

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



Ильясов Леонид Олегович

**Сетчатые полианионы и поликомплексы на их основе как связующие
природных дисперсных частиц и водоудерживающие агенты**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения,
химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Панова И.Г.

Москва – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. Литературный обзор.....	15
1.1. Сетчатые полиэлектролиты.....	15
1.1.1. Получение сетчатых полиэлектролитов	15
1.1.2. Свойства сетчатых полиэлектролитов	20
1.2. Интерполиэлектролитные комплексы	25
1.2.1. Стехиометрические и нестехиометрические комплексы.....	26
1.2.2. Комплексы на основе сетчатых полиэлектролитов.....	27
1.2.3. Получение гелей на основе комплексов полиэлектролитов.....	30
1.3. Применение полиэлектролитов как почвенных кондиционеров	31
1.3.1. Линейные полиэлектролиты	31
1.3.2. Сетчатые полиэлектролиты.....	38
Глава 2. Экспериментальная часть	46
2.1. Объекты исследования	46
2.2. Методы получения сетчатых полиэлектролитов	47
2.2.1. Синтез микроразмерного сетчатого сополимера	47
2.2.2. Синтез макроразмерных сетчатых сополимеров	47
2.2.3. Получение интерполиэлектролитных комплексов	48
2.3. Методы получения композитов полимер-субстрат	49
2.4. Методы исследования свойств полиэлектролитов	49
2.4.1. Потенциометрическое титрование	49
2.4.2. Лазерный микроэлектрофорез	49
2.4.3. Статическое светорассеяние	50
2.4.4. Динамическое светорассеяние.....	51
2.4.5. Инфракрасная спектроскопия.....	51
2.4.6. Вискозиметрия.....	51
2.4.7. Определение степени набухания сетчатых сополимеров	52
2.4.8. Реологические исследования	53
2.4.9. Изучение давления набухания в ограниченном пространстве.....	53

2.4.10. Биосовместимость сополимеров	54
2.4.11. Биоразлагаемость сополимеров	55
2.5. Методы исследования свойств композитов полимер-субстрат	55
2.5.1. Определение гранулометрического состава субстратов.....	55
2.5.2. Определение прочности композитов полимер-субстрат	56
2.5.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	58
2.5.4. Оценка устойчивости композитов к ветровой эрозии.....	58
2.5.5. Оценка водостойкости композитов	59
2.5.6. Определение гидрофизических свойств композитов	59
Глава 3. Результаты и обсуждение	62
3.1. Сетчатые полиэлектролиты.....	62
3.1.1. Синтез и физико-химические свойства анионного микрогеля	62
3.1.2. Образование, характеристика и дисперсионная устойчивость поликомплексов микрогель/полидиаллилдиметиламмоний хлорид	68
3.1.3. Синтез и характеристика анионных макрогелей	74
3.1.4. Формирование и характеристика свойств поликомплексов макрогель/полидиаллилдиметиламмоний хлорид.....	79
3.2 Композиционные материалы	82
3.2.1. Получение и физико-химические свойства композитов микрогель- субстрат	84
3.2.2. Получение и физико-химические свойства композитов макрогель- субстрат	97
3.2.3. Физико-химические свойства композитов на основе поликомплексов	109
3.2.4. Влияние сетчатых полиэлектролитов на стойкость субстратов к воздушной и водной эрозии	114
3.3. Биологическая активность сетчатых полиэлектролитов	117
3.3.1. Тест на фитотоксичность.....	117
3.3.2. Влияние на микроорганизмы	118
3.3.3. Тест на биоразлагаемость.....	118

ВЫВОДЫ	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	123
Основные итоги выполненного исследования	123
Рекомендации по использованию полученных результатов	125
Перспективы дальнейшей разработки темы	126
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Деградация почв представляет собой глобальную проблему современности. Наиболее негативными процессами, ухудшающими их качество, являются водная и воздушная эрозия, приводящие к разрушению почвенной структуры, выносу питательных элементов, минерализации и, как следствие, ухудшению влагоудерживающих свойств, плодородия, в предельном случае к опустыниванию. По всему миру ежегодно теряется свыше 36 миллиардов тонн сельскохозяйственных земель; при этом скорость деградации стремительно растет вследствие сочетания природных и антропогенных факторов. Прогрессирующие темпы потери плодородных почв приводят к необходимости использования специальных препаратов, почвенных кондиционеров, способных улучшить физико-химические свойства почв и замедлить эрозионные процессы. Большое внимание уделяется полимерным мелиорантам, которые скрепляют полидисперсные почвенные частицы, формируя механически стойкие агрегаты или полимер-почвенные защитные покрытия (корки), а также улучшают водоудерживающие свойства почв. Механизм связующего действия макромолекул объясняется формированием множественных химических связей, электростатических, водородных, Ван-дер-Ваальсовых, между функциональными группами полиэлектролитов и реакционными центрами почвенных частиц. Однако несмотря на то, что первые попытки применения полимеров в данной области были сделаны еще в середине прошлого века, они ограниченно используются на практике. Главным образом это связано с вопросами оптимизации структуры и свойств полимерных мелиорантов, способных полностью решить возлагаемые на них задачи и соответствовать современным экологическим и экономическим требованиям. Поэтому получение и изучение свойств новых полимерных кондиционеров продолжает оставаться актуальной задачей в борьбе за сохранение критически важного сельскохозяйственного ресурса.

Степень разработанности темы. Водорастворимые линейные полиэлектролиты традиционно используются в качестве связующих природных дисперсных частиц, которые преобразуют минеральные частицы и почвенные

агрегаты в прочные композиты, устойчивые к эрозии. Эффективность действия полимеров как стабилизаторов почвенной структуры во многом определяется фундаментальными характеристиками как почвенных субстратов, так и полимерных связующих. При этом показано, что полимерные стабилизаторы амфифильной, двойственной природы, характеризующиеся сродством к поверхностям различной полярности, имеют выраженное преимущество перед гидрофильными полиэлектролитами. Поэтому наиболее перспективным является использование поликомплексов, продуктов электростатического взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов. Такие многовариантные соединения, содержащие гидрофобные и гидрофильные участки, позволяют повысить эффективность скрепления и водостойкость почвенной структуры за счет комбинации электростатических взаимодействий и формирования гидрофобных связей между полимерами и органо-минеральными частицами почвы.

Для улучшения гидрофизических свойств почвы (повышения влагонасыщения и влагоудерживания, а также количества доступной для растений влаги) применяют гидрофильные полиэлектролиты с трехмерным сетчатым строением (сетчатые полиэлектролиты). Набухшие в воде сетчатые полимеры (гидрогели) способствуют аккумуляции влаги в песчаных почвах засушливых районов, препятствуя ее непродуктивному расходованию в результате перемещения в глубь почвы под действием гравитации и испарения. Наибольшее распространение получили синтетические сшитые сополимеры акриламида и солей акриловой кислоты. Высокий интерес вызывает использование в качестве влагоудерживающих агентов биоразлагаемых полисахаридов, формирующих физически сшитые сетчатые структуры, а также гибридных ковалентно-сшитых сополимеров акриламида, акрилатов и полисахаридных фрагментов, которые способны деструктурировать под действием почвенных микроорганизмов. Однако в большинстве современных работ обсуждаются мелиоранты, выполняющие какую-либо одну основную функцию: влагоудерживающую или связующую, и практически не рассматриваются полимерные кондиционеры, решающие обе эти задачи. Между тем объединение обеих функций в одном препарате привлекательно

с нескольких точек зрения: уменьшения «химического» воздействия на почву, упрощения процедуры нанесения, возможность количественного контроля физико-химического поведения полимерного модификатора и, как следствие, удешевления использования полимерных кондиционеров.

Цель настоящей работы заключается в установлении взаимосвязи между строением и свойствами сетчатых полиэлектролитов, а также структурно-механическими и гидрофизическими свойствами композиционных материалов, сформированных из природных дисперсных минеральных и органо-минеральных частиц и полимеров, для разработки мультифункциональных полимерных связующих.

Для достижения поставленной цели требовалось выполнить следующие **задачи**:

- 1) Синтезировать, а также изучить физико-химические свойства и биологическую активность анионных сетчатых полиэлектролитов, которые формируют микро- или макрогели при набухании в водной среде.
- 2) Определить условия получения агрегативно устойчивых в водной среде нестехиометрических полиэлектролитных комплексов на основе микроразмерного сетчатого полианиона и линейного поликатиона, а также условия получения поликомплексов с высокой степенью набухания на основе макроразмерного сетчатого полианиона и линейного поликатиона.
- 3) Установить взаимосвязь между строением, макромолекулярными характеристиками и физико-химическими свойствами полимерного связующего и прочностными характеристиками полимер-минеральных и полимер-(органо-минеральных) композиционных материалов.
- 4) Сопоставить закономерности набухания макроразмерных сетчатых полианионов и полиэлектролитных комплексов в водной среде без внешних ограничений (в «свободном состоянии») и в поровом пространстве полидисперсных частиц.

5) Установить взаимосвязь между структурно-механическими свойствами сетчатых полианионов и полиэлектролитных комплексов и их влиянием на водоудерживающие свойства минеральных и органо-минеральных частиц.

Объекты исследования включают синтезированный в работе микроразмерный сетчатый сополимер N-изопропилакриламида и акриловой кислоты; синтезированные в работе водонерастворимые сетчатые сополимеры акриламида, акрилата калия и крахмала с одинаковым количеством карбоксильных групп, но разным содержанием сшивающего агента 0,04, 0,08, 0,14, 0,2, 0,4 и 1 вес.%; коммерческие линейные полианионы, образцы полиакриловой кислоты со средневесовой молекулярной массой $M_w = 2,1, 100, 250, 450, 1000, 4000$ кДа; коммерческий линейный поликатион, полидиаллилдиметиламмоний хлорид с $M_w = 200-350$ кДа; природные субстраты – отмытый от примесей мономинеральный кварцевый песок и связно-песчаная почва. В качестве растворителя или дисперсионной среды использовали 10^{-3} М фосфатный буфер pH 6,5.

Научная новизна.

Впервые определены структурно-механические критерии для получения анионных сетчатых полиэлектролитов (размер частиц, доля сшивающего агента, упругие свойства полимерной сетки), способных выполнять функции как водоудерживающих агентов, так и связующих природных дисперсных частиц. Впервые выявлена корреляция между строением, макромолекулярными характеристиками и гидродинамическими свойствами полиэлектролитов, с одной стороны, и механической прочностью композиционных материалов, сформированных из полимеров и минеральных или органо-минеральных дисперсных частиц, с другой. Впервые установлено, что водоудерживающие свойства микроразмерных сетчатых полиэлектролитов, внесенных в дисперсный субстрат, контролируются размерами частиц гидрогелей, а также размером и распределением по размерам твердых частиц вмещающей матрицы. Установлено, что водоудерживающие свойства макроразмерных сетчатых полиэлектролитов в дисперсном субстрате носят экстремальный характер в зависимости от содержания сшивающего агента в макрогеле. Доказано, что малоупругие, легко

деформируемые гидрогели наиболее перспективны для структурирования природных частиц и сохранения в них влаги.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что выявлены новые закономерности и особенности влияния сетчатых полиэлектролитов на механические и гидрофизические свойства природных дисперсных частиц. Полученные результаты позволяют оптимизировать структуру микро- и макро-гидрогелей и контролировать их гидродинамические или вязко-упругие свойства, что в совокупности является эффективным инструментом регулирования целого комплекса физико-химических свойств полимер-минеральных и полимер-органоминеральных композиционных материалов.

Практическая значимость работы заключается в: 1) разработке подходов к комплексному улучшению механических и гидрофизических характеристик слабоструктурированных природных субстратов с высоким содержанием песка и низкими водоудерживающими свойствами; 2) получении экологически безопасной полимерной рецептуры для защиты почв и песчаных грунтов от ветровой и водной эрозии и повышения их влагоудерживающих свойств. Результаты работы представляют интерес для решения широкого круга прикладных задач, включая разработку оптимальных по составу полимерных почвенных кондиционеров для борьбы с опустыниванием, стабилизации пахотных почв, создания защитных экранов при консервации/рекультивации полигонов твердых бытовых отходов.

Методология и методы исследования основаны на применении комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач. Сетчатые полиэлектролиты получали традиционными методами эмульсионной радикальной полимеризации и радикальной графт-полимеризации в растворе. В работе использованы современные методы исследования: 1) для характеристики свойств используемых полиэлектролитов – потенциометрия, лазерный микроэлектрофорез, динамическое и статическое светорассеяние, инфракрасная спектроскопия, реологические исследования; 2) для характеристики свойств композитов – измерение механической прочности с использованием пластометра Ребиндера, изучение микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии,

изучение гидрофизических свойств путем анализа кривых влагоудерживания, полученных методом равновесного центрифугирования.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Увеличение содержания сшивающего агента в сетчатых сополимерах акрилата калия и акриламида с фрагментами крахмала приводит к снижению их равновесной степени набухания в свободных условиях и увеличению модуля накопления соответствующих гидрогелей.

2. Микро- и макро-размерные полианионы сетчатого строения при взаимодействии с поликатионом линейного строения формируют интерполиэлектrolитные комплексы с различной устойчивостью к агрегации и степенью набухания.

3. Прочность композиционных материалов на основе полимеров и природных мелкодисперсных минеральных (или органо-минеральных) частиц зависит от строения и макромолекулярных характеристик полиэлектrolитов и полиэлектrolитных комплексов.

4. Эффективность использования полиэлектrolитов сетчатого строения в качестве влагоудерживающих агентов в поровом пространстве дисперсных частиц зависит как от размера макромолекул, так и распределения по размеру твердых частиц вмещающей полидисперсной матрицы.

5. Эффективность использования макро-размерных полиэлектrolитов сетчатого строения в качестве связующих и влагоудерживающих агентов определяются упругими свойствами полимерной сетки.

Личное участие автора Автором проведен анализ литературных данных с последующей систематизацией в обзоре. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, а также в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах вклад автора является основополагающим.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных экспериментальных и расчетных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современного оборудования и методов исследования: динамического и статического светорассеяния, лазерного микроэлектрофореза, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, реометрии и т.д., а также полной воспроизводимостью экспериментальных результатов, полученных в разное время. Эксперименты проводили в трехкратной повторности и рассчитывали среднее значение и доверительный интервал полученной величины с помощью статистической обработки в программе Microsoft Excel. Результаты данной диссертационной работы представлены на 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (2022, Санкт-Петербург), международной конференции «MACRO2022, The 49th World Polymer Congress» (2022, Виннипег, Канада), международной конференции «XXV Докучаевские чтения 2022» (2022, Санкт-Петербург), международной конференции 3rd International and 15th National Congress «Soils for future under global challenges» (2021, Сокобаня, Сербия), международной конференции «The 7th Congress of Federation of Asian Polymer Societies FAPS2021» (2021, Владивосток), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» и «Ломоносов-2020» (2020-2021, Москва), Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. Полимеры — 2020» (2020, Москва), международной конференции 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science» (2019, Санкт-Петербург), всероссийской конференции «ИНЭОС OPEN CUP 2018» (2018, Москва).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки, и

индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 10 тезисов докладов на конференциях.

Сведения об авторском вкладе соискателя Ильясова Л.О. в научных статьях по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки, и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Panova I.G., Ильясов Л.О., Khaidapova D.D., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A./ Polyelectrolytic gels for stabilizing sand soil against wind erosion // Polymer Science, Series B. — 2020. — Vol. 62, no. 5. — P. 491–498. DOI: 10.1134/S1560090420050103 (IF = 1.023, Web of Science 2021). 0,92 печатных листов.

Русская версия: Панова И.Г., Ильясов Л.О., Хайдапова Д.Д., Ogawa K., Adachi Y., Ярославов А.А. / Полиэлектrolитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // Высокомолек. Соед. Сер. Б. – 2020. — Т. 62, № 5. — С. 1–8. DOI: 10.31857/S2308113920050101 (IF = 1.272, РИНЦ 2021). 0,92 печатных листов.

Авторский вклад – 1/2

Соискатель проводил экспериментальную работу по синтезу, изучению влияния добавок микроразмерного полиэлектролитного геля на свойства песчаной почвы, активно участвовал в анализе полученных результатов и написании текста публикации.

2. Panova I.G., Ильясов Л.О., Khaidapova D.D., Bashina A.S., Smagin A.V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A. / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2021. — Vol. 610. — P. 125635. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125635 (IF = 5,518, Web of Science 2021). 1,04 печатных листов.

Авторский вклад – 1/2

Соискатель проводил экспериментальную работу по синтезу, изучению влияния добавок микроразмерного полиэлектролитного геля на свойства песчаной почвы, сравнению его с линейными полиэлектролитами, активно участвовал в анализе полученных результатов и написании текста публикации.

3. Pyasov L.O., Ogawa K., Panova I.G., Yaroslavov A.A., Adachi Y. / Initial-stage dynamics of flocculation of cationic colloidal particles induced by negatively charged polyelectrolytes, polyelectrolyte complexes, and microgels studied using standardized colloid mixing // *Langmuir*. — 2020. — Vol. 36, no. 29. — P. 8375–8383. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00619. (IF = 4,331, Web of Science 2021). 1,04 печатных листов.

Авторский вклад – 1/2

Соискатель проводил экспериментальную работу по синтезу, изучению влияния микроразмерного полиэлектролитного геля на флокуляцию коллоидных частиц, сравнению его с линейными полиэлектролитами, активно участвовал в анализе полученных результатов и написании текста публикации.

4. Pyasov L.O., Panova I.G., Khrabrov N.A., Kushchev P.O., Loiko N.G., Nikolaev Yu A., Yaroslavov A.A. / Loosely crosslinked hydrogel with combined water-retaining and anti-erosion effect // *Polymer Science, Series B*. — 2021. — Vol. 63, no. 6. — P. 866–873. DOI: 10.1134/s1560090421060105 (IF = 1.023, Web of Science 2021). 0,92 печатных листов.

Русская версия: Ильясов Л.О., Панова И.Г., Храбров Н.А., Кущев П.О., Лойко Н.Г., Николаев Ю.А., Ярославов А.А. / Редкосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противэрозионным действием // *Высокомолек. Соед. Сер. Б*. — 2021. — Т. 63, № 6 — С. 479-487. DOI: 10.31857/S2308113921060103 (IF = 1.272, РИНЦ 2021). 1,04 печатных листов

Авторский вклад – 1/2

Соискатель проводил экспериментальную работу по изучению влияния редкосшитого полиэлектролитного геля на связность и влагоудерживание песчаного субстрата, сравнению его с коммерческим аналогом, активно участвовал в анализе полученных результатов, составлял текст публикации.

5. Smagin A. V., Panova I.G., Ilyasov L.O., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A. / Water retention in sandy substrates modified by cross-linked polymeric microgels and their complexes with a linear cationic polymer // Journal of Applied Polymer Science. — 2021. — Vol. 138, no. 31. — P. 50754. DOI: 10.1002/app.50754 (IF = 3,057, Web of Science 2021). 1,16 печатных листов.

Авторский вклад – 1/4

Соискатель проводил экспериментальную работу по синтезу, изучению влияния микроразмерного полиэлектролитного геля на влагоудерживание песчаного и почвенного субстрата, сравнению его линейными полиэлектролитами, частично участвовал в анализе полученных результатов и написании текста публикации.

6. Ilyasov L.O., Panova I.G., Kushchev P.O., Belov A.A., Maksimova I.A., Smagin A.V., Yaroslavov A.A. / Sparsely cross-linked hydrogel with starch fragments as a multifunctional soil conditioner // Journal of Composites Science. — 2022. — Vol. 6, no. 11. — P. 1–13. DOI: 10.3390/jcs6110347 (IF = 3,486, Web of Science 2021). 1,5 печатных листов.

Авторский вклад – 1/2

Соискатель проводил экспериментальную работу по изучению влияния редкосшитого полиэлектролитного геля на связность и влагоудерживание почвенного субстрата, сравнению его с коммерческим аналогом, активно участвовал в анализе полученных результатов, составлял текст публикации.

7. Ilyasov L.O., Shibaev A.V., Panova I.G., Kushchev P.O., Philippova O.E., Yaroslavov A.A. / Relationship between swelling and mechanical properties of cross-linked polymers mixed with sand // Mendeleev Communications. — 2023. — Vol. 33. — P. 80–82. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.01.025 (IF = 1,837, Web of Science 2021). 0,35 печатных листов.

Авторский вклад – 1/2

Соискатель проводил экспериментальную работу по изучению поведения полиэлектролитных гелей при помещении в песчаный субстрат, активно участвовал в анализе полученных результатов и написании текста публикации.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Сетчатые полиэлектролиты

Сетчатые полиэлектролиты – это полимерные трехмерные сетки, состоящие из сшитых цепей макромолекул, которые содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. Подобные структуры обладают способностью набухать в полярных растворителях с образованием гидрогелей [1-4]. При этом они поглощают значительное количество растворителя, превышающее вес сухого полимера в десятки и сотни раз, что определяет приоритетное направление для их применения в качестве эффективных влагоудерживающих агентов или, по-другому, суперабсорбентов [1, 3-5]. Кроме того, многие полиэлектролитные гидрогели чувствительны к изменению внешних условий (температуры, pH, ионной силы) и находят применение в таргетной доставке лекарств, механических актуаторах и т.д. [4-7].

1.1.1. Получение сетчатых полиэлектролитов

В настоящее время разработано значительное количество способов синтеза сетчатых ПЭ: радикальная полимеризация в растворе в присутствии сшивателя, ионная сшивки и графт-полимеризация. Далее будут рассмотрены основные способы получения сетчатых ПЭ, которые, в основном, делятся на физические и химические.

1.1.1.1. Физические способы сшивки полиэлектролитов

Сшивание низкомолекулярными ионами

Данный метод основан на применении поливалентных низкомолекулярных ионов в качестве агентов сшивки для противоположно заряженных полиэлектролитов в водном растворе. Подобные ионы способны образовывать электростатические связи и взаимодействовать сразу с несколькими заряженными цепями макромолекул, что приводит к сшиванию их в единую трехмерную структуру (**на рис. 1** приведен пример сшивки катионного полисахарида, хитозана, с помощью двухвалентных анионов трифосфата) [8].

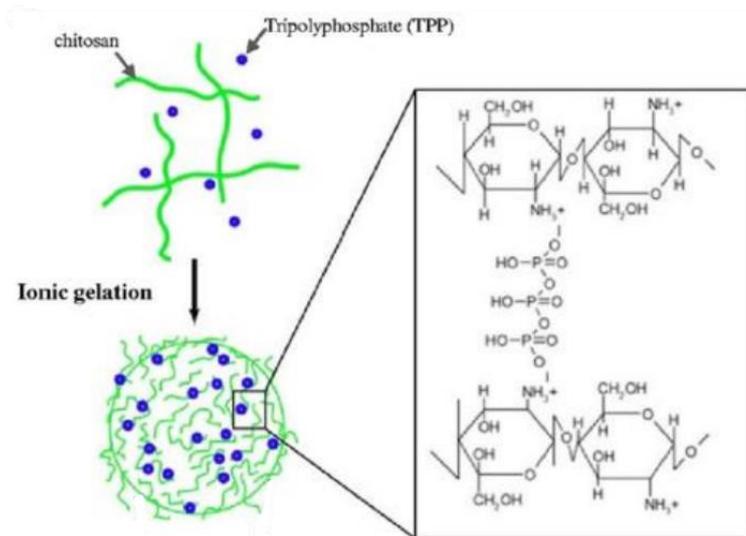


Рисунок 1. Схема сшивки положительно заряженных макромолекул хитозана двухвалентными анионами полифосфата [8].

Таким образом в работе [8] были получены наночастицы хитозанового гидрогеля, заполненного галоперидолом, предложенные для лечения психологических заболеваний. Подобные ионно-сшитые сетчатые структуры на основе хитозана и низкомолекулярных анионов описаны в работах [9-11].

Популярным направлением являются противоположные системы, где анионные макромолекулы сшиваются низкомолекулярными поливалентными катионами металлов – кальция, железа и т.д. В литературе часто описывается получение сетчатых структур на основе альгинатов натрия/калия и растворов солей кальция [12-15]. Уделяется внимание и прочим анионным полисахаридам – карбоксиметилцеллюлоза, геллановая камедь и т.д. [16-18]. Их сшивают с помощью солей кальция, бария, хрома (III), железа, алюминия и прочих металлов.

Методы, основанные на изменении температуры

Некоторые полиэлектролиты возможно переводить в сшитую форму путем нагревания или охлаждения: природный анионный полисахарид κ-каррагинан растворяется в воде при температуре выше 60 °С с образованием статистического клубка, а при понижении температуры до 30-40 °С он переходит в конформацию двойной спирали, в которой сплетаются участки различных макромолекул, таким образом, формируя физически сшитую сетку (рис. 2) [19].

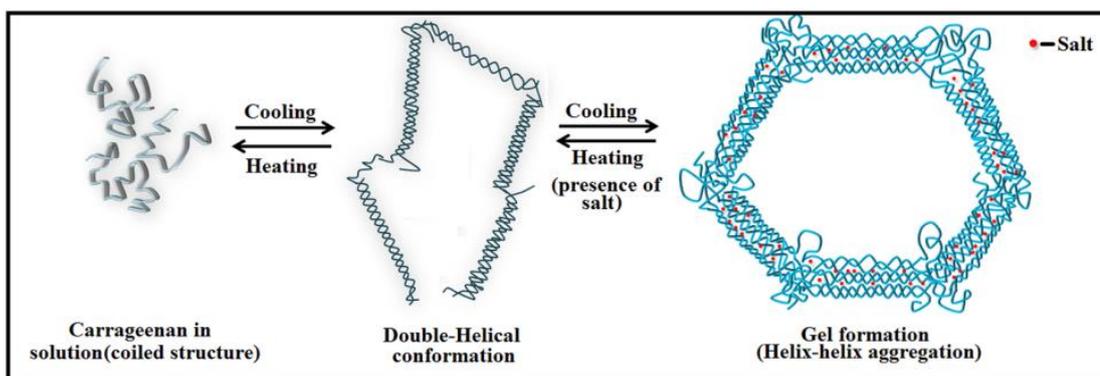


Рисунок 2. Схема сшивания каррагинана при понижении температуры [19].

Аналогичный процесс протекает и для других природных полимеров, например, желатина [20, 21]. Также известно о получении физически сшитых ПЭ в циклах размораживания-замораживания [22, 23]. Общее представление о природе формирования сетки в данном случае следующее: при замораживании образуются микрокристаллы льда, что приводит к тому, что макромолекулы претерпевают процесс вынужденного упорядочивания из-за увеличения локальной концентрации. Это, в свою очередь, приводит к усилению взаимодействия между макромолекулами и их ассоциации, что при определенных условиях сохраняется после размораживания [22]. Схема данного процесса представлена на **рис. 3**.

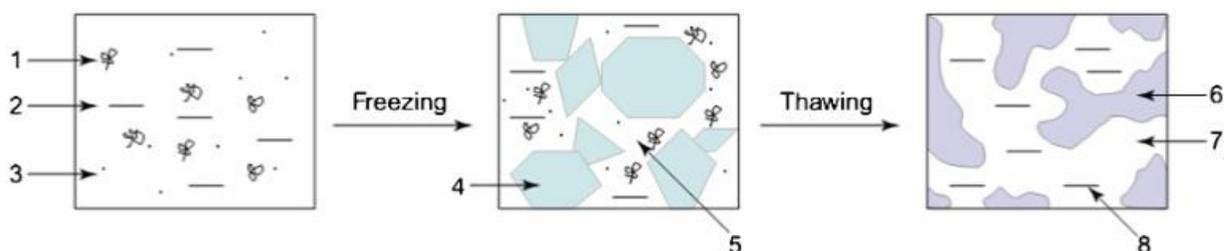


Рисунок 3. Формирование сшитого полисахарида в цикле заморозки-разморозки. 1 – макромолекулы, 2 – растворитель, 3 – низкомолекулярные противоионы, 4 – кристаллы льда, 5 – незамерзшая жидкая микрофаза, 6 – полимерная сетка после разморозки, 7 – макропоры, 8 – растворитель [22].

1.1.1.2. Химические способы сшивки полиэлектролитов

Как было показано ранее, физические способы получения сшитых ПЭ в основном применяются для сшивания природных полиэлектролитов. Для получения полностью или частично синтетических сшитых ПЭ обычно используют химические способы.

Полимеризация/конденсация с применением агентов сшивки

Для получения трехмерных сшитых структур используют классические методы полимеризации с введением полифункциональных мономеров, агентов сшивки. Обычно синтез проводится методом радикальной полимеризации в водном растворе акриловых мономеров – в основном, акриловой кислоты, ее солей, акриламида и их производных [3, 4, 24]. Полифункциональные мономеры в процессе полимеризации способны взаимодействовать не одной, а сразу с несколькими макромолекулярными цепями, что приводит к их ковалентному сшиванию в единую трехмерную сетку. Так, для получения заряженных гидрогелей на основе акриловых мономеров в полимеризационную смесь вводят агенты сшивки N,N'-метилен-бис-акриламид, этиленгликольдиметакрилат, которые являются бифункциональными акриловыми мономерами, то есть, способны встраиваться сразу в две цепи. Инициация протекает с использованием радикальных инициаторов (персульфаты, органические пероксиды и др.) при облучении УФ-излучением, нагревании и т.д. [3, 4, 24].

Также, возвращаясь к рассмотрению природных полиэлектролитов, возможно применение конденсационных процессов в системах с ионогенным полимером и агентом сшивки, функциональные группы которых способны к подобным взаимодействиям [24]. Для сшивания карбоксиметилцеллюлозы, содержащей карбоксильные группы, используют диаминопропан; при их взаимодействии образуются амидные связи, формирующие поперечные сшивки. Благодаря этому формируется ковалентно сшитая структура [25].

Отдельно необходимо выделить метод эмульсионной полимеризации, который применяют для получения полиэлектролитных нано- и микрогелей, то есть, заряженных сетчатых структур с размером порядка десятков или сотен нанометров. Основной характерной чертой синтеза является предварительное диспергирование мономеров в реакционной среде с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), благодаря чему они формируют микроразмерные капли, в которых затем и протекает полимеризация [3, 26-28]. Таким образом в работе [29] получали полиэлектролитный гидрогель на основе N-изопропилакриламида и

акриловой кислоты с диаметром в набухшем состоянии 400 нм. В качестве агента сшивки использовали метилен-бис-акриламид, в качестве инициатора – персульфат аммония. Полимеризацию проводили в растворе ПАВ, додецилбензолсульфоната натрия. Аналогичные микрогелевые структуры также получают методом осадительной полимеризации [30, 31].

Получение сетчатых полиэлектролитов методом графт-полимеризации

Получение ионогенных гидрогелей на основе акриловых мономеров также проводят методом графт-полимеризации. Отличительным признаком данного метода является использование готовой макромолекулы как основы для полимеризации привитых цепей и предварительное формирование на основной цепи реакционных центров (обычно радикальных), способных инициировать полимеризацию. Стоит отметить, что в качестве основы в данном методе в подавляющем числе случаев используют природные полисахариды: крахмал, целлюлозу, альгинат, хитозан, пектин и т.д. [3, 24, 32].

Механизм графт-полимеризации на полисахаридах сводится к следующему: при воздействии низкомолекулярного радикального инициатора или облучения на основной цепи формируются радикальные сайты (считается, что радикалы, в основном, образуются на основе гидроксильных групп полисахаридов). После этого в систему вводятся мономеры, которые начинают полимеризоваться на образованных макрорадикалах, в результате чего растут привитые цепи [33, 34]. Если в систему добавить агенты сшивки, конечный графт-сополимер ковалентно сшивается в сетчатую структуру [24, 35]. Данный механизм схематически изображен на **рис. 4** с персульфатом в качестве инициатора. Для получения заряженных сетчатых сополимеров по данной схеме используют акриловые мономеры (акриловую кислоту, акриламид, их производные) и агенты сшивки.

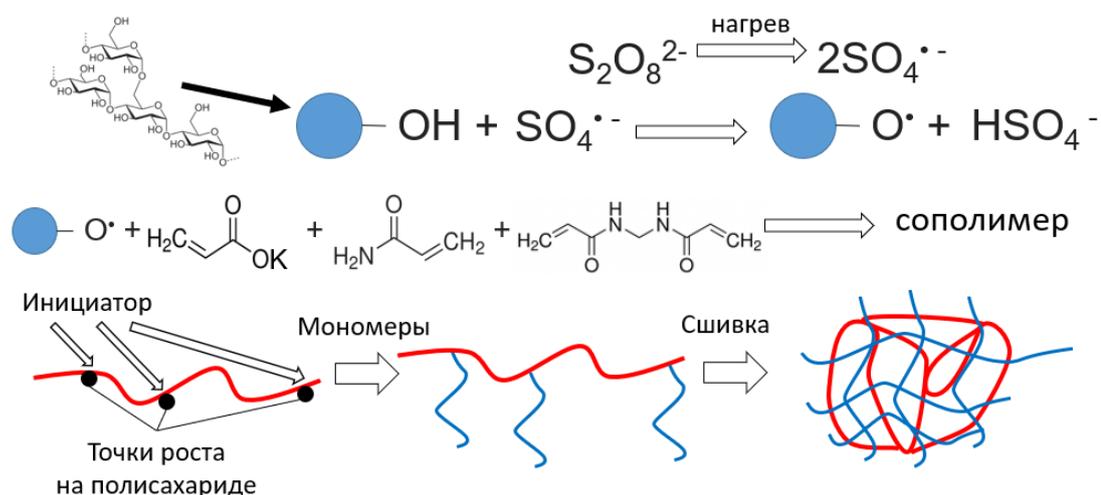


Рисунок 4. Механизм формирования сетчатых полиэлектролитов методом графт-полимеризации к макромолекулам полисахаридов.

Получение сшитых полиэлектролитов с помощью облучения

В некоторых случаях сетчатые ПЭ получают с помощью облучения высокоэнергетическим излучением (рентгеновским, гамма-излучением). Здесь излучение выступает как источник энергии, необходимой для формирования свободных радикалов, которые затем инициируют взаимодействие мономеров или целых полимерных цепочек и формирование сетчатой структуры. Этот метод отличается от полимеризации с применением низкомолекулярных веществ-инициаторов большей чистотой, скоростью и экономностью [4, 24].

Так, в работе [36] получали гидрогель на основе полисахарида камеди Тары и акриловой кислоты. В смесь дополнительно добавляли агент сшивки, N,N'-метилден-бис-акриламид, после чего ее облучали гамма-излучением, что приводило к формированию сетчатой структуры и образованию гидрогеля. Также получали гидрогель из полиакриловой кислоты путем облучения ее растворов различной концентрации [37].

1.1.2. Свойства сетчатых полиэлектролитов

Главным свойством полимерных сеток является их способность к набуханию, описанная впервые в теории равновесного набухания Флори-Реннера [38, 39]. Движущей силой является взаимодействие полимерных цепей с хорошим растворителем при смешении, которое уравнивается упругой реакцией цепей при деформации. Таким образом, свободная энергия набухшего сетчатого

полимера включает две составляющие: энергию смешения и энергию упругости. Благодаря наличию функциональных групп, способных к электролитической диссоциации, при помещении в водную среду ПЭ сетка диссоциирует с образованием макромолекулярной сетчатой структуры с большим количеством заряженных групп и столь же большого количества низкомолекулярных противоионов. Таким образом, появляется дополнительный вклад в свободную энергию полиэлектролитных гелей – энергия электростатического отталкивания, а также энергия осмотического давления, возникающего вследствие наличия противоионов в объеме сетки, называемого эффектом Доннана [40-42]. Итак, поведение сетчатого полиэлектролита в полярном растворителе описывается следующим уравнением свободной энергии:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{смеш}} + \Delta F_{\text{упр}} + \Delta F_{\frac{\text{эл}}{\text{стат}}} + \Delta F_{\text{Доннан}} \quad (1)$$

где $\Delta F_{\text{смеш}}$, $\Delta F_{\text{упр}}$, $\Delta F_{\text{эл/стат}}$, $\Delta F_{\text{Доннан}}$ – вклад энергии смешения, упругости, электростатического взаимодействия и эффекта Доннана соответственно [40].

Каждый из рассмотренных типов взаимодействия по-своему влияет на поведение сетчатых ПЭ в среде растворителя, поэтому изменение параметров системы способно привести к изменению в поведении полимера. Чаще всего это выражается в коллапсе или набухании ПЭ сетки. Более подробно данные явления рассмотрены ниже.

1.1.2.1. Энергия смешения (параметр Флори-Хаггинса)

Уравнение состояния, описывающее осмотическое давление, возникающее при смешении полимера с растворителем, имеет следующий вид:

$$P_{\text{смеш}} \sim -\ln(1 - \phi) - \phi - \chi\phi^2 \quad (2)$$

где ϕ – объемная доля полимера в растворе, χ – параметр Флори-Хаггинса, показывающий качество растворителя. Данный параметр принимает значения от 0 до 1 и увеличивается, если взаимодействие звеньев полимер-полимер становится энергетически выгоднее, чем полимер-растворитель, и наоборот. В хороших растворителях полиэлектролитные сетки максимально набухают, в плохих набухание существенно ограничено [40].

Качество растворителя определяется двумя основными параметрами. В первую очередь, это природа растворителя – полярные растворители являются более хорошими для ионогенных полимеров. Поэтому для них наиболее распространены системы с водой [40]. Иногда исследуются системы с другими растворителями (спирты, ацетон и т.п.) [43, 44].

На качество растворителя может влиять температура. Обычно с увеличением температуры значение χ понижается, то есть, качество растворителя повышается [40]. Однако существуют системы, на фазовых диаграммах полимер-вода которых наблюдается область фазового разделения с низкой критической температурой растворения. Это означает, что при повышении температуры в таких системах, качество растворителя падает и ПЭ сетка коллапсирует. Обычно это характерно для систем, содержащих N-изопропилакриламид. Такое поведение объясняется тем, что мономерные звенья N-изопропилакриламида гидрофобны, а при высоких температурах гидрофобные взаимодействия усиливаются. Данное явление продемонстрировано в работах [29, 45, 46].

1.1.2.2. Упругость сетки (плотность сшивки)

Данный эффект принято связывать с потерей энтропии при набухании полимера и соответствующем вытягивании полимерных цепей между узлами сшивки. Проигрыш в энтропии противодействует осмотическому давлению, возникающему в результате смешения, и эффектов низкомолекулярных ионов, ограничивая набухание полимерной сетки в растворителе. То есть, описываемый эффект демонстрирует упругость полимерной цепи при набухании. Уравнение состояния, описывающее проигрыш в энтропии, имеет следующий вид:

$$P_{\text{упр}} \sim -\frac{1}{N_x} \left(\phi_0^{\frac{2}{3}} \phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2} \right) \quad (3)$$

где ϕ – текущая объемная доля полимера в растворе, ϕ_0 – объемная доля полимера в растворе в невозмущенном гауссовом состоянии, N_x – это количество мономерных звеньев между узлами сшивки [40]. Чем выше плотность сшивки, тем ниже значение N_x , так как при более частом расположении узлов сетки длина цепи между ними уменьшается. Далее, чем ниже значение N_x , тем выше значение $P_{\text{упр}}$,

энтропийный проигрыш увеличивается и ограничивает набухание. Таким образом, увеличение плотности сшивки понижает способность полимерных сеток к набуханию, и наоборот – чем ниже плотность сшивки, тем больше длина цепи между узлами, ниже проигрыш в энтропии и выше способность к набуханию. Очевидно, что описанные выше явления применимы и для сетчатых полиэлектролитов, что было экспериментально продемонстрировано в работах [47-49].

Кроме того, данный эффект оказывает влияние на механические свойства ПЭ сеток в набухом состоянии, а именно, на механическую упругость геля. В качестве меры упругой реакции геля принято использовать реологический параметр, модуль накопления при деформации сдвига, G' [40]. Многократно показано, что G' увеличивается при увеличении плотности сшивки сетки, то есть, образующийся при набухании гидрогель становится более упругим [50-52].

1.1.2.3. Эффект Доннана

Эффект Доннана применим для всех ПЭ и обусловлен наличием низкомолекулярных противоионов, образующихся при диссоциации полиэлектролитов. В случае сетчатых ПЭ эффект Доннана описывается следующим образом: в объеме набухающей диссоциированной сетки находится определенное количество противоионов; таким образом, если в растворителе концентрация низкомолекулярных солей низкая, появляется осмотическое давление, способствующее проникновению растворителя в объем геля и его набуханию. Напротив, если в растворителе концентрация соли высокая, набухание геля ограничивается, так как появляется осмотическое давление, провоцирующее отток растворителя из гидрогеля [40]. Уравнение, описывающее давление Доннана, имеет вид:

$$P_{\text{Доннан}} \sim \sqrt{\alpha^2 z_p^2 \phi^2 + 4c_s^2 v_1^2} - 2c_s v_1 \quad (4)$$

где α – степень ионизации полиэлектролита (доля заряженных мономерных звеньев), z_p – количество ионизованных групп в сегменте Куна, ϕ – объемная доля полимера в растворе, c_s – концентрация солей в растворителе и v_1 – объем [40].

Таким образом, эффект Доннана обуславливает зависимость поведения сетчатых ПЭ от ионной силы раствора и степени ионизации полимера. Степень ионизации в общем случае варьируется путем контроля состава полимера, а именно, количества ионогенных групп. В случае слабых ПЭ контроль осуществляется путем изменения рН растворителя. Сетчатые поликислоты коллапсируют в кислой среде, в которой $pH < pK_a$ поликислоты, и набухают в щелочной среде, где $pH > pK_a$. Аналогично, сетчатые полиоснования коллапсируют в щелочной среде, в которой $pH > pK_b$ поликислоты, и набухают в кислой среде, где $pH < pK_b$ [53-56].

В свою очередь, чем выше ионная сила растворителя, тем ниже степень набухания. Это обусловлено тем, что при повышении ионной силы понижается разница в концентрации низкомолекулярных ионов внутри и снаружи сетки, что приводит к нивелированию эффекта Доннана [54, 56]. При этом важно отметить, что в растворах с высокой ионной силой влияние степени ионизации, рН и даже температуры на поведение сетчатых полиэлектролитов заметно снижается, и изменение ионной силы становится решающим фактором [54, 57].

1.1.2.4. Электростатическое взаимодействие

Последний эффект связан с образованием в объеме ПЭ сетки множества заряженных мономерных звеньев в результате диссоциации. Таким образом, если рассматривать полимер с однородной природой звеньев (либо анионные, либо катионные), образуется большое количество одинаково заряженных групп, которые отталкиваются, что, опять же, способствует распрямлению полимерных цепей и набуханию сетки. Уравнение состояния для данного эффекта имеет вид:

$$\Pi_{\text{эл}}^{\text{стат}} \sim \frac{\alpha^2 z_p^2 \phi^2}{2(2c_s v_1 + \alpha z_p \phi)} - \frac{\alpha^3 z_p^3 \phi^3}{2(2c_s v_1 + \alpha z_p \phi)^2} \quad (5)$$

где α – степень ионизации полиэлектролита (доля заряженных мономерных звеньев), z_p – количество ионизованных групп в сегменте Куна, ϕ – объемная доля полимера в растворе, c_s – концентрация солей в растворителе и v_1 – объем [40].

Следуя уравнению (5), увеличение ионной силы ограничивает набухание сетки, как и в случае с давлением Доннана. В данном случае этот эффект

обусловлен тем, что сетчатый полиэлектролит абсорбирует низкомолекулярные ионы из растворителя, таким образом, их концентрация внутри сетки повышается, вследствие чего появляется эффект электростатического экранирования – отдельные заряженные мономерные звенья окружаются противоионами и больше не взаимодействуют с другими мономерными звеньями, сохраняются лишь самые близкие взаимодействия [58, 59].

Кроме того, электростатическая природа взаимодействия мономерных звеньев приводит к следующему эффекту: если в системе используется низкомолекулярная соль с поливалентным ионом (например, хлорид кальция вместо хлорида натрия), то происходит более значимый коллапс гидрогеля. Это связано с тем, что поливалентные противоионы способны взаимодействовать сразу с несколькими мономерными звеньями, провоцируя их притяжение. В результате, вся сетка стремится сжаться [60, 61].

1.2. Интерполиэлектролитные комплексы

Первые данные о возможности взаимодействия ПЭ с противоположным зарядом были получены в 20-30-х годах XX века. В этих работах было замечено, в частности, что при смешении растворов протеинов и полисахаридов происходит фазовое разделение системы [62-64]. Впоследствии, детальное изучение данного процесса позволило определить механизм протекания интерполиэлектролитных реакций: отрицательно заряженные (анионные или кислотные) и положительно заряженные (катионные или основные) звенья двух разных полиэлектролитов взаимодействуют с образованием солевой связи (рис. 5) [65-67].

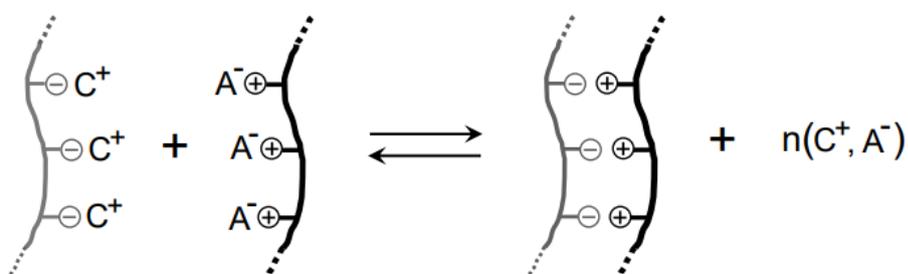


Рисунок 5. Схема образования солевых связей полианион-поликатион [65].

Движущей силой является: 1) электростатическое притяжение; 2) выигрыш в энтропии вследствие высвобождения большого количества низкомолекулярных противоионов, которые были связаны с полимерами до взаимодействия [66, 67].

1.2.1. Стехиометрические и нестехиометрические комплексы

В первых работах по изучению интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) объектами исследования были стехиометрические комплексы (СПЭК), характерной особенностью которых является их нерастворимость в воде из-за соотношения заряженных функциональных групп 1:1. Суммарный заряд образующегося СПЭК равен нулю, и он становится гидрофобным [66, 67].

В 1970-х годах был совершен прорыв в изучении ИПЭК, а именно, впервые были описаны нестехиометрические водорастворимые комплексы (НПЭК) [67, 68]. В данном случае, мольное содержание функциональных заряженных групп двух полимеров различно; при формировании комплекса остаются заряженные группы поликатиона или полианиона (в зависимости от того, какой компонент взят в избытке). Именно наличие таких групп обеспечивает растворимость и дисперсионную стабильность НПЭК в воде. НПЭК приобретают амфифильную природу, так как в их составе находятся одновременно нейтрализованные фрагменты цепей ПЭ и заряженные, непрореагировавшие фрагменты цепей [65, 69, 70]. Схематически формирование НПЭК представлено на **рис. 6**.

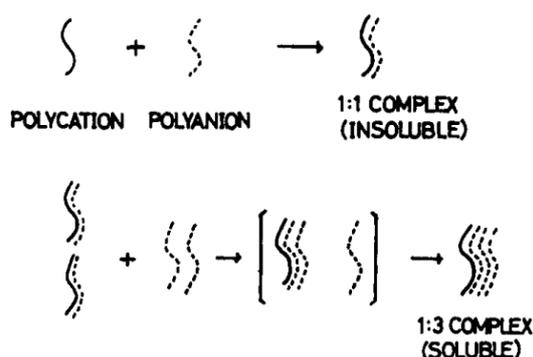


Рисунок 6. Схема получения нестехиометрических поликомплексов [68].

Стоит отметить, что образующиеся связи не жесткие, и, в определенных условиях, полиэлектролитные цепи могут свободно мигрировать между уже сформировавшимися частицами комплекса, приводя к изменению их состава. Другими словами, реакции формирования ИПЭК обратимы. Самый простой

пример: если к раствору НПЭК добавляют компонент, находящийся в недостатке, состав комплекса будет постепенно приближаться к стехиометрическому, пока он не перейдет в СПЭК, что также приведет к фазовому разделению. Аналогично, если к осадку СПЭК добавлять избыток какого-либо компонента, то СПЭК переходит в НПЭК и приобретает растворимость [66, 67].

Далее, если в систему добавить третий полиэлектролит, наблюдаются реакции замещения – к примеру, если в раствор НПЭК добавить поликатион-2, отличный по составу от поликатиона-1, то он может заместить поликатион-1 в комплексе. Обратная реакция замещения также возможна [66, 67].

Наконец, состав ИПЭК может меняться при изменении свойств растворителя, а именно, ионной силы. Известно, что при добавлении низкомолекулярных солей в раствор НПЭК происходят следующие процессы: при низких значениях ионной силы частицы ИПЭК сохраняют стабильность, но, после достижения определенной ионной силы (которая зависит от состава полимеров и от соотношения компонентов комплекса) начинается фазовое разделение. А именно, компонент, находящийся в избытке, начинает высвобождаться из ИПЭК, таким образом, приближая его состав к стехиометрическому. В конце концов, происходит полное разделение системы на раствор, содержащий отдельные макромолекулы избыточного полиэлектролита, и осадок, содержащий СПЭК. Наконец, при достаточно высоких значениях ионной силы наблюдается гомогенизация системы, которая обусловлена тем, что осадок СПЭК начинает распадаться на отдельные компоненты. Данное явление обусловлено электростатическим экранированием заряженных групп ПЭ низкомолекулярными противоионами, из-за чего группы противоположно заряженных макромолекул не могут взаимодействовать друг с другом [66, 67]. Подобный эффект часто используют для контроля фазового состояния СПЭК, их перевода в растворимую форму и обратно [65, 67].

1.2.2. Комплексы на основе сетчатых полиэлектролитов

В случае ИПЭК сетчатых полиэлектролитов обычно идет речь о взаимодействии между набухшим в водной среде гидрогелем и противоположно заряженным линейным полиэлектролитом [66, 71]. Стоит отметить, что

встречаются работы по взаимодействию между противоположно заряженными нано- и микроразмерными полиэлектролитными сетками [72, 73], но количество таких исследований крайне мало. Поэтому в дальнейшем будут рассмотрены закономерности формирования ИПЭК между сетчатыми и линейными ПЭ.

Прежде всего, для сетчатых ПЭ характерны те же закономерности, что и для ИПЭК линейных полиэлектролитов. Тем не менее, можно выделить некоторые характерные особенности. В первую очередь, взаимодействие набухшей ПЭ сетки с линейным полиэлектролитом происходит с образованием гетерогенной системы, в которой во внешнем слое набухшего гидрогеля образуется комплекс, а внутреннее ядро не вступает в реакцию. То есть, на поверхности формируется гидрофобный слой СПЭК, а внутри сохраняется сетка исходного состава. Таким образом, истинного нестехиометрического комплекса на основе сетчатых полиэлектролитов, в котором противоположно заряженный полимер равномерно распределен в объеме гидрогеля, получить невозможно [66, 74, 75].

При постепенном добавлении линейного полиэлектролита, гидрогель продолжает его поглощать и постепенно коллапсировать, пока не образуется однородный, полностью сколлапсировавший стехиометрический комплекс. Данный процесс постепенного поглощения линейного компонента протекает по эстафетному механизму [66]. Макромолекулы линейных ПЭ перемещаются от одного фрагмента сетки к другому, находящемуся ближе к ядру ИПЭК, по интерполиэлектролитной реакции обмена. Такой перенос образует вакансию, которая заполняется последующей макромолекулой, и так далее. Таким образом, поверхность раздела между внешним слоем СПЭК и ядром сдвигается к центру, а на поверхности раздела между оболочкой и растворителем появляются вакансии, на которых адсорбируются новые линейные макромолекулы. Схема процесса показана на **рис. 7**. Подобный механизм образования ИПЭК обуславливает низкую скорость взаимодействия сшитых ПЭ с линейными.

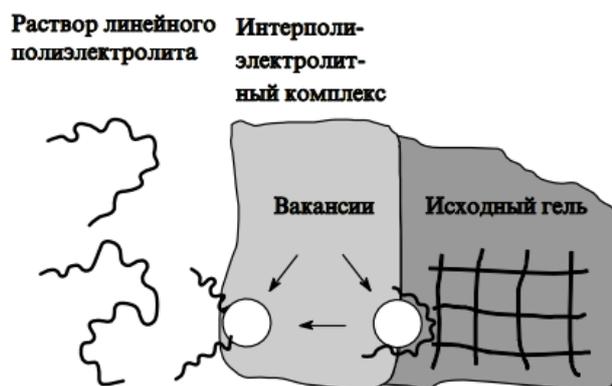


Рисунок 7. Схематическое изображение механизма эстафетного переноса линейного ПЭ в объеме сетчатого полиэлектролита [66].

Несколько иная ситуация наблюдается для ИПЭК на основе наноразмерных (менее 1 микрометра) полиэлектролитных сеток (обычно называемых микрогелями) и линейных ПЭ. Стоит отметить, что подобные структуры считаются растворимыми в воде, в отличие от макроразмерных сеток. Помимо этого, НПЭК на основе микрогелей могут сохранять растворимость вплоть до соотношений компонентов, близких к стехиометрическим. Данный факт позволяет сделать вывод, что поверхность НПЭК микрогелей остается гидрофильной, то есть, не наблюдается строгого разделения между гидрофобной оболочкой и исходным ядром, а линейный компонент более равномерно распределяется по объему микрогеля, по сравнению с макроразмерной сеткой [76-78]. Лишь в области состава комплекса, близкой к СПЭК, наблюдается агрегация и выпадение осадка.

Влияние ионной силы на ИПЭК сетчатых полиэлектролитов аналогично эффектам, описанным для линейных ПЭ. Во-первых, для макроразмерных гидрогелей наблюдается высвобождение связанных линейных макромолекул в растворитель при добавлении в систему низкомолекулярной соли, что свидетельствует о разрушении ионных связей [66]. Во-вторых, для ИПЭК микрогелей наблюдается поведение, аналогичное комплексам линейных полиэлектролитов – при добавлении соли в систему НПЭК сначала теряет стабильность, происходит фазовое разделение, а затем система снова становится гомогенной в силу полной диссоциации полиэлектролитов [77].

1.2.3. Получение гелей на основе комплексов полиэлектролитов

Формирование поликомплексов двух противоположно заряженных линейных полимеров может привести к получению сшитой структуры. Таким образом, интерполиэлектролитное взаимодействие можно считать еще одним способом получения сетчатых ПЭ [79-81]. Идеальный стехиометрический комплекс можно считать абсолютно гидрофобной, плотно сшитой структурой, не способной набухать в водной среде. Однако в реальности при формировании СПЭЖ формируется достаточное количество дефектов, в форме петель или межмолекулярных зацеплений, в результате чего образующийся комплекс получается ограниченно набухающим [65]. Максимальная степень набухания подобных структур невелика: обычно 1 грамм СПЭЖ способен поглотить порядка 10-20 г воды [82-84]. Даже визуально подобные структуры слабо меняются в размерах и форме при набухании (**рис. 8**).



А

Б

Рисунок 8. Сетчатый сополимер на основе стехиометрических интерполиэлектролитных комплексов до (**А**) и после (**Б**) набухания [84].

Однако, в некоторых случаях становится возможным получить гомогенную систему, которая проявляет более существенные способности к набуханию. В работе [85] удалось получить гидрогель на основе СПЭЖ природного полиоснования хитозана и соли природной поликислоты – альгината натрия. Данный поглощал 70 г воды на 1 г полимера. Для преодоления ограничения по набухаемости СПЭЖ и получения более равномерной сетчатой структуры авторы создали условия для медленного, постепенного формирования комплекса. Так как хитозан содержит функциональные аминные группы, он растворим лишь в кислотной среде, поэтому авторы вносили сухие частицы хитозана в нейтральный

водный раствор альгината, а затем помещали сосуд с раствором в эксикатор, наполненный парами уксусной кислоты, в результате чего постепенно повышалась кислотность системы и хитозан равномерно растворялся и связывался с альгинатом [85].

1.3. Применение полиэлектролитов как почвенных кондиционеров

Проблема деградации почв остро стоит в современном мире: ежегодно теряется свыше 36 миллиардов тонн из глобального объема сельскохозяйственных земель [86-89]. Поэтому актуальным становится поиск мелиорантов, способных замедлить процессы деградации. Можно выделить основные методы по борьбе с деградацией почв: 1) биологические (лесополосы, насаждения); 2) методы рационального земледелия; 3) механические (металлические покрытия); 4) инженерные (плотины); 5) химические (битум, силикаты) [65, 90]. Перспективным и быстродействующим подходом считается использование полимерных мелиорантов, в том числе, водорастворимых полиэлектролитов.

1.3.1. Линейные полиэлектролиты

Для защиты почв первые полимерные рецептуры стали использовать в середине 20-го века [91]. В то время использовали различные природные полисахариды [91, 92]. Позже фокус был смещен в сторону синтетических ПЭ, например, гидролизованного полиакрилонитрила [93, 94]. Однако до сих пор полимерные почвенные мелиоранты обладают рядом недостатков: например, они достаточно быстро вымываются из почвы с дождями, а также зачастую справляются лишь с одним аспектом деградации почв, например, повышают только механическую стабильность или только влагоудерживание. Поэтому новых эффективных полимерных почвенных мелиорантов все еще остается актуальной проблемой [65].

1.3.1.1. Механизм действия линейных полиэлектролитов

Применение линейных ПЭ в качестве мелиорантов или почвенных кондиционеров, в первую очередь, основано на их способности связывать дисперсную смесь минеральных и органических почвенных частиц в единую структуру. Растворы полимеров (обычно в концентрации 1 вес.%) распределяют на

поверхности почвы, после чего позволяют высохнуть; при этом образуется полимер-почвенный композит, в предельном случае в форме корки, который и защищает почву от эрозионных процессов [65, 95-97]. Данный процесс основан на адгезионных и адсорбционных взаимодействиях макромолекул с поверхностью частиц почвы. Поскольку макромолекулы способны связываться с двумя и более частицами, после высыхания образуются полимерные прослойки, которые позволяют дисперсным частицам удерживаться вместе [95, 98, 99].

Само же явление адсорбции полиэлектролитов на поверхности частиц в составе почв (глинистые минералы, кварцевый песок и т.д.), активно изучается с момента первого применения их в 50-х годах 20-го века [99-101]. Выделяются следующие взаимодействия:

1) электростатические между макроионами, образующимися при диссоциации полиэлектролитов. Особенно активно данное явление изучено в случае глинистых минералов – каолинита, монтмориллонита и т.д. Они состоят из алюмосиликатов ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) и образуют кристаллические структуры в виде слоистых пластин [102]. Пластины могут быть положительно или отрицательно заряжены, но обычно обладают отрицательным зарядом [103, 104]. Для частиц кварцевого песка также характерен отрицательный поверхностный заряд, однако, плотность заряда ниже. Таким образом, для структурообразования почв наиболее эффективными с точки зрения заряда считаются именно поликатионы. Данный факт неоднократно демонстрировался экспериментально [100, 105, 106]. Тем не менее, полианионы также используются в качестве мелиорантов, что можно объяснить с помощью следующих механизмов.

2) Полианионы способны адсорбироваться на поверхности отрицательно заряженных почвенных частиц вследствие формирования мостиковых связей, а именно, благодаря наличию в системе примесных или намеренно добавленных катионов поливалентных металлов (**рис. 9**) [98, 105].

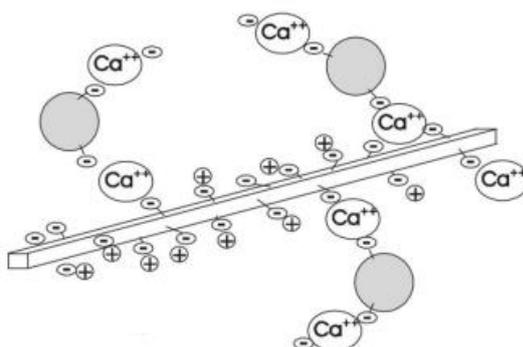


Рисунок 9. Схема связывания жесткого макроаниона целлюлозы (белый стержень) и почвенных частиц (серые круги) с помощью катионов Ca^{2+} [98].

3) Еще один механизм адсорбции полимеров – это водородные связи, особенно характерные для полисахаридов вследствие большого количества ОН-групп в их составе. Таким образом, атомы водорода в составе полимера способны образовывать водородные связи с отрицательно заряженными атомами кислорода на поверхности почвенных минералов [107, 108].

4) Также важен энтропийный вклад при адсорбции макромолекул на поверхности почвенных частиц. Считается, что адсорбция макромолекулы приводит к высвобождению большого количества молекул воды, которые ранее были адсорбированы на поверхности. Таким образом, в системе высвобождается большое количество низкомолекулярных частиц, что и приводит к значительному увеличению энтропии [98, 105].

5) 5) Наконец, стоит упомянуть Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Несмотря на то, что их масштаб мал по сравнению с уже упомянутыми, важно учитывать, что для формирования полимер-почвенных композитов необходимо полное высыхание системы, и взаимодействия ближнего порядка, подобные Ван-дер-Ваальсовым, становятся уже существенными [98, 105].

Таким образом, с точки зрения механизмов адсорбции нет никаких ограничений по применению каких-либо классов линейных полиэлектролитов в качестве почвенных структурообразователей. [99, 105, 106].

1.3.1.2. Примеры использования линейных полиэлектролитов

Как упоминалось ранее, тема стабилизации почвенной структуры полимерами поднимается с середины 20-го века, в первую очередь, в работах, связанных с

обзором коммерческого продукта Крилиума (анионный акриламид, винилацетат-малеиновый ангидрид, изобутилен-малеиновый ангидрид и прочие) [93, 109, 110].

Стоит отметить, что в то время применение полимеров в с/х было дорогостоящим – по разным оценкам, от 500 до 5000 долларов США на гектар. Поэтому, несмотря на бурный рост интереса к теме в середине 1950-х годов (изучали многие объекты, включая поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полиуретан винилацетат-малеиновый ангидрид, изобутилен-малеиновый ангидрид и прочие), в начале 1960-х количество публикаций уже упало практически до нуля. Помимо экономических причин, ранним исследованиям недоставало систематичности, обоснованности и общего понимания механизмов взаимодействия компонентов [109, 110].

К 1980-1985 годам интерес к полимерным мелиорантам вновь начал стремительно расти, при этом сменился подход к обработке почв. Если на начальных этапах обрабатывали весь пахотный слой почвы (вплоть до 30 см), что приводило к неизбежно большому расходу полимера и, как следствие, финансовым тратам, то теперь раствором полимера орошали лишь поверхность почвы [111]. Доминирующую позицию в качестве почвенного кондиционера начал занимать полиакриламид и его сополимеры (ПАМ); тенденция сохранилась и до наших дней [110, 112, 113]. При этом основное внимание уделялось неионогенным либо анионным формам ПАМ, поскольку считалось, что 1) катионный ПАМ может быть токсичен, 2) эффективность его применения может быть понижена из-за слишком прочной связи с отрицательно заряженной поверхностью одной почвенной частицы и, как следствие, затруднениям при формировании межчастичных связей [114].

С 1980-90-х годов и по сей день во многих исследованиях подтверждалась эффективность анионного ПАМ. К примеру, было показано, что при обработке ПАМ поверхности почв различного гранулометрического состава и минералогии значительно уменьшается подверженность почвы к водной эрозии [115, 116]. В лабораторных экспериментах показано, что добавление ПАМ в систему в несколько раз понижает количество почвы, вымываемой при дождевании (**рис. 10**).

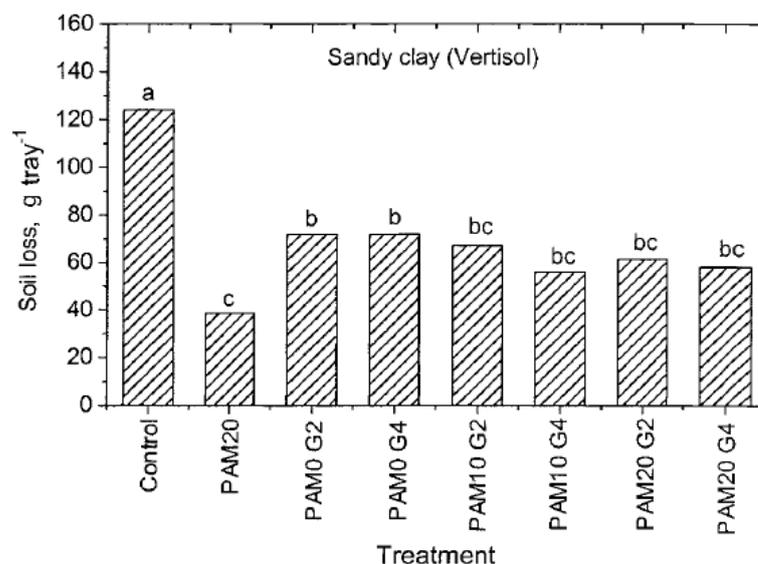


Рисунок 10. Потеря почвы: а – контроль, b – после обработки гипсом, bc – гипсом и полиакриламидом, c – полиакриламидом [116].

Показано, что стабильность почвенных агрегатов при обработке водным потоком увеличивается более чем в 2 раза [117-122].

Кроме анионного ПАМ, в работах с 2000-х по 2020-й года получены аналогичные результаты при использовании гомополимера акриловой кислоты (ПАК): наблюдалось заметное уменьшение массы размываемой почвы и увеличение стабильности почвенных агрегатов [123-125].

Описанные синтетические характеризуются долгим периодом разложения, благодаря которому они дольше сохраняются в почве (до 3-5 лет). Однако за последнее десятилетие наблюдается все больший интерес к природным полиэлектролитам, что обусловлено стремлением перейти на более экологичные материалы [112, 126]. В работах с 2017 по 2020 год потенциальное применение в качестве мелиорантов нашли геллановая и ксантановая камедь (анионные полисахариды с функциональными карбоксильными группами), хитозан (катионный полисахарид с функциональными аминными группами) и другие. Было показано, что нанесение данных ПЭ на поверхность почвы приводит к формированию прочных полимер-почвенных композитов [126-130]. Кроме того, важную часть в данной области занимает использование лигносульфоновой кислоты и лигносульфоната натрия, побочных продуктов обработки древесины. Их

применение изучалось с начала 2000-х годов и по сей день привлекает внимание [125, 131, 132].

1.3.1.3. Интерполиэлектrolитные комплексы

Описанные ранее полиэлектролиты, применяемые в качестве почвенных мелиорантов, быстро теряют свои структурирующие свойства: природные полимеры очень быстро деградируют вследствие биодеструкции [126], а синтетические ПЭ – вымываются из почвы вследствие высокой растворимости [65].

Для решения подобных проблемы предложено применение интерполиэлектrolитных комплексов в качестве почвенных мелиорантов. ИПЭК более перспективны в качестве структурообразователей, так как они способны связываться как с гидрофильными, так и с гидрофобными (которые также широко представлены в составе почв) фрагментами дисперсных частиц [65]. Данное направление развивается до сих пор, и в настоящее время считается одним из наиболее перспективных для дальнейшего улучшения качества полиэлектролитных стабилизаторов почвы.

Первые попытки применения ИПЭК как структурообразователей связаны со стехиометрическими комплексами, в том числе, их применяли при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС. Формирование СПЭК на поверхности почвы проводили двумя способами: либо последовательным нанесением сначала одного компонента, затем второго, либо использовали раствор с обоими полимерами с высокой концентрацией соли, при которой формирование СПЭК в растворе невозможно из-за электростатического экранирования. Затем соль вымывалась, