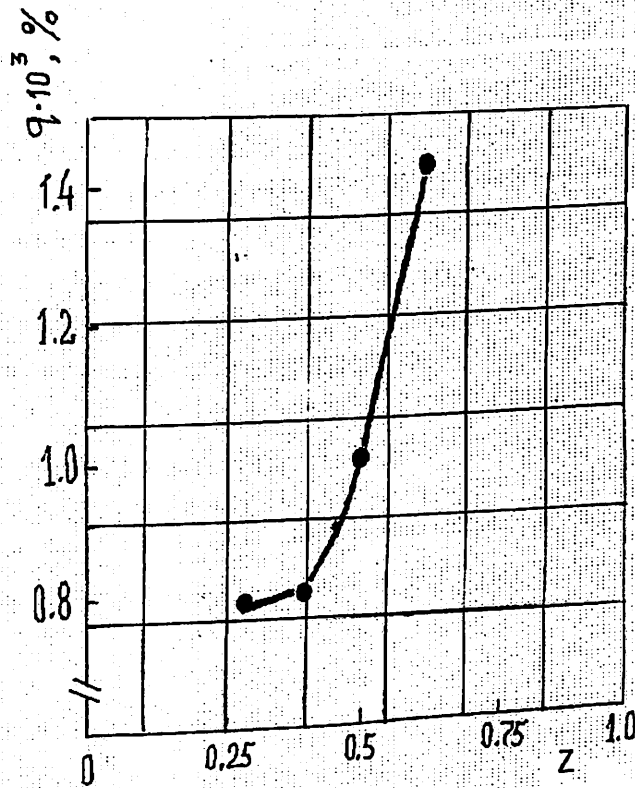


Рис. 3.20. Зависимость степени набухания  $q$  ИПК материала от соотношения компонентов  $Z = \text{Na-КМЦ} / \text{NaКМЦ+МФС}$ , при  $\text{pH}=6$  и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Время набухания 40 минут

Нами были исследованы образцы ИПК различного состава, равновесно набухшие в бессолевых водных средах при  $\text{pH}=6$ . Полученные данные о зависимости степени набухания от соотношения исходных компонентов представлены на рис. 3.19.

Для характеристики состава ИПК Na-КМЦ-МФС использовали параметр  $Z = \text{Na-КМЦ} / \text{Na-КМЦ+МФС}$ . Состав образцов ИПК варьировали в пределах

0,25÷0,67. Установлена устойчивость их к воде в интервале pH=5-8. Из рисунка видно, что включение в ИПК избыточного количества Na-КМЦ ( $Z > 0,5$ ) приводит к повышению набухаемости образца. Однако, в случае избытка МФС ( $Z < 0,5$ ) набухаемость уменьшается.

В случае избыточного содержания Na-КМЦ в гидрогеле ИПК также увеличивается набухание образца, что связано с наличием свободных карбоксильных групп [138]. При увеличении концентрации МФС в Na-КМЦ вплоть до их эквивалентного соотношения образуются межцепные солевые и водородные связи [83]: В этом случае наблюдается уменьшение количества несвязанных заряженных функциональных групп в Na-КМЦ и следовательно набухаемость систем также будет меньше (рис. 3.19).

Интересен тот факт, что образцы МФС сами по себе не набухают в воде, однако их присутствие в ИПК в избыточном количестве (по отношению к эквивалентному), набухаемость системы, увеличивается. Это обусловлено присутствием в системе протонированных аминогрупп МФС. Образцы МФС, не содержащие Na-КМЦ, имеют плотноупакованную микроструктуру, где имеющиеся аминогруппы всех молекул образца будут связаны друг с другом посредством сравнительно - метиленовых мостиков. Это и придает образцу гидрофобное свойство [8,101].

Известно [80,81,109], что ранее разработанные интерполимерные комплексы на основе Na-КМЦ с МФС являются одними из наиболее эффективных реагентов для стабилизации структуры почв и предотвращения водной и ветровой эрозии. Нами были продолжены исследования именно в данном направлении с целью совершенствования способов получения ИПК материалов. Нам удалось приготовить образцы с избытком Na-КМЦ, которые можно успешно применять в качестве противофильтрационного экрана к воде.

Отметим, что в аридных (засушливых) зонах урожайность сельскохозяйственных культур зависит, прежде всего, от обеспеченности водой. Рациональное использование водных ресурсов, как известно, является важной проблемой. Многие экологические проблемы, которые привели к высыханию Аральского моря, связаны именно с нехваткой пресной воды.

Одним из наиболее перспективных путей экономии поливных вод сельского хозяйства является совершенствование способов орошения земель. Основной способ орошения сельхозкультур в аридной зоне - поверхностный полив. Однако, при использовании поверхностного полива на почвах с повышенной водопроницаемостью (песчаных и супесчаных) потери поливной воды на глубинную фильтрацию могут превышать 50%.

В связи с вышеотмеченным, можно ещё раз указать, что целенаправленный синтез полимерных материалов пригодных для сельского хозяйства, особенно, для экономии орошения, является весьма актуальным.

Целью настоящего раздела работы явилось создание гидрогелей, противофильтрационных экранов и материалов с помощью ИПК для повышения эффективности использования поливной воды.

Известные способы уменьшения фильтрации воды с созданием противофильтрационных экранов с добавками ПАВ [139], органоминеральных и карбоксиметилцеллюлозы [139,140] и другими [141-143] являются трудо- и энергоемкими. Они в основном связаны с необходимостью выемки и перемещения больших масс почвы и транспортировки больших масс веществ для создания противофильтрационного экрана.

Известны и другие способы мелиорации, в которых противофильтрационные экраны почве образуют из пленки полимерного материала. Полимерная пленка используется, например, в системе "Гидрак" [142]. Это система состоит из перфорированных полиэтиленовых труб, расположенных под землей на глубине около 50-55 см. Однако, такой способ почвенного орошения представляется мало рентабельным.

Нами разработан более простой способ, основанный на использовании высоко набухающих, новых ИПК материалов. Высокие сорбционные и набухающие свойства полученных ИПК материалов дали основание для применения их для экономии оросительной воды благодаря регулированию вышеуказанных характеристик путем изменения природы, компонентов, их соотношения (рис.3.19), плотности заряда в цепи, совместимости исходных компонентов

и рН среды. Все вышеотмеченное и позволяет получить необходимые материалы с заданными свойствами и структурой. Для создания противofильтрационных поликомплексных экранов были выбраны образцы ИПК материалы, обладающие, высокой набухаемостью и низкой проницаемостью. Из рисунка 3.19 видно, что высокая набухаемость соответствует области  $Z > 0,5$ . Наблюдаемое же низкое значение прочности образца в данном случае не имеет значения. Установлено, что при нанесении раствора такого образца возникает почвенно-гелевой экран, который и значительно уменьшает фильтрацию воды.

Лабораторные испытания образцов, содержащих избыток Na-КМЦ, на фильтруемость почвы проводились с помощью сита диаметром 24 см и специальной лотковой установки. Во всех опытах сита и лотки заполнялись легкосуглинистой почвой с легким трамбованием и смачиванием водой для получения естественного объемного веса.

Сравнение фильтрационной способности различных почв осуществляли путем определения скорости опускания уровня воды, содержащейся над поверхностью почвы. В гидротехнике и в орошаемом земледелии принято эту скорость "К" выражать в см/час или в мм/мин. Сравнение скорости фильтрации проводили также, определяя время  $t$ , в котором расходуетея при фильтрации через почву определяемое количество воды, выступающее над поверхностью почвы в начальный момент опыта по высоте  $h$ . В наших опытах высота  $h$  равнялась 22 мм, а количество воды, которое каждый раз заливалось над изучаемой площадкой, равнялось 1 литру. Результаты исследования скорости фильтрации "К", а также времени фильтрации  $t$  в почвах, обработанных ИПК материалами, представлены в таблице 3.6.

Из представленных данных легко заметить, что создание противofильтрационного экрана позволяет сократить потери воды в 2-3 раза на глубинную фильтрацию и существенно поливную воду. Вторым способом водосбережения является использование сильно набухающих полимерных гидрогелей.

Скорость фильтрации К и время фильтрации  $t$  воды через легкосуглинистые почвы, обработанные ИПК композитами

| Порядковый номер вливания | Количество воды, литр | Обычная почва (контроль) |        | ИПК образец, нанесенный на поверхность почвы |        | ИПК образец, нанесенный на глубину 40 см. |        |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------|--------|--|--------|---|--------|
|                           |                       | К, мм/мин                | t, сек | К, мм/мин                                    | t, сек | К, мм/мин                                 | t, сек |
| 1                         | 1                     | 88,4                     | 12     | 51,00  | 26     | 94,70                                     | 14     |
| 2                         | 1                     | 60,3                     | 15     | 31,57  | 42     | 69,70                                     | 28     |
| 3                         | 1                     | 55,2                     | 22     | 13,95  | 61     | 29,40                                     | 45     |
| 4                         | 1                     | 33,1                     | 40     | 8,89   | 95     | 21,90                                     | 63     |
| 5                         | 1                     | 30,1                     | 44     | 4,60   | 140    | 12,70                                     | 104    |

Было установлено, что гидрогели ИПК изменяя водно-физические свойства почв, уменьшают водоотдачу грунтов в 4 раза, увеличивают срок сохранности влаги на 80%. Водоудерживающая способность гидрогелей в несколько раз увеличивает влагозапасы в активном слое почвы, в результате чего и увеличивается срок сохранения влажности почвы.

