

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.М. Ахмедов

Национальный исследовательский университет “Ташкентский институт инженеров
иригации и мелиорации сельского хозяйства”

В работе получены интерполимерные комплексы (на основе мочевиноформальдегидной смолы (МФС) с натриевой соли карбокилметилцеллюлозы (КМЦ-На)). В статье рассмотрено исследование композитных материалов на основе ИПК-МФС в присутствии наполнителей, как с точки зрения композитного материала с заданными физико-химическими и механическими свойствами, так как позволяет ответить на вопросы, связанные наполнителей на строение и свойства образующегося композитного материала. Кроме того, изучены образование таких полимерных композитных соединений позволяющие создавать предпосылки для получения полимерных материалов с заданными свойствами для решения конкретных задач не только сельского и водного хозяйства, но и лекарственного растительного мира.

Ключевые слова: Интерполимер, мочевиноформальдегидная смола, карбокилметилцеллюлоза, ,

Введение. Развитие полимерной науки и технологии в последние годы выдвигает ряд задач, решение которых требует получения материалов, строение которых обеспечивает необходимый комплекс физических и химических свойств.

К настоящему времени достаточно подробно изучены особенности интерполимерных взаимодействий и продемонстрирована важность их понимания для решения целого ряда научных и практических задач, связанных с созданием новых композиционных полимерных материалов (КПМ). Изменяя природу межмолекулярных связей взаимодействующих компонентов (полианиона и поликатиона), можно регулировать свойства интерполимерных комплексов (ИПК). При эквимольном соотношении исходных компонентов (полианион: поликатион=1:1), реализуется комплекс стехиометрического состава, т.е. в этой смеси практически весь полианион и поликатион связаны в комплекс. А при других соотношениях полианион или поликатион присутствует в избытке, т.е. в определенных условиях возможно получение поликомплексных композитов, включающих поликомплекс и один из его компонентов в несвязанном состоянии. В последние годы все более широкое применение находят интерполимерные комплексы на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и азотсодержащих полимеров в качестве новых материалов, что предопределяет интерес к изучению как химизма, так и кинетики их структурирования. С этих позиций наиболее перспективными являются продукты, получаемые на основе ИПК КМЦ и мочевиноформальдегидной смолы (МФС), при соотношениях компонентов КМЦ>МФС, то есть в избытке МФС, которые в настоящее время не исследованы. Также одним из методов улучшения комплекса свойство ИПК является их физическая модификация путем введения различных наполнителей, позволяющая увеличить прочность, твердость, теплостойкость, водостойкость и ряд других свойств, важных при использовании этих интерполимерных композиционных материалов для народного хозяйства. Вот это послужило основанием для проведения настоящего исследования.

Исследование композитного материала на основе ИПК-МФС в присутствии наполнителей актуально, как с точки зрения расширения круга композитного материала, так с точки зрения создания интерполимерного композитного материала с заданными физико-химическими, механическими свойствами, так как позволяет ответить на вопросы, связанные с влиянием состава наполнителей на строение и свойства образующегося композитного материала.

Кроме того, изучение образования таких полимерных композитных материалов создает предпосылки для получения полимерных материалов с заданными свойствами для решения конкретных задач сельского и водного хозяйства.

Как известно [1,2], межмолекулярные взаимодействия в полимерных системах являются определяющим фактором процессов структурообразования. При взаимодействии между противоположно заряженными разнородными макромолекулами образуется устойчивая межмолекулярная связь.

Причина устойчивости межмолекулярных связей в полимер-полимерных комплексах заключается в кооперативности системы этих связей [2]. Изучения кооперативных взаимодействий [1] между разнородными макромолекулами продуктов реакций-полимерных комплексов имеет важное значение как с научной, так и с практической точек зрения [3,5] так как комплекс образование является одним из перспективных путей модификации полимеров.

Интерполимерные комплексы (ИПК) могут быть получены двумя принципиально различными способами: взаимодействием химически и структурно комплементарных макромолекул (смешиванием растворов готовых полимерных компонентов) [5], либо при полимеризации мономера на заранее введенную в реакционную среду макромолекул-матрицу (матричная полиреакция, когда поликомплекс формируется в процессе роста цепей одного из компонентов на макромолекулах другого) [6].

Интересно отметить [1], что комплексы, полученные матричным способом и методом смешения растворов компонентов, отличаются по свойствам и составу. Действительно, в ряде работ [4] показано различие в составе и свойствах комплексов, полученных различными способами. Так как сравнение комплексов между полиметакриловой кислотой (ПМАК) с поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМ), полученных смешиванием эквимолярных количеств компонентов [5] и в процессе матричной полимеризации ПДМАЭМ в водной среде [1] в присутствии ПМАК, показывает, что в первом случае образуются комплексы, содержащие полуторакратный избыток кислого компонента. В то же время при матричной полимеризации всегда образуются комплексы, содержащие компоненты в эквимолярных отношениях.

Изучение реакции между сильными полиэлектролитами показало [6], что ионное взаимодействие этих полиэлектролитов дает комплекс стехиометрического состава независимо от соотношения и порядка смешивания реагирующих компонентов.

В работе [3] исследовано влияние пропорции, порядка и условий смешивания, pH на состав продукта реакции частично сульфированного (ПВС-С) и аминоацетилированного (ПВС-АА) поливинолового спирта. Показано, что порядок смешивания полимерных компонентов, скорость перемешивания не влияют на состав полимерного комплекса.

Здесь же надо сказать, что комплексы, полученные различными путями матрично и смешиванием готовых компонентов, не тождественны друг другу. Они имеют различный состав и строение.

Химическая природа взаимодействия между разнородными макромолекулами в полимер-полимерных комплексах может быть различной: водородные [5], вандервальсовы [6], координационные связи пока мало изучены, к этому классу, например, относятся: комплексы акцепторных полимеров с донорными макромолекулами [3], а также тройные полимерметаллические комплексы [6], электростатические (полионные) комплексы стабилизированы, в основном, ионными связями между макромолекулярными кислотами и основаниями или их солями [1] и гидрофобные взаимодействия [2].

Из вышеизложенного анализа литературных данных следует, что в настоящее время мы располагаем достаточно отчетливыми представлениями об особенностях взаимодействия между полиэлектролитами [1,2]. Содержащих компоненты в эквимолярных отношениях. В дальнейшем, основное внимание исследователей в области полиэлектролитных комплексов было обращено на методы получения сплошных полимерных тел из этих соединений и изучения их структуры и свойств. В значительно меньшей степени имеются работы, касающиеся изучению структуры и свойств

полученных полиэлектролитных комплексов нестехиометричного состава. Эти исследования и приводят к выявлению особенностей, присущих структурным изменениям полиэлектролитных комплексов, что необходимо для прогнозирования свойств данных материалов. Поэтому целесообразно рассмотреть основные результаты, полученные в этом направлении.

Полимерные материалы весьма чувствительны к внешнему воздействию, поэтому вопросы улучшения их свойств всегда остаются актуальными. Введение дисперсных наполнителей в полимеры приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств получаемых композиционных материалов, что обусловлено изменением подвижности макромолекул в граничных слоях, ориентирующим влиянием поверхности наполнителя, различными видами взаимодействия полимеров с ней, а также влиянием наполнителей на химическое строение и структуру полимеров, образующихся в их присутствии при отвержении и полимеризации мономеров или олигомеров.

Как выше было сказано, интерполимерные комплексы (ИПК) занимают одно из ведущих мест среди полимеров по разнообразию получаемых на его основе новых материалов [1,5]. Это обусловлено широкими возможностями модификации этого материала путем введения различных дисперсных наполнителей, которые существенно влияют на технологические и эксплуатационные свойства получаемого материала. В работе [3] сообщалось о возможности регулирования свойств ИПК на основе КМЦ и КФС путем изменения природы межмолекулярных связей действующих компонентов.

Результаты и их обсуждение: При эквимольном соотношении исходных компонентов образуется ИПК, а при избытке одного из компонентов- интерполимерный композиционный материал (ИКМ). В данной работе использовали ИКМ при соотношениях компонентов КМЦ КФС=0,4:0,6 (в расчете на все звенья КФС), то есть в избытке КФС. При недостатке в смеси КМЦ происходит поликонденсация КФС, что наблюдается по появлению мутности из-за образования нерастворимой трехмерной КФС. Это означает, что полимеры КФС, включенные в состав ИПК, не способны к дальнейшим реакциям поликонденсации, которые неизбежно приводят к образованию нерастворимых сшитых полимеров и придают дополнительный вклад в увеличение механической прочности, водопрочности и регулируют образование получаемого ИКМ с фосфогипсом и песком. Физико-химические свойства образцов ИКМ-фосфогипс-песок приведены в таблице 1. Была проведена серия опытов, в которых, постоянном соотношении основных компонентов (ИКМ-30 весовых частей (в.ч), песок-30 в.ч.) менялось содержание фосфогипса.

Таблица 1.

Физико-химические свойства образцов

№ н.п	Образец ИКМ, в.ч	Песок, в.ч	Фосфогипс, в.ч	Удельная поверхность, м ² /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 [13].

Образцы, изготовленные по таким рецептурам, исследовались на прочность (сжатие) и на фильтрующую способность (коэффициент фильтрации), которые приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, увеличение содержания фосфогипса в ИКМ повышает прочность композиции, но снижает его фильтруемость и водостойкость, поэтому фосфогипс должен вводиться в оптимальном количестве. Следует отметить, что увеличение содержание песка в композиции улучшает коэффициент фильтрации ИКМ, но снижает его прочность (рис.2), песок в процессе эксплуатации будет вымываться и образующиеся пустоты будут служить источником дальнейшего разрушения. Поэтому содержание песка также должно быть

оптимальным. Увеличение содержания смолы композиции увеличивает прочность, но снижает фильтруемость ИКМ. Содержание поликомплекса (ИПК) в композиции увеличивает водопрочность получаемого материала.

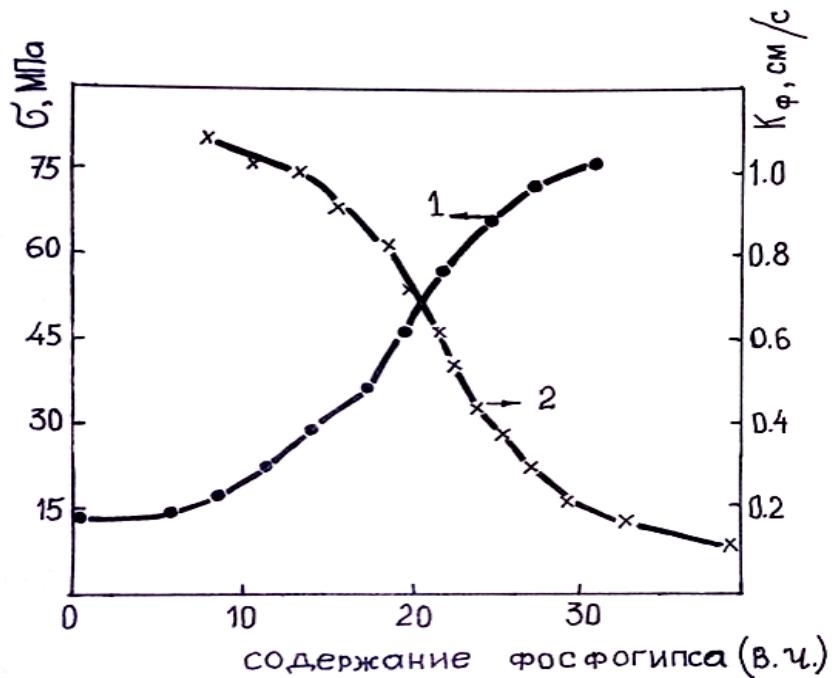


Рис.1. Зависимость прочности коэффициента фильтрации (1) и (2) композиционного материала, от содержания фосфогипса.

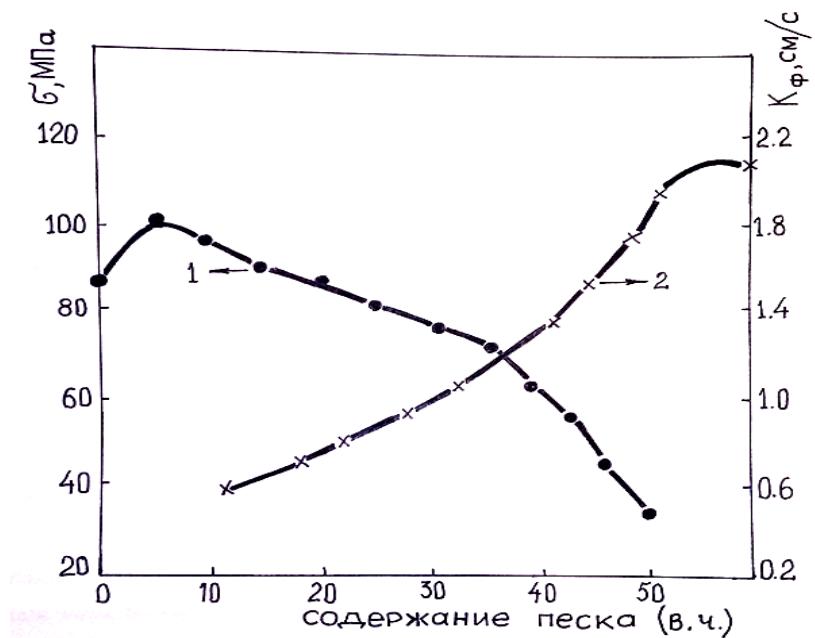


Рис.2. Зависимость прочности (1) и коэффициента фильтрации (2) композиционного материала, от содержания песка.

Как известно [2], при образовании ИПК происходит конформационные изменения макромолекул в зависимости от соотношения компонентов полимер-полимерных комплексов. По-видимому, при добавлении КФС к раствору КМЦ происходит аналогичный процесс, идет компактизация взаимодействующих макромолекул с образованием двухтяжных

клубкообразных структур, частиц ИПК. Если в ИПК присутствует избыточное количество КФС, то получаемые материалы обладают гетерогенной структурой.

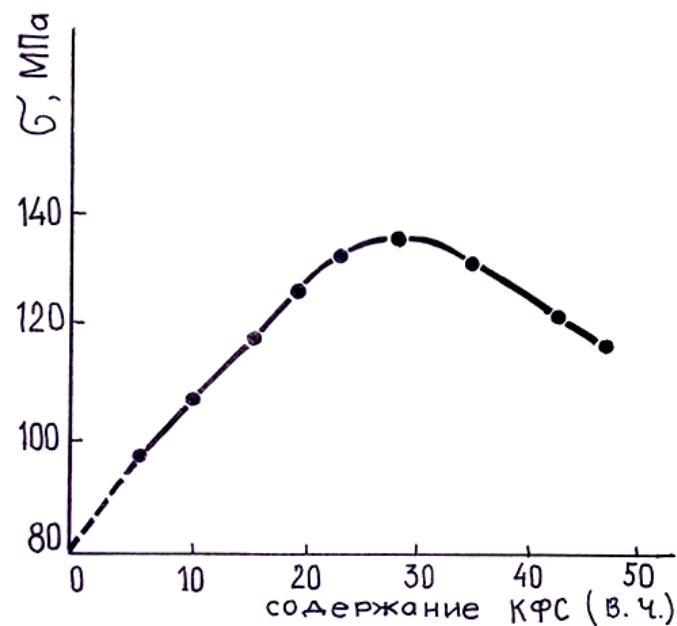


Рис.3. Зависимость прочности интерполимерного комплекса от содержания карбамидоформальдегидной смолы.

Макромолекулы КФС образуют трехмерношитые частицы КФС. Образование гетерогенных структур в системах ИПК-КФС приводит к неравномерному распределению нагрузки, т.е. с увеличением КФС в ИПК прочность сначала увеличивается, проходит через максимум при 30 весовых частях КФС по отношению к ИПК, а далее постепенно уменьшается (рис.3), о чем свидетельствует снижение модуля упругости [10].

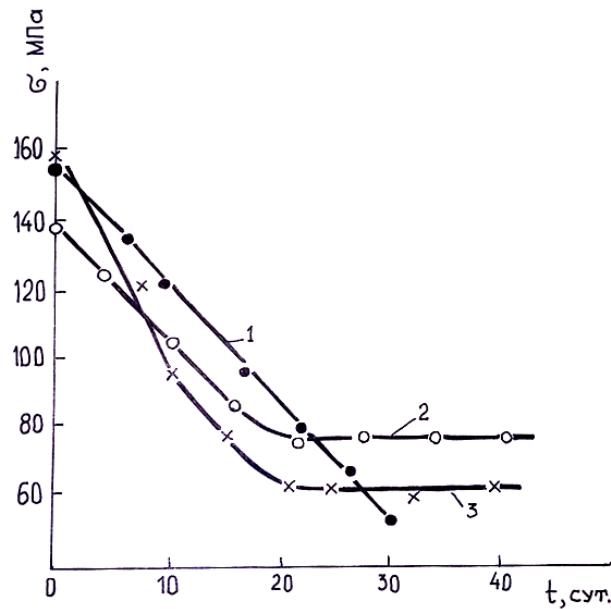


Рис.4. Зависимость прочности ИКМ от времени их хранения в суховоздушном состоянии. Содержание песка в ИКМ: 1-20; 2-30; 3-40 в. ч.

Исходя из вышеизложенного было установлено, что оптимальным содержанием песка в композиции является 20:40 в.ч. на 60 в.ч. смолы и 20:30 в.ч. ИПК, а также лучшим комплексом свойств обладают композиции, содержащие 25-30 в.ч. фософигпса. Согласно

этого были приготовлены три серии образцов, содержащих 20,30 и 40 в.ч. песка. Образцы выдерживались в суховоздушном состоянии и периодически определялась прочность на сжатие.

Результаты проведенных испытаний приведены на рис.4, на котором представлена зависимость 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 самая высокая в суховоздушном состоянии, а затем, очень резко снижается, поэтому эти образцы были изъяты из исследования. В процессе экспонирования образцов было установлено, что сухой воздух отрицательно влияет на прочность образцов, так как только через 20 суток после их изготовления прочность образцов становится стабильной. Это связано, по-видимому, с поликонденсацией КФС. Из рисунка 4 видно, что содержание 30 в.ч. песка для данного композита является оптимальным.

Выводы

1. Установлено возможность целенаправленного регулирования процесса отверждения водорастворимых интерполимерных комплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы и карбамидоформальдегидной смолы с наполнением дисперсных наполнителей различной природы и содержания. Показано, что дисперсные наполнители (фосфогипс, песок) являются активными участниками стадии синтеза, влияя на реакционную способность функциональных групп водорастворимых интерполимерных комплексов при их структурировании.
2. Разработаны закономерности структурообразования интерполимерных композиционных материалов, зависящих от основных структурообразующих факторов. Определена оптимальная степень наполнения 2-3 при удельной поверхности наполнителя 0,2-0,3 м²/г. Выявлено увеличение степени наполнения интерполимерных композиций, в сравнении с карбамидными на 10-20%; улучшение микроструктуры и состояния контактной зоны "заполнитель-связующее" модифицированных составов, что способствует повышению эксплуатационных свойств композитов.
3. Оценена химическая стойкость интерполимерных композитов в растворах с NaCl "агрессивной среде". Показано возможность целенаправленного улучшения физико-механических характеристик интерполимерных композиционных материалов введением в отверждающиеся системы активных наполнителей.
4. Выявлено существенное влияние дисперсных наполнителей на повышение термостойкости интерполимерных композиционных материалов. Показано что специфическое взаимодействие поверхности наполнителя с интерполимерной матрицей является определяющим фактором, влияющим на процесс термоокислительной деструкции наполненных композиций.

Литература:

1. Зезин А.Б.; Рогачева В.Б. «Полиэлектрородитные комплексы». /Сб: «Успехи химии и физики полимеров», «Химия» 1973.С.3-20
2. Михейкин С.В., Выговский В.П., Литманович А.А., Артамонова Н.Д., Рогачева В.Б., Калюжная Р.И. Поликомплексная композиция для закрепления грунтов. /Тез.докл.2-Всесоюзной конф. «Интерполимерные комплексы», Рига, 1989.С.421-423.
3. Зезин А.Б., Луценко В.В, Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.Н., Кабанов В.А., Каргин В.А. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах. //Высокомолек. соед. 1972.Т.А.14.С.772-779.
4. Зезин А.Б., Луценко В.В, Изумрудов В.А., Кабанов В.А., Особенности кооперативного взаимодействия в реакциях между полиэлектролитами. //Высокомолек. соед. 1974.Т.А15. №10. С. 600-604.
5. Новоскольцева О.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Конкурентное связывание линейных полиэлектролитов и ПАВ противоположно заряженными гелями. /2-й Всеросс.

Каргинский симп. «химия и физика полимеров в начале 21века». Черноголовка. 2000.Ч.2. С. 3-55.

6. Зезин А.Б., Кабанов В.А., Рогачева В.Б., Кокорин А.И., Тройные полимерметалические комплексы на основе полиакриловой кислоты, линейного полиэтиленимина меди. //Высокомолек. соед. 1997.Т.А.19№1. С.118-124.

INTERPOLIMER KOMPOZIT MATERIALLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOS SALARI

A. M. Ahmedov

"Toshkent qishloq xo'jaligini irigatsiya va melioratsiya muhandislari instituti" milliy tadqiqot universiteti

Ishda interpolimer komplekslari (karbokilmetil tsellyuloza natriy tuzi (CMC-Na) bilan karbamid-formaldegid qatroni (MFS) asosida) olingan. Maqolada berilgan fizik-kimyoviy va mexanik xususiyatlarga ega bo'lgan kompozit material nuqtai nazaridan plomba moddalari ishtirokida IPK-MFS asosida kompozit materialarni o'rganish ko'rib chiqiladi, chunki bu plomba moddalari bilan bog'liq savollarga javob berishga imkon beradi.hosil bo'lgan kompozit materialning tuzilishi va xususiyatlari. Bundan tashqari, bunday polimer kompozit birikmalarining shakllanishi nafaqat qishloq va suv xo'jaligi, balki dorivor o'simlik dunyosining o'ziga xos muammolarini hal qilish uchun belgilangan xususiyatlarga ega polimer materialarni olish uchun shart-sharoitlarni yaratishga imkon beradi.

Kalit so'zlar: Interpolimer, karbamid-formaldegid qatroni, karboksimetilseluloz, ,

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF INTERPOLYMER COMPOSITE MATERIALS

A.M. Akhmedov

National Research University “Tashkent Institute of Irrigation and Reclamation Engineers of Agriculture”

Interpolymer complexes (based on urea-formaldehyde resin (MFS) with sodium salt of carboxymethylcellulose (CMC-Na)) were obtained in the work. The article considers the study of composite materials based on IPK-MFS in the presence of fillers, both from the point of view of a composite material with specified physico-chemical and mechanical properties, as it allows answering questions related to fillers on the structure and properties of the resulting composite material. In addition, the formation of such polymer composite compounds has been studied, which make it possible to create prerequisites for obtaining polymer materials with specified properties for solving specific problems not only of agriculture and water management, but also of the medicinal plant world.

Keywords: Inter polymer, urea-formaldehyde resin, carboxymethylcellulose, ,