Нами проводились и поливные испытания на полях учебно-опытного хозяйства ТИИМ по использованию гидрогелей ИПК при поливах хлопчатника. Опытные участки были выбраны на трех полях, площадью 0,40 га каждое с внесенными образцами гидрогелей ИПК в 1997-2002 годы. Исследования проводились по методике УзНИХИ, с трехкратной повторностью по двум направлениям, по изучению влияния использования гидрогелей ИПК на почвенную влагу и режим полива, а также на фенологию.

В почву каждого опытного участка были внесены гидрогели в жидком или порошкообразном состоянии в количествах 50 кг/га с набухаемостью 800-1200%, на глубине 0,2-0,4 м. В результате экспериментов определены сроки полива. Опытты проводились по схеме 1-0-1 при -0,7-0,7-0,6 НВ, активный слой составлял при первом и втором поливах, соответственно 0,6 и 0,7 м. В 1998 и 1999 годах использование гидрогелей дало возможность 2-хкратно сократить количество поливов. На контрольном было три и даже четыре. Оросительная

норма воды в эти годы на опытном участке составила 2650 и 2479 м<sup>3</sup>/га, а на контрольном 5130 и 4150 м<sup>3</sup>/га.

Для изучения влияния грунтовых вод на обеспеченность растений влагой были установлены наблюдательные скважины на опытном и контрольном участках. В результате наблюдений за уровнем грунтовых вод установлено, что грунтовые воды при залегании их уровня на глубине: 1,5-1,8 м. в водоснабжении хлопчатника значительной роли не играют и не участвуют в накоплении влаги с гидрогелями.

Качество поливов сельскохозяйственных культур во многом зависит от равномерности увлажнения орошаемого участка. Этому посвящен целый ряд исследований [144,145]. Отметим, что до сих пор отсутствуют надежная техника и технологии поливов, которые обеспечивали бы более равномерное распределение поливной воды на поле. Представляется весьма целесообразным добиться равномерного распределения воды по длине поливной борозды, подавая меньшую поливную воду.

В связи с вышесказанным, в 2017-2019 гг. проводились лабораторные и полевые исследования с применением интерполимерных материалов (ИПМ) в качестве устройств для капельного орошения. Поливы проводились по лоткам, изготовленным из состава ИПМ с дисперсными наполнителями, имеющими вид борозды и устанавливаемым на гребнях борозды рядом с хлопчатником. Лотки из полученного интерполимерного материала с наполнителем изготавливали с помощью специальных форм (рис. 3.20).

Поставленная задача была решена таким образом, что несколько лотков с определенными размерами пор расставляли вслед друг за другом вдоль борозды, на расстоянии длины добегающей поливной воды. Экономия воды получается за счет исключения сброса воды, а также обеспечения равномерного увлажнения почвы по всей длине борозды.

Оросительный лоток используется следующим образом: вода из распределителей (Рис.3.21.) (1), через фильтр (2), изготовленный из полимерного ма-

териала, поступает в лотки и через него поступает в почву. Расход воды регулируется размерами микропор (3), полученных подбором процентных соотношений компонентов полимерного материала. Фильтр (2), который изготовлен из того же материала, исключает засорение лотков. Поливные воды в почву подаются через поры лотка в виде капелек. Размеры пор можно регулировать, изменяя состав ИКМ. Ширина лотков 10 см, глубина 12 см, а длина 100 см. Соединяя их последовательно, можно достичь необходимой длины.

Было определено распределение поливных норм по слоям почвы, по вариантам мелкоделяночных опытов, в трехкратной повторности. Поливы проводились без сброса. Почвы участка автоморфные, по механическому составу средние суглинки. Оптимальная скорость впитывания воды в почву была 0,016-0,017 м/час. Уровень увлажняемых слоев почвы в начале и конце борозды составил 50 и 45 см при первом, 62-51 см. -втором и 81-69 см -третьем поливах соответственно.

Составлено балансовое уравнение поливных норм:

$$m_{бр} = m_1 + m_2 + m_3; \quad (3.6)$$

где  $m_{бр}$  - поливная норма, подаваемая на участок, м<sup>3</sup>/га;

$m_1$  - расчетная поливная норма, м<sup>3</sup>/га;

$m_2$  - потери воды на испарение, м<sup>3</sup>/га;

$m_3$  - увлажнение почвы ниже расчетного слоя, м<sup>3</sup>/га

Поливные нормы по слоям определялись по размерам влажности почвы до и после полива через 3, 5, 7, 10, 15 суток и вычислялись по формуле:

$$m = 100Nd (P_{нв} - P_{ф}), \quad (3.7)$$

где  $N$  - расчетный слой почвы, м;

$d$  - плотность почвы, т/м<sup>3</sup>;

$P_{нв}, P_{ф}$  - влажность при наименьшей влагоемкости и фактическая перед поливом, % от массы сухой почвы.

При проведении поливов с расходами воды 0,4-0,6 л/с при поливных нормах брутто 600-650 м<sup>3</sup>/га, когда норма ниже расчетного слоя составила 20-35

м<sup>3</sup>/га (3,3-5%) и потеря воды на испарение- 30-33 м<sup>3</sup>/га (5%), расчетная поливная норма будет равна 550-581 м<sup>3</sup>/га. Применение сравнительно меньших поливных норм до 600 м<sup>3</sup>/га и соблюдение режимов орошения обеспечили повышение урожайности на 3,4 ц/га, в отличие от контрольного участка[149-155]

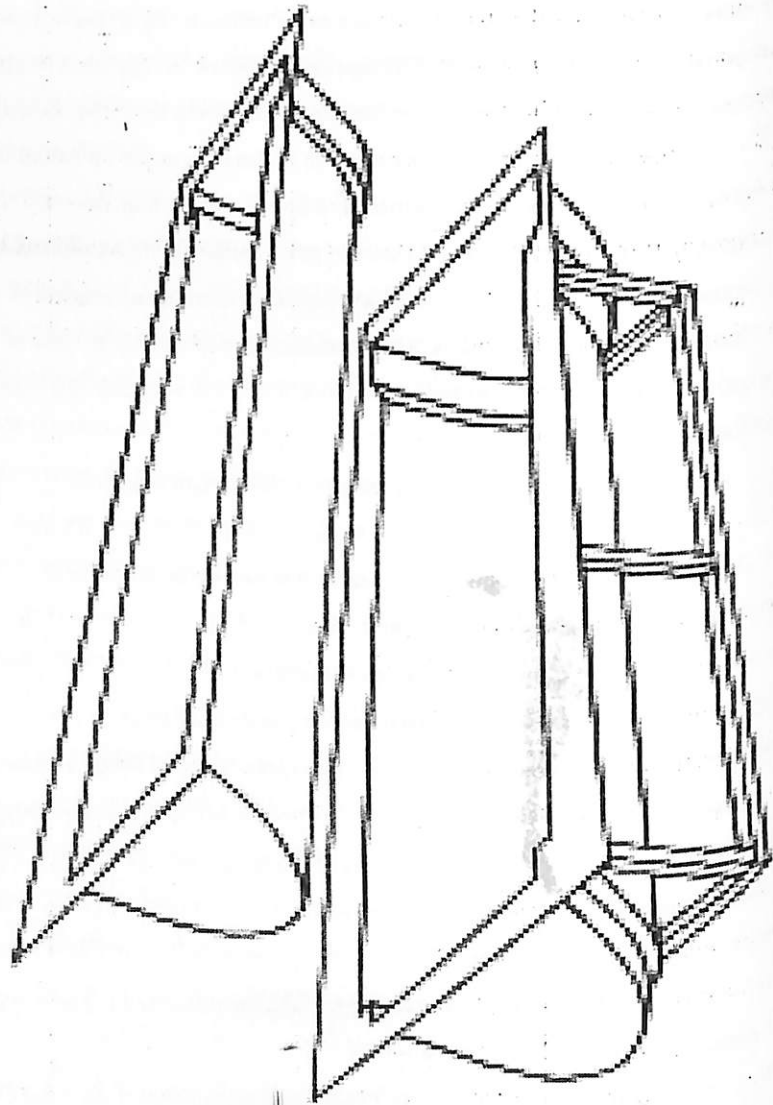


Рис 4.2.1. Форма для изготовления интерполимерного материала на основе ИПК-МФС с фосфогипсом и песком

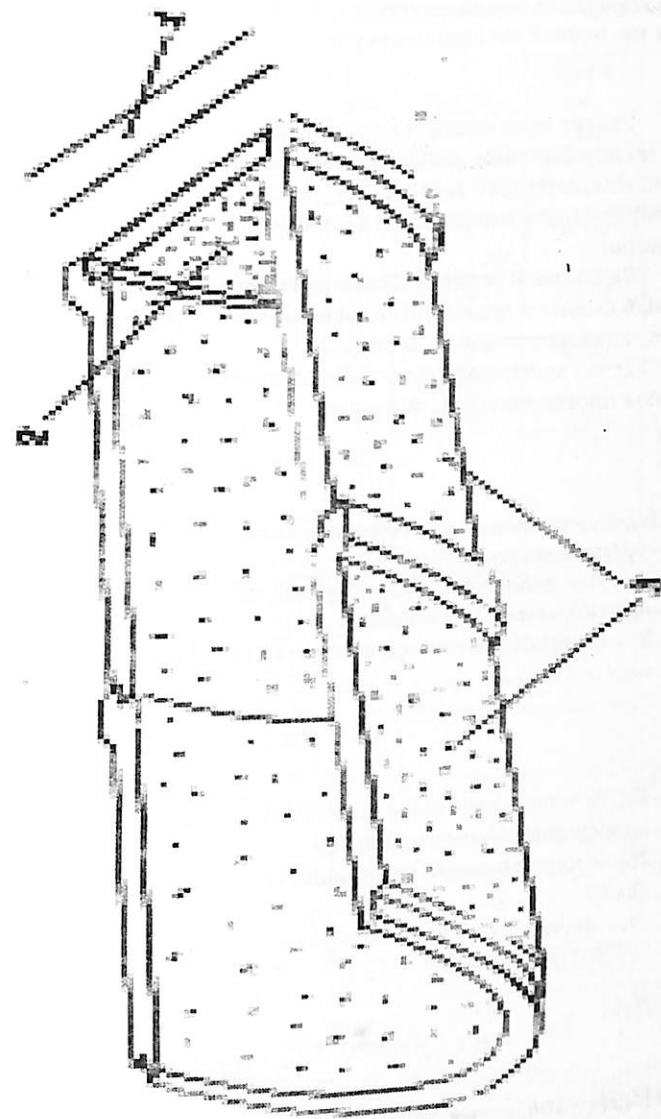


Рис. 4.2.2. Общий вид оросительного лотка, полученного из полимерного материала на основе ИПК-МФС с фосфогипсом и песком

## РАСЧЕТ

фактического экономического эффекта внедрения полимерного материала на основе интерполимерных комплексов и дисперсных наполнителей.

Расчет произведен в соответствии с требованиями СН 509-78 «инструкция по определению экономической эффективности использования новой техники, изобретений и рационализаторских предложений» и согласно методическим указаниям министерства сельского и водного хозяйства Республики Узбекистан.

За базовый вариант принято материал на основе карбомидноформальдегидной смолы и дисперсных наполнителей. Срок службы базового варианта – 5 лет, а предлагаемого – 20 лет.

Расчет экономического эффекта от создания и использования новых материалов производится по формуле:

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_{e1}) Y + \mathcal{E}_3 - (\mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_{e2}) A$$

где  $\mathcal{E}_1$ ;  $\mathcal{E}_2$  – приведенные затраты изготовление материала с учетом стоимости транспортировки;

$\mathcal{E}_{e1}$ ;  $\mathcal{E}_{e2}$  – себестоимость материала на поле;

A – годовой объем внедрения;

Y – коэффициент изменения срока службы материала с базовым вариантом;

$$Y = \frac{P_1 + E_n}{P_2 + E_n}$$

где  $P_1$ ;  $P_2$  – доли сметной стоимости материала в расчете на 1 год их службы по сравниваемым вариантам;

$E_n$  – нормативный коэффициент экономической эффективности, равен 0,15;

$\mathcal{E}_3$  – экономия в сфере эксплуатации материала за срок их службы определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_3 = \frac{(I_{11} - I_2) - E_n(K_2 - K_1)}{P_2 + E_n}$$

где  $I_1$ ;  $I_2$  – годовые издержки в сфере эксплуатации материала;

$K_1$ ;  $K_2$  – сопутствующие капитальные вложения в сфере эксплуатации материала в расчете на единицу материала и сооружения в целом по сравниваемым вариантам, сум.

Расчет стоимости материалов необходимых для приготовления 1 м<sup>3</sup> (или приготовления 2 лотка с длиной 1 м) материала приведен в таблице 1.

Таблица 4.2.1.

Расчет стоимости изготовления материала (0,4x0,4x0,03= 0,0048 м<sup>3</sup>). Расчетная единицы 1000 шт.

| №   | Наименование                                    | Ед. из-ер.       | Расход           | Цена ед., с\ум | Сумма, с\ум                    |
|---|---|------------------|------------------|----------------|--------------------------------|
| 1   | 2   | 3                | 4                | 5              | 6                              |
| <b>А. Расход материалов для 1 м<sup>3</sup> ИПМ</b> |   |                  |                  |                |                                |
| 1.  | Нагревая соль карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ)   | Кг               | 2,0<br>(2%, 100) | 2,500          | 5,000                          |
| 2.  | Карбамидная смола (жидкий) (КФЖ 69%)            | Кг               | 300              | 0,170          | 51,000                         |
| 3.  | Отвердитель                                     | Кг               | 0,2              | 0,48           | 0,096                          |
| 4.  | Фосфогипс                                       | Т                | 0,075            | -              | -                              |
| 5.  | Песок фр. 0,2-0,25 мм                           | Т                | 0,100            | 2,83           | 0,283                          |
| 6.  | Расход материалов на 1000 шт.                   | М <sup>3</sup>   | 4,77             | 5,98           | 56,379x4,<br>77= 268,<br>92783 |
| <b>Итого:</b>                                       |   |                  |                  |                | 269,00                         |
| <b>Б. Техника, энергия, рабочая сила</b>            |   |                  |                  |                |                                |
| 7.  | Энергия со стороны                              | КВт              | 10,5             | 0,8            | 8,4                            |
| 8.  | Основная зарплата рабочим                       |                  | -                | 6              | 50,54                          |
| 9.  | Дополнительная зарплата рабочих                 |                  |                  | 2,0            | 2,4                            |
| 10.   | Отчисление по соц. страху                       |                  |                  |                | 3,0                            |
| 11.   | Расходы на освоение и по удержанию производства | Опыт             |                  |                | 1,98                           |
| 12.   | Содержание и эксплуатация оборудования прочие   |                  |                  |                | 50,57                          |
| 13.   | Общие расходы                                   |                  |                  |                | 20,3                           |
| 14.   | Машины  |                  |                  |                | 30,4                           |
| 15.   | Полная себестоимость                            |                  |                  |                | 436,59                         |
|   |   | 1 м <sup>2</sup> |                  |                | 3,60                           |

Себестоимость 1 м<sup>2</sup> материала определяется как сумма:

- стоимость 1 м<sup>2</sup> материала – 3,60 сум.
- соединение лотков с КФЖ – 1,48 сум.
- основная зарплата рабочим и расходы по эксплуатации машин и механизмов – 0,8 сум (за вычетом матер. ресурсов).
- Полная себестоимость 1 м<sup>2</sup> материала равна 5,94 сум.
- Полная себестоимость 1 м<sup>2</sup> базового материала – 25,5 сум.
- Сопутствующие капитальные вложения в сфере эксплуатации материала:

$$K_1 = 25,5 \cdot 3 = 76,5;$$

$$K_2 = 0.$$



Определяем коэффициент У:

$$(P_1 + E_n)_{5 лет} = 0,2265; \quad (P_2 + E_n)_{20 лет} = 0,1225$$

$$Y = \frac{P_1 + E_n}{P_2 + E_n} = 1,85.$$

Экономия в сфере эксплуатации материала за срок их службы Э<sub>3</sub>:

$$\mathcal{E}_3 = \frac{(I_1 - I_2) - E_n(K_2 - K_1)}{P_2 + E_n} = \frac{0 - 0,15(0 - 76,5)}{0,1225} = 93,67 \text{ сум.}$$

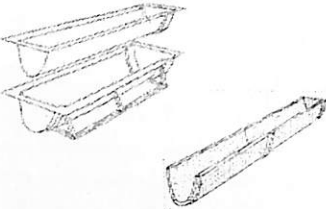
Годовые издержки в сфере эксплуатации материала приняты равными I<sub>1</sub>=I<sub>2</sub>.

Экономический эффект от внедрения 1 га составит:

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_3) \cdot Y + \mathcal{E}_2 - (\mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_2) \cdot A = (0,5 + 25,5) \cdot 1,85 + 93,67 - (0 + 5,94) \cdot 100 = (48,10 + 93,67 - 5,94) \cdot 100 = 13,583 \text{ тыс. сум.}$$

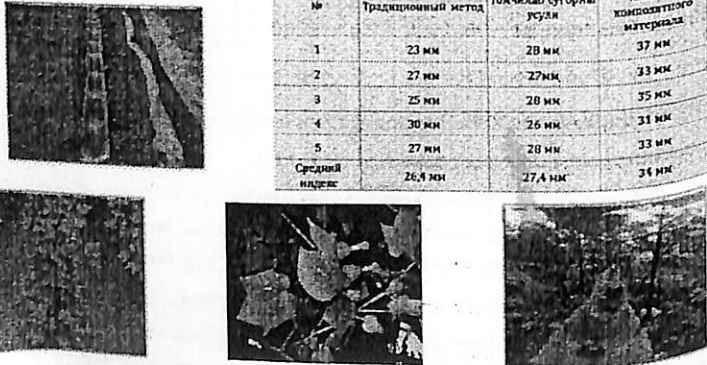
Здесь не учтено прирбыл от урожайности. Это указано в акте испытание, которые составляет 42,5 тыс. сум/га [155-158].

ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ  
НАПРАВЛЕНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



| № | Виды орошения                               | Расход воды при орошении хлопка (л) |        |        |        | Средняя норма (при разовом поливе) |
|---|---|-------------------------------------|--------|--------|--------|------------------------------------|
|   |   | 1                                   | 2      | 3      | 4      |                                    |
| 1 | Традиционный метод                          | 500 л.                              | 450 л. | 400 л. | 300 л. | 410 л.                             |
| 2 | Капельный метод полива                      | 80 л.                               | 80 л.  | 70 л.  | 70 л.  | 75 л.                              |
| 3 | Орошение при наличии композитного материала | 54 л.                               | 50 л.  | 50 л.  | 50 л.  | 51 л.                              |

| №              | Длина хлопкового волокна, выращенного в результате разного орошения (мм) |                         |         | Орошение при наличии композитного материала |
|----------------|--|-------------------------|---------|---|
|                | Традиционный метод   | Точилкал суторини усули |         |   |
| 1              | 23 мм  | 28 мм                   |         | 37 мм                                       |
| 2              | 27 мм  | 27 мм                   |         | 33 мм                                       |
| 3              | 25 мм  | 28 мм                   |         | 35 мм                                       |
| 4              | 30 мм  | 26 мм                   |         | 31 мм                                       |
| 5              | 27 мм  | 28 мм                   |         | 33 мм                                       |
| Средний индекс |  | 26,4 мм                 | 27,4 мм | 34 мм                                       |



ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ  
НАПРАВЛЕНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



| № | Виды орошения                               | Расход воды при орошении хлопка (л) |        |        |        | Средняя норма (при разовом поливе) |
|---|---|-------------------------------------|--------|--------|--------|------------------------------------|
|   |   | 1                                   | 2      | 3      | 4      |                                    |
| 1 | Традиционный метод                          | 500 л.                              | 450 л. | 400 л. | 300 л. | 410 л.                             |
| 2 | Капельный метод полива                      | 80 л.                               | 80 л.  | 70 л.  | 70 л.  | 75 л.                              |
| 3 | Орошение при наличии композитного материала | 54 л.                               | 50 л.  | 50 л.  | 50 л.  | 51 л.                              |

| №              | Длина хлопкового волокна, выращенного в результате разного орошения (мм) |                         |         | Орошение при наличии композитного материала |
|----------------|--|-------------------------|---------|---|
|                | Традиционный метод   | Точилкал суторини усули |         |   |
| 1              | 23 мм  | 28 мм                   |         | 37 мм                                       |
| 2              | 27 мм  | 27 мм                   |         | 33 мм                                       |
| 3              | 25 мм  | 28 мм                   |         | 35 мм                                       |
| 4              | 30 мм  | 26 мм                   |         | 31 мм                                       |
| 5              | 27 мм  | 28 мм                   |         | 33 мм                                       |
| Средний индекс |  | 26,4 мм                 | 27,4 мм | 34 мм                                       |



**ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНО-КОМПЛЕКСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

Описание разработки: Синтез ресурсоэффективных композиционных материалов на основе фосфогипсовых отходов, КМЦ и карбамидо-фармаоальдегидных смол и изготовление оросительных устройств на их основе.



Области применения: водосбережение в сельском хозяйстве и водном хозяйстве, экономия минеральных удобрений, улучшение мелiorации и орошения земель.

Экономическая эффективность: получается на основе отходов, все сырье местного производства. Расход воды в 5 раз меньше обычного полива, расход удобрений в 4-5 раз меньше. Не требует специальных лабораторных условий и дорогостоящего современного оборудования.

| № | Вид орошения                                | Расход воды при орошении хлопка (л) |        |        |        | Средняя норма (при разовом поливе) |
|---|---|-------------------------------------|--------|--------|--------|------------------------------------|
|   |   | 1                                   | 2      | 3      | 4      |                                    |
| 1 | Традиционный метод                          | 500 л.                              | 450 л. | 400 л. | 300 л. | 410 л.                             |
| 2 | Капельный метод полива                      | 80 л.                               | 80 л.  | 70 л.  | 70 л.  | 75 л.                              |
| 3 | Орошение при наличии композитного материала | 54 л.                               | 50 л.  | 50 л.  | 50 л.  | 51 л.                              |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованием взаимодействия водо-растворимых интерполимерных комплексов с дисперсными наполнителями - фосфогипсом и песком впервые разработаны методы получения на их основе интерполимерных материалов. Установлено, что взаимодействие между интерполимерными комплексными материалами с фосфогипсом осуществляется за счет водородных связей, причем количество водородных связей, образованных аминогруппами карбамидоформальдегидных смол и фосфорными группами фосфогипса. Предложены схемы равновесия реакции ассоциации карбамидоформальдегидных смол и частиц фосфогипса, песка, приводящих к возникновению частиц поликомплексов.

2. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазного анализа, оптической микроскопии установлен характер влияния состава интерполимерного комплекса и дисперсных наполнителей на микро- и макроструктуру получаемого материала. Найдены оптимальные условия получения полимерных материалов с заданными свойствами и структурой на основе водорастворимых интерполимерных комплексов.

3. Показана возможность регулирования комплекса физико-химических свойств водорастворимых интерполимерных комплексов на основе натриевой соль карбоксиметилцеллюлозы и мочевиноформальдегидной смолы с дисперсными наполнителями. Установлено, что в этом особую роль играет природа и количество вводимых образцов наполнителей. Показано, что мелко дисперсные фосфогипс и песок участвуют при формировании структуры и свойств полимерного материала, особенно, в реакционной способности функциональных групп водорастворимых интерполимерных комплексов при их структурировании.

4. Выявлены некоторые важные закономерности структурообразования интерполимерных материалов, зависящие от основных структурообразующих факторов. Определена оптимальная степень наполнения 2-3 при удельной

поверхности наполнителя 0,2-0,3 м<sup>2</sup>/г. Выявлено увеличение степени наполнения интерполимерных материалов, в сравнении с карбамидными на 10-20%; появлению характерной и форм контактной зоны "заполнитель связующее" модифицированных составов, которые существенно улучшают эксплуатационные свойства материала.

5. Оценена химическая стойкость интерполимерных материалов в растворах NaCl и "агрессивной среде". Показана возможность эффективной модификации- целенаправленного улучшения физико-механических характеристик интерполимерных материалов путем введения в отверждающиеся системы активных наполнителей.

6. Выявлен характер влияния дисперсных наполнителей на термостойкость интерполимерных материалов. Показано, что специфическое взаимодействие поверхности наполнителя с интерполимерной матрицей является определяющим фактором повышения термостойкости, а также устойчивости к термоокислительной деструкции наполненных материалов.

7. Установлено, что разработанные интерполимерные материалы с избытком натревая соль карбоксиметилцеллюлозы могут быть использованы в качестве высоко набухающих гидрогелей и противofильтрационного экрана, а с избытком мочевино-формальдегидной смолы и дисперсными наполнителями- для экономии оросительной воды ( равномерное распределение воды по длине поливной борозды). Подтвержден факт их роли в экономии воды и урожайности хлопчатника.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А.Б.; Рогачева В.Б. "Полиэлектролитные комплексы" //Сб: "Успехи химии и физики полимеров" - "Химия" 1973.С.3-20.
2. Паписов И.М. Кооперативные полимер-полимерные взаимодействия и их роль в матричных полиреакциях: Дис. ... док. хим. наук. Москва: МГУ, 1975. - С.46.
3. Метра А.Я. Использование поликомплексов в мелиорации // I-Всесоюзной конф. "Интерполимерные комплексы: Тез. докл. - М., 1984. С.126-128.
4. Михайкин С.В., Выговский В.П., Литманович А.А., Артамонова Н.Д., Рогачева В.Б., Каложная Р.И. Поликомплексная композиция для закрепления грунтов. //2-Всесоюзной конф. Интерполимерные комплексы: Тез. докл. - Рига, 1989. С.421-423.
5. Булатов Б.П. Влияние поверхностной обработки почвы поликомплексом на агрофизические условия произрастания, всхожесть семян и урожайность хлопчатника: Автореф. дис. ... канд. с/х. наук. - Ташкент: 1989. С.12.
6. Michaels A.S., Mir L., Schneider N.S. Conductometric study of polycation-polyanion reactions in dilute aqueous solution //Y. Phys. Chem, - 1965, V.69. P.1447-1455.
7. Tsuchida E., Osada E., Abe K. Formation of polyanion complexes between polycarboxylic acids and polycations causing changes in the chain backbone // macromol.Chem, - 1974. Bd.175. P.583-586.
8. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. - 1979. - №2 (А.21). С. 243-280.
9. Кабанов В.А. Матричная полимеризация. В кн. Энциклопедия полимеров. - М., 1974. Т.2. С. 150-155.
10. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Каложная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах //Высокомолек. соед. - 1972. - Т.А.14. С.772-779.
11. Паписов И.М., Недялкова Ц.И., Аврамчук Н.К., Кабанов В.А. Макромолекулярные реакции замещения и полимеризация в присутствии двух макромолекулярных матриц //Высокомолек.соед. - 1973. - №9. (Т.А.15.) С.2003-2007.
12. Зезин А.Б., Луценко В.В., Изумрудов В.А., Кабанов В.А. Особенности кооперативного взаимодействия в реакциях между полиэлектролитами //Высокомолек.соед. - 1974. - №10 (Т.А.15). С.600-604.
13. Hasono M. Polyelectrolyte complexes. I. Ionic bonding between sulfated and anionacetalized derivatives of polyvinyl alcohol //Bull. Inst.Chem.Res.Kyoto Univ. - 1974. - V/52. P.442-445.
14. Дистлер Г.И., Дьяконова Э.Б., Ефремов И.Ф., Охрименко И.С., Сотников П.С. Исследование ассоциата поливинилового спирта-полиметакриловая кислота //Высокомолек.соед. - 1966. - Т.8. С.1737-1742.
15. Neel Y., Sebille B. Coprecipitation des especes chimiques macromoleculaires. Etude du systeme ternaire acide polyacrylique-cau-polyvinylpyrrolidone //Compt.Rend.Acad.Sci. - 1960. - V.250. P.1052-1054.
16. Lin H.L., Lin K.Y. Stereochemical interaction between isotactic and syndiotactic poly (methylmethacrylate) in polar and nonpolar solvents //Macromolecules. - 1968. - V.1. P.157-163.
17. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Роль анизотропных состояний в полимеризационных процессах. В кн. Успехи химии и физики полимеров. - М.: 1973. С.97-127.
18. Tasuke S., Nagahara H. Donor acceptor Interactions in Polymeric systems, 7<sup>a</sup>) Stukture Matching Effekt in Interpolymer EDA Complex Formation //Macromolek.Chem. - 1980. - V181. P.2217-2227.
19. Зезин А.Б., Кабанов В.А., Кокорин А.И., Рогачева В.Б. Тройные полимер-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты, линейного полиэтиленimina меди // Высокомолек. соед. - 1977. - №1 (Т.А.19). С.118-124.
20. Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. Исследование структуры тройного полимер-металлического комплекса полиакриловая кислота-

- полиэтиленмин-медь (II) //Высокомолек. соед. - 1979. - №1 (Т.А.21). С.209-217.
21. Nakajima A., Sato H. Phase relationships of polyion-composed of sodium styrene sulfonate and polyvinyl pyridinium bromide in three-component solvent systems //Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. - 1969. - V.17. P.177-183.
  22. Osada Y., Abe K., Tsuchida E. The composition of polion complex // Nippon Kagaku Kaishi. - 1973. - V.8. P.2222-2226.
  23. Самсонов Г.В. Полимерные комплексы, включающие синтетические полиэлектролиты и физически активные компоненты // Высокомолек. соед. - 1973. №4 (Т.А.21) С.723-733.
  24. Samsonov G.V. Specificity of intermolecular action in systems including polyelectrolytes and ions of argonic physiologically active substances // Pure Appl. Chem. - 1974. V.38. P.151-173.
  25. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. Особенности равновесия при образовании комплексов поликислот и полиэтиленгликолей // Высокомолек. соед. - 1972. - №4 (Т.А.14). С.941-949.
  26. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. - С.65.
  27. Зезин А.Б. Кооперативные реакции между полиэлектролитами и полиэлектролитные комплексы: Дис. ... док. хим. наук. - М.: МГУ, 1976. - С.186.
  28. Касаикин В.А. Полимер-коллоидные полиэлектролитные комплексы: Получение, строение, свойства: Дис. ... док. хим. наук. - М.: МГУ, 1988. - С.85.
  29. Харенко О.А., Харенко А.В., Калужная Р.И., Изумрудов В.А., Касанин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Нестехиометричные полиэлектролитные комплексы-новые водорастворимые макромолекулярные соединения // Высокомолек. соед. - 1979. - №12 (Т.А. 21). - С.2719-2725.
  30. Харенко А.В., Старикова Е.А., Луценко В.В., Зезин А.Б. Исследование кооперативных реакций олиго- и полифосфатов с полиоснованиями // Высокомолек. соед. - 1976. - № 7 (Т.А. 18). С.1604-1608.
  31. Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Кинетика и механизм реакции макромолекулярного замещения в растворах полиэлектролитов // Докл. АН СССР - 1984. - №2 (Т.278). С.404-408.
  32. Харенко О.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Строение нестехиометричных водорастворимых полиэлектролитных комплексов // Высокомолек. соед. - 1979. - №12 (Т.А.21). С.2726-2733.
  33. Харенко О.А., Изумрудов В.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Процессы ассоциации-диссоциации в растворах нестехиометричных полиэлектролитных комплексах //Высокомолек. соед. - 1980. - №1. (Т.А.22). С.218-224.
  34. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Реакции образования нестехиометричных полиэлектролитных комплексов //Высокомолек. соед. - 1983. - №9 (Т.А.25). С.1972-1978.
  35. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Харенко А.В., Калужная Р.И. Водорастворимые полиэлектролиты // Докл. АН СССР - 1976. - №1 (Т.230). С. 139-142.
  36. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Поведение нестехиометричных полиэлектролитных комплексов в водных растворах солей //Высокомолек. соед. -1980. - №3 (Т.А.22). С.692-699.
  37. Kabanov V.A., Zezin A.B. Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes //Pure and Appl. Chem. - 1984. - № 3. P.56.
  38. Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Емакова П.В., Зезин А.Б. Исследование водорастворимых полиэлектролитных комплексов не эквивалентного состава //Высокомолек. соед. - 1978. - №2 (Т.А.20). С.400-406.
  39. Рогачева В.Б., Ръджиков С.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Особенности фазовых превращений в водно-солевых растворах нестехиометричных полиэлектролитных комплексов //Высокомолек. соед. - 1984. - №8. (Т.А.26). С. 1674-1680.
  40. Кабанов В.А., Зезин А.Б. Водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы новый класс синтетических полиэлектролитов. -

- Итоги науки и техники. ВИНТИ. Серия Органическая химия, 1984. - №5. С.131-139.
41. Зайцев В.С., Изумрудов В.А., Зезин А.Б. Новый тип водорастворимых белок-полиэлектролитных комплексов //Высокомолек. соед. - 1992. - №1 (Т.А.34). С.138-139.
42. Gohy J.F., Varshney S.K., Jerome R. Morphology of water-soluble interpolyelectrolyte complexes formed by poly (2-vinylpyridinium) - block-poly (ethylene oxide) diblocks and poly (styrenesulfonate) polyanion // Macromolecules. - 2001. - №9. V.34. P.2745-2747.
43. Стародубцов С.Г., Миронов А.В., Хохлов А.Р., Дембо А.Т. Стехиометрические и нестехиометрические комплексы полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ. Соотношение между структурой и составом. //4-ый Российский симпозиум «Жидкокристаллические полимеры»: Тез. докл. - М., 1999. С.69.
44. Ибрагимова З.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.В., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Нестехиометрические комплексы полианионов с бифильными катионами как особый класс поверхностьно активных полиэлектролитов //Высокомолек. соед. - 1992. - №9 (Т.А.34). С.139-147.
45. Schatz H., Reinhard S., Ebnes M., Lehmann G., Lehnert H., Rachwalsky U., Fath W. Verfahren zur Hersafelluhg eines alkalisch kondensierten Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Harzes unter Verwendung eines Extruders. - 1998. - Патент Германия. № 19653627.8;
46. Worcok F., Szczepaniok B., Serafin I., Kupczyk R., Zaklady A. Sposob modifikacji zywic mocznikoformaldehydowych. - 1999. - Патент Польша. № 326788.
47. Dupre F.C., Foucht M.E., Freese W. P., Gabrielson K.D., Gapud B.D., Ingram W. H., Tutin K.K., Wright J.T. Cyclic urea-formaldehyde prepolymer for use in phenol-formaldehyde and melomine formaldehyde resin-based binders. - 1998. - Патент США. № 6114491.
48. Балакин В.М., Торицин А.В., Тимошенко Н.Л. Карбаминоформаль-дегидные смолы для производства древнестружечных плит // Дерево-обрат. промышленность. - 1998. - №4. С.22-24.
49. Пупыкин Д.А., Ткачева О.А., Бельчинская Л.И., Филонов А.А. Низкотоксичная карбаминоформальдегидная клеевая композиция //XI Всероссийской научной конф.: Тез. докл. - Екатеринбург, 2001. Ч.2. С.132-133.
50. Пасько Ю.В. Физико-химические свойства карбаминоформальдегидной смолы: Науч. труд. МГУ. - М., 2000. № 312. С.97-99.
51. Цфасман А.Б. "Аналитический контроль в производстве карбамидных смол // Лесная промышленность. - 1975. - С.135.
52. Пшеницина В.П., Молоткова Н.Н., Аксельрод Б.Я., Гурман И.М., Смирнова Л.Н., Пуховицкая А.Н., Лыгина И.А. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол // Пластические массы - 1976. - №3. С.73-78.
53. Набиев М.Н., Скрыпник И.Г., Чететка Т.Д., Усманов С., Беглов Б.М. ИК-спектроскопические исследования мочевино-формальдегидных соединений // Узб. хим. журнал - 1984. - №4. С. 15-19.
54. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевино-формальдегидных смол: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. - М.: 1988. - С.6.
55. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я. Изучение равновесий в системе мочевино-формальдегид методом ЯМР<sup>1</sup> Н //Высокомолек. соед. - 1978. - №7 (Т.А.20). С.1477-1484.
56. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я. Изучение строения мочевино-формальдегидных смол методом ЯМР<sup>1</sup> Н //Высокомолек. соед. - 1978. - №6 (Т.А.20). С.1418-1426.
57. Птеницина В.П., Аксельрод Б.Я., Молоткова Н.Н., Френкель М.Д., Тихомирова Е.Е., Гурман И.М., Потехина Е.С., Майзель Н.С., Лагучева Е.С., Кочнов И.М. О формировании пространственной структуры в отвержденных мочевино-формальдегидных олигомерах //Высокомолек. соед. - 1979. - №9 (Т.А.21). С.1945-1951.

58. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршова Б.М., Аксельрод Б.Я., Смирнова Л.Н. Определение строения мочевино-формальдегидных смол циклоцепной структуры методом ЯМР<sup>13</sup>C //Высокомолек. соед. - 1977. - №4 (Т.А.19). С.793-807.
59. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Аксельрод Б.Я., Урман Я.Г. Изучение молекулярно-массового распределения полиокси-метиленгликолей в водном растворе формальдегида методом ЯМР<sup>13</sup>C //Высокомолек. соед. - 1975. №12 (Т.Б.17). С.919-922.
60. Усманов С. Мочевино-формальдегидные соединения и удобрения на их основе. Сообщение 2. Получение мочевино-формальдегидных удобрений //Узб. хим. журнал - 1984. - №3. С.46-54.
61. Tomita B., Hatono S. Urea-formaldehyde resins. III. Constitutional characterization by<sup>13</sup>C. Fourier transform UMR spectroscopy //Y. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. - 1978. - №10. V.16. P.2509-2512.
62. Кузнецова А.Е., Беглов В.М., Беглов Б.М. Комплексообразующая способность мочевино-формальдегидных соединений //Узб. хим. журнал - 1970. - №6. С.23-26.
63. Гарханова Л.С. Физико-химические исследования составов и комплексообразующей способности одинарных и сложных удобрений длительного действия //Дисс. ... канд. тех. наук. - Ташкент: 1974. - С.167.
64. Будков В.А., Усманов С., Хаимов Б.М., Синолицы В.Г. Исследование физико-химических свойств мочевино-формальдегидных удобрений //Докл. АН УзССР - 1979. - №10. - С.62-64
65. Кузовлева О.Е., Этлис В.С., Шомина Ф.Н., Давидович Г.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. Матричная конденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов //Высокомолек. соед. - 1980. - №10 (Т.А.22). - С.2316-3221.
66. Паписов И.М. //В тез. международного симпозиума по макромолекулярной химии. - Амхерст США, 1982. С.89.
67. Кузовлева О.Е. Матричная поликонденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов: Дисс. ... канд. хим. наук. - М.: 1980. - С.103.
68. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. Структура и особенности набухания и титрования поликомплексов-продуктов матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте // Высокомолек. соед. - 1986. - №6 (Т.А.28). - С.1271-1278.
69. Марков С.В. Структура и свойства поликомплексов мочевино-формальдегидных полимеров с полиакриловой кислотой: Дисс. ... канд. хим. наук. - М.: 1985. - С.96.
70. Паписов И.М., Кузовлева О.Е., Литманович А.А. Межмолекулярная реакция амидирования в поликомплексе полиакриловой кислоты и мочевино-формальдегидная смола //Высокомолек. соед. - 1982. - №11 (Т.Б. 24) - С.842-843.
71. Кузовлева О.Е., Марков С.В. «Свойства гидрогелей, образующихся при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте // 2-ой конференции «Водорастворимые полимеры и их применение»: Тез. докл. - Иркутск, 1982. С.83.
72. Марков С.В. Роль межмолекулярных взаимодействий в формировании структуры дочерней цепи при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида, в присутствии полиакриловой кислоты // Всесоюзного совещания «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций»: Тез. докл. - Черногловка, 1984. С.77.
73. Марков С.В., Литманович А.А., Паписов И.М. Водонабухающие поликомплексные композиты // Всесоюзного совещания «По биологически активным полимерам и реагентам для растениеводства»: Тез. докл. - Нальчик, 1988. С.68.
74. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. О факторах влияющих на структуру и свойства продуктов матричных реакций синтеза макромолекул // Доклады. АН СССР - 1984. -Т.278.- №3.- С.676-679.



58. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршова Б.М., Аксельрод Б.Я., Смирнова Л.Н. Определение строения мочевино-формальдегидных смол циклоцепной структуры методом ЯМР<sup>13</sup>C //Высокомолек. соед. - 1977. - №4 (Т.А.19). С.793-807.
59. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Аксельрод Б.Я., Урман Я.Г. Изучение молекулярно-массового распределения полиокси-метиленгликолей в водном растворе формальдегида методом ЯМР<sup>13</sup>C //Высокомолек. соед. - 1975. №12 (Т.Б.17). С.919-922.
60. Усманов С. Мочевино-формальдегидные соединения и удобрения на их основе. Сообщение 2. Получение мочевино-формальдегидных удобрений //Узб. хим. журнал - 1984. - №3. С.46-54.
61. Tomita B., Hatono S. Urea-formaldehyde resins. III. Constitutional characterization by<sup>13</sup>C. Fourier transform UMR spectroscopy //Y. Polym. Sci. Polym. Chem.Ed. - 1978. - №10. V.16. P.2509-2512.
62. Кузнецова А.Е., Беглов В.М., Беглов Б.М. Комплексообразующая способность мочевино-формальдегидных соединений //Узб. хим. журнал - 1970. - №6. С.23-26.
63. Гарханова Л.С. Физико-химические исследования составов и комплексообразующей способности одинарных и сложных удобрений длительного действия //Дисс. ... канд. тех. наук. - Ташкент: 1974. - С.167.
64. Будков В.А., Усманов С., Хаимов Б.М., Синолиций В.Г. Исследование физико-химических свойств мочевино-формальдегидных удобрений //Докл. АН УзССР - 1979. - №10. - С.62-64
65. Кузовлева О.Е., Этлис В.С., Шомина Ф.Н., Давидович Г.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. Матричная конденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов //Высокомолек. соед. - 1980. - №10 (Т.А.22). - С.2316-3221.
66. Паписов И.М. //В тез. международного симпозиума по макромолекулярной химии. - Амхерст США, 1982. С.89.
67. Кузовлева О.Е. Матричная поликонденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов: Дисс. ... канд. хим. наук. - М.: 1980. - С.103.
68. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. Структура и особенности набухания и титрования поликомплексов-продуктов матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте // Высокомолек. соед. - 1986. - №6 (Т.А.28). - С.1271-1278.
69. Марков С.В. Структура и свойства поликомплексов мочевино-формальдегидных полимеров с полиакриловой кислотой: Дисс. ... канд. хим. наук. - М.: 1985. - С.96.
70. Паписов И.М., Кузовлева О.Е., Литманович А.А. Межмолекулярная реакция амидирования в поликомплексе полиакриловой кислоты и мочевино-формальдегидная смола //Высокомолек. соед. - 1982. - №11 (Т.Б. 24) - С.842-843.
71. Кузовлева О.Е., Марков С.В. «Свойства гидрогелей, образующихся при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте // 2-ой конференции «Водорастворимые полимеры и их применение»: Тез. докл. - Иркутск, 1982. С.83.
72. Марков С.В. Роль межмолекулярных взаимодействий в формировании структуры дочерней цепи при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида, в присутствии полиакриловой кислоты // Всесоюзного совещания «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций»: Тез. докл. - Черногловка, 1984. С.77.
73. Марков С.В., Литманович А.А., Паписов И.М. Водонабухающие поликомплексные композиты // Всесоюзного совещания «По биологически активным полимерам и реагентам для растениеводства»: Тез. докл. -Нальчик, 1988. С.68.
74. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. О факторах влияющих на структуру и свойства продуктов матричных реакций синтеза макромолекул // Доклады. АН СССР - 1984. -Т.278.- №3.- С.676-679.

75. Пшеницина В.П., Молоткова Н.Н., Майзель Н.С., Пуховицкая А.Н., Петров К.Г., Никитина Э.И. Исследование структуры и механических свойств поликомплекса на основе полиакриловой кислоты и карбомидо-формальдегидной смолы // *Высокомолек.соед.* - 1988. - №6. Т.Б.30. - С.455-458.
76. Литманович А.А., Паписов И.М. Получение нанокомпозитов в процессах контролируемых макромолекулярными псевдоматрицами. Теоретическое рассмотрение // *Высокомолек.соед.* - 1991. - №3. Т.Б.39. - С. 323-326.
77. Паписов И.М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов // *Высокомолек.соед.* - 1997. - №3. Т.Б.39. - С.562-574.
78. Яблоков Ю.С., Литманович О.Е., Паписов И.М. О формировании параллельных пор в гидрогеле поликомплекса под действием постоянного тока // *Высокомолек.соед.* - 1997. - №3. Т.Б.39. - С.561.
79. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. Влияние растворителя и температуры на размер части никеля, образующихся под контролем полимерной псевдоматрицы // *Высокомолек.соед.* - 1997. - №11. Т.Б.39 - С.1875-1878.
80. Мухамедов Г.И. Интерполимерные комплексы на основе аминоксодержащих мочевиноформальдегидных олигомеров и полимеров и их применение: Дис. ... док. хим. наук. - М.: МГУ, 1991. - С.67.
81. Хафизов М.М. Комплексообразование карбоксиметилцеллюлозы с аминоксодержащими мочевино-формальдегидными олигомерами и полимерами: Дис. ... кан. хим. наук. - М.: МГУ, 1989. - С.42.
82. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Хасанханова М.Н., Шарипов Х.Т. Изучение структуры продуктов матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на карбоксиметилцеллюлозе методом ИК-спектроскопии. // *Журнал прикладной спектроскопии.* - 1988. - Т.49. - №6. С.974-978.
83. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Хасанханова М.Н., Искандаров С.И., Зезин А.Б. Интерполимерные взаимодействия как фактор, регулирующий трехмерную полимеризацию мочевино-формальдегидных олигомеров // *Докл. АН СССР.* - 1989. - Т.306. - №2. - С.386-390.
84. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Ахмедов А.М., Алиев А.Э. Теплопроводность пленок интерполимерных комплексов карбокси-метилцеллюлозы с аминоксодержащими полимерами // *Высокомолек.соед.* - 1993. - №4. Т.Б.35. - С.188-190.
85. Дружинин С.А. Свойства мочевиноформальдегидной смолы для получения высокократной полимерной цепи // *Пластические массы.* - 1974. №7. - С.35-37.
86. Кацоба В.И. Полимербетоны на основе водорастворимых карбомидных смол. Мостики, полимеррастворы и полимерсиликаты. - М.: Стройиздат, 1975. - С.155-161.
87. Кацоба В.И., Путляев И.Е. Химически стойкие полимербетоны на основе водорастворимых карбамидных смол. // *Бетон и железобетон.* - 1974. - №11. - С.346-349.
88. Лейтман Б.В., Штопорова Т.И., Панкина Е.А., Латыш Л.Г. Перспективы развития производства карбомидных смол. // *Пластические массы.* - 1978. - №5. - С.55-56.
89. Самигов Н.А., Соломатов В.И. Технология карбомидного полимербетона. - Ташкент: ФАН, 1987. - С.105.
90. Ли С.Л. Разработка и исследование карбомидного полимербетона для дренажных труб, укладываемых в засоленные грунты: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. - Саратов: 1982. - С.9.
91. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры. - Л.: 1979. - С.118-130.
92. Цветков В.Е., Азаров В.И., Лосев В.П., Евдокимов Ю.М., Салимов М.М. Модифицирование карбомидных смол. // *Пластические массы.* - 1972. - №9. - С.7-8.
93. Соломатов В.И., Давыдов С.С., Бируля А.Ф. Способ приготовления полимербетонной смеси. - М.: 1972. С.№349658(СССР). Оpubл.Б.И., №25
94. Киселева И.Д. Модифицирование минеральных наполнителей смолообразными промышленными отходами. // *Пластические массы.* - 1985. - №8. - С.19-22.

95. Кругликова А.А., Черкасова Е.П. Оптимизация технологического процесса получения смолы КФ-90. //Пластические массы. - 1979. - №10. - С.9-12.
96. Жаврид С.С., Малихтарович В.И., Абрамов В.М. Строительные изделия и конструкции из полимерфосфогипса.- Минск: Урожай, 1982. - С.87.
97. Пашков Д.И. Наполненные полимерные композиции на основе мочевино-формальдегидных смол. //Пластические массы. - 1975. - №2. - С.29-31.
98. Кунцевич О.В., Попова О.С. Использование водорастворимых смол в качестве добавок к бетонам. //Бетон и железобетон. - 1977. - №7. - С. 12-13.
99. Алиев Б.А. Разработка составов и технологии легких полимербетонов на основе карбомидной смолы УКС./ Автореф. дис. ... канд. тех. наук. - М.: 1976.- С.5.
100. Салахитдинов Б.М. Некоторые структурные особенности композиционного материала на основе карбомидной смолы и дисперсного наполнителя. //Докл.АН УзССР - 1990. -№11. - С.41- 44.
101. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // Успехи химии. - 1982. - Вып.9. - С.1447-1483.
102. Tsuchida E., Osada Y. Complexes between syntetic macromolekules. // Kobunshi, Night Polym. Yarp. - 1973. - V.22. - P.384-391.
103. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.А. Макромоекулярные реакции. - М.: Химия, 1977. - С.233.
104. Кашкина И.А., Адамоне Д.А., Пормоле М.Я. Исследование водных растворов КМЦ потенциометрическим титрованием. Химия древесины. 1976. Т.3. С.70-73.
105. Paulik F., Paulik Y., Erdey L. Derivatograph. 1. Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausfuchrund der Diferential-thermo-gravimetrischen Untersuchungen, Anal. Chem. - 1958. - V.160 №4. - P. 241-250.
106. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - М.: МГУ. - 1976. - С.232
107. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. Т.1. С.362
108. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. - Ташкент.: «Фан», 1998. - С.46.
109. Инагамов С.Я. Структура и свойства интерполимерных комплексов карбоксиметилцеллюлозы с мочевино-формальдегидными олигомерами. Дис. ... канд. хим. наук. - Ташкент: ИХФП, 1992.- С.95.
110. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. Лесная промышленность. М.: 1979. - С.35-80.
111. Соломко В.П. Наполненные кристаллизирующиеся полимеры. - Киев: «Наукова думка», 1980.- С.264.
112. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. - Киев: «Наукова думка», 1981. - С.288.
113. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: «Наукова думка», 1976.- С.352.
114. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов // Успехи химии. - 1977.-Т.46. №8, -С.1488-1511.
115. Байкеза Н., Сегала Л., Целлюлоза и ее производные. - М.: «Мир», 1974, Т.1.- С.162-499.
116. Жбанков Р.Г. ИК-спектры целлюлозы и ее производных. - Минск: «Наука и техника», 1964. - С.136.
117. Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н., Пуховицкая А.Н., Смирнова Л.Н., Никипина Э.И., Потехина Е.С. Изучение структуры мочевиноформальдегидных олигомеров, полученных в присутствии аминов методом ИК-спектроскопии // Высокомолек. соед. 1982. - №8 (Т.А.24.) - С.1730-1734.
118. Беляева В.В., Скушникова А.И., Павлова А.Л., Домнина Е.С., Бродская Э.И. Спектроскопическое изучение комплексообразования винилимидазола с акриловой кислотой // Высокомол.соед. - 1989. - №9 (Т.А.31).- С.1988-1994.
119. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. «Иностранной литературы». - М.: 1963. - С.289.

120. Depasse Y., Watillon A. The Stability of Amorphous Colloidal Silica // *J. Colloid Interface Sci.* - 1970. - V.33. №3. - P. 430-434.
121. Yler R.K. Colloid Silica. *Yn: Surface and Colloid Science.* / Ed. Matijevic E. Wiley Ynterse Publication. 1973. V. 6. P.1-6.
122. La Mer V. K., Healy T. W. Adsorption-Flocculation Reactions of Macromolecules at the Solid-Liquid Interface. // *Rev. Pure Appl. Chem.* - 1973. - V. 13. №1. - P.112-118.
123. Bothan R., Thries C. The effect of stereoregularity upon the adsorption behavior of high molecular weight poly (Isopropyl acrylate). // *J. Colloid Interface Sci.* - 1979. - V. 31. №1. - P.1-10.
124. Соломатов В.И. Элементы общей теории композиционных материалов // *Изв. ВУЗов. Сер.Стр-во и архитектура.* - 1980. - №8. - С.25-28.
125. Брык М.Т., Липатова Т.Э. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. - Киев: «Наукова думка», 1986. - С.9-82 ; 324-345.
126. Зубов Л.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. - М.: «Химия», 1982. - С.256.
127. Соломатов В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов. // *Изв. ВУЗов. Сер. Стр-во и архитектура.* -1985. - №8. - С. 30-33.
128. Тармоскин К.В. Структурообразование и свойства высоконаполненных фурановых композиций. / Автореф. Дис.... канд.техн.наук. Днепропетровск. 1984. С.12.
129. Селяев В.П. Основы теории расчета композиционных конструкций с учетом действия агрессивных сред: Автореф. Дис. ... д-ра тех.наук. - М.: 1984. - С.21.
130. Сыпченко Г.Н. Разработка и исследование особолегких полимер-бетонов на основе карбамидных смол: Автореф. Дис. ... канд. тех. наук. - М.: 1978. - С.9.
131. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. / Под ред. К.В.Чмутова. - М.: Мир, 1970. - С.408.
132. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977. - С.170.
133. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1987.- С.261
134. Федотова З.Д., Бобыкина Г.В., Страутина В.П., Варсланова Я.Я., Паписов И.М., Кабанов В.А. Стабилизация откосов каналов, дамб и дорог, поликомплексами на основе полимеров органического синтеза // I-всесоюз. конф. "Интерполимерные комплексы": Тез. док.- М., 1984. С.137.
135. Романов И.А., Агафонов О.А., Катичева И.А., Иорданов В.Т., Старцев А.С., Грудинина Е.Ю. Химические средства защиты почв от эрозии. // *Земледелие.* - 1989. - № 11. - С.55-57.
136. Виноградов В.В., Реффель С.И., Литманович А.А., Паписов И.М., Барановский В.Ю., Кабанов В.А. Защита откосов земляного полотна железных дорог от водной и ветровой эрозии с помощью поликомплексов. // I-всесоюз. конф. "Интерполимерные комплексы": Тез. док. - М., 1984. С.123.
137. Шульга Г.М. Исследование физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов на основе лигносульфанатов: Дисс. ... канд. хим. наук. - М.: 1982. - С.138.
138. Каложная Р.И., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Разводовский Е.Ф., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. Условия образования и свойства мембран из полиэлектролитных комплексов на основе слабых полиэлектролитов. // *Высокомолек. соед.* - 1975. - Т.17.А. - С.2786-2792.
139. Демидиенко А.Я., Голобородько С.П., Ивашина А.Д., Романюха В.В., Остапов В.И., Ковтун В.Г. Способ мелиорации песчаных почв. - М.: 1984. - С.98. Б.И. №2. А.С. №1067026 (СССР).
140. Демидиенко А.Я., Ивашина А.Д., Павленко Е.Ф., Сыпко С.П., Столяр В.М., Ковтун В.Г., Юрченко А.И., Снегирева Н.П. Способ мелиорации песчаных и суспенчатых почв. - М.: 1985. Б.И. №18.С.91. А.С. №1155609 (СССР)

141. Крупский Н.К., Демидиенко А.Я., Гасан П.А., Ивашина А.Д., Цейтли А.С. Способ предпосевной подготовки песчаных грунтов при выращивании риса: - М.: 1974. Б.И.№19. С.12. А.С. № 305866 (СССР).
142. Косиченко Ю.М., Белов В.А. Новые конструкции полимерных противofильтрационных экранов. // Гидротехника и мелиорация.- 1987. - №11. - С.57-61.
143. Глебов В.Д. Полимерные пленочные противofильтрационные конструкции грунтовых гидротехнических сооружений: Автореф. дисс. ... док. тех. наук. - Л.: 1982. - С.21.
144. Лактаев Н.Т. Теоретические обоснования техники полива сельскохозяйственных культур по бороздам: Труды ВАСХНИЛ. "Техника полива сельскохозяйственных культур"- М., 1972. - С.61.
145. Камбаров Б.Ф. Совершенствование техники бороздкового полива с учетом защиты почв от ирригационной эрозии в условиях больших уклонов и сложных рельефов: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Ташкент: 1972. - С.15.
146. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Иногамов С. Я. Интерполимерные комплексы, физико-химические, механические свойства и их применение. Монография. Ташкент. 2007 г.
147. Комилов К.У. нестехиометричные интерполимерные комплексы на основе мочевино - формальдегидной смолы и дисперсных наполнителей. Дисс.канд.техн.наук. Ташкент. 2005 г.
148. Инагамов С.Я., Каюмходжаева Ф.С., Абзалов А.А. Интерполимерные комплексы на основе натрийкарбосиметилцеллолозы - носители наночастиц // Научное обозрение. Биологические науки. - 2017. - № 2. - С. 71-74;
149. Ахмедов А.М., Курбанова А.Дж., Комилов К.У. Получение композиционных материалов на основе полимер-полимерных комплексов. НамДУ хабарлари. №3. 2019.36-40 бетлар.
150. Ходжибеков С.Н., Комилов К.У. Экономическая целесообразность использования фосфогипса в сельском хозяйстве. Агроилм.№1. 2019. 66-68 бетлар.
151. Ходжибеков С.Н., Комилов К.У. Режим полива при использовании нестехиометричных интерполимерных комплексов. Агроилм.№2. 2019. 68-70 бетлар.
152. Mukhamedov G.I., Kurbanova A.Dj., Niyazov Kh.A., Komilov K.O'. Interpolymeric complex for protection of the biosphere and spare water resources. Journal of Critical Reviews. Vol 7, Issue 2, 2020. 230-234 бетлар.
153. Комилов К.У., Курбанова А.Дж., Носирова С.Ш. Получение внутрипочвенного экрана из полимер - полимерных комплексов. SCIENCE, RESEARCH, DEVELOPMENT #26, v. 2 Poznan, 2020. 102-105.
154. Ниёзов Х. А., Комилов К. У., Курбанова А. Ж., Мухамедов Г. И. Использование фосфогипса для улучшения мелиоративных свойств почвы. Academic Research in Educational Sciences. Vol. 1 No. 1, 2020. Page 92-97.
155. Комилов К. У., Курбанова А. Д., Ниёзов Х. А., Мухамедов Г. И. Экологическая целесообразность использования фосфогипса в сельском хозяйстве. Лесная мелиорация и эколого-гидрологические проблемы донского водосборного бассейна. Материалы Национальной научной конференции г. Волгоград, 29-30 октября 2020 г. Стр. 261-264.
156. Мухамедов Г.И., Комилов К.У., Курбанова А.Дж.Получение и применение пористых композиционных материалов// "Экономика и социум" - №2(81). - 2021. - С. 59-70.
157. 40. Eshmatov A.M., Komilov K.U., Kurbanova A. Dj., Mukhamedov G. I. Dispers to'ldiruvchili polimer-polimer komplekslar asosidagi kompozitsion materiallar. Academic research in educational sciences. Vol 2 № 2 . 2021. 334-341.
158. 41. Komilov K.U.,Kurbanova A.Dj., Muhamedov G.I. New Technology of Cotton Sowing. Psychology and education (2021) 58(2): 296-303.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| <b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>  | 5   |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b>   | 6   |
| <b>Глава 1. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ</b>   | 7   |
| 1.1. Способы получения и механизм взаимодействия интерполимерных комплексов                       | 7   |
| 1.2. Стехиометричные и нестехиометричные комплексы и композиты                                    | 11  |
| <b>Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И КОМПОЗИТОВ</b> | 19  |
| 2.1. Используемые препараты, материалы и методы   | 19  |
| 2.2. Синтез интерполимерных комплексов и композитов дисперсными наполнителями                     | 25  |
| 2.3. Схема формирования и микрофотографии интерполимерных комплексов и композитов                 | 29  |
| 2.4. ИК – спектрокопия интерполимерных комплексов и композитов                                    | 37  |
| 2.5. Механические свойства интерполимерных комплексов и композитов                                | 46  |
| 2.6. Физико и физико-механические свойства интерполимерных композитных материалов                 | 57  |
| <b>Глава 3. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИЦИНЕ</b>  | 73  |
| 3.1. Интерполимерные комплексы на основе натрийкарбоксиметилцеллюлозы - носители наночастиц       | 73  |
| 3.2. Интерполиэлектролитные комплексы фармации: получение, строение и перспективы их применения   | 78  |
| <b>Глава 4. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ</b>                                    | 87  |
| 4.1. Принципиальная технологическая схема получения интерполимерных материалов                    | 87  |
| 4.2. Применение интерполимерных материалов для снижения расхода оросительной воды                 | 92  |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>   | 106 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b>   | 108 |

МУХАМЕДОВ ГАФУРДЖАН ИСРАИЛОВИЧ

КОМИЛОВ КАМАРИДДИН УРИНОВИЧ

КУРБАНОВА АЙПАРА ДЖОЛДАСОВНА

НИЁЗОВ ХАБИБУЛЛА АБДУЛЛАЕВИЧ

## ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СВОЙСТВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор: Н.Ташходжаева

Подписано в печать: 31.10.2020 г. Формат 60x84 - 1/16.  
Объем: 8,25 п.л. Тираж: 50 экз. Заказ № 00091.  
Отпечатано в типографии ТИИИМСХ.  
Ташкент 100000, ул. Кари-Ниязова, 39.



ДЛЯ ЗАМЕТОК

---

**Г.И. Мухамедов, К.У. Комилов,  
А.Дж. Курбанова, Х.А. Ниёзов  
/ Интерполимерные комплексы,  
свойства и их применение /  
Монография**

**Г.И. Мухамедов, К.У. Комилов,  
А.Дж. Курбанова, Х.А. Ниёзов  
/ Интерполимерные комплексы,  
свойства и их применение /  
Монография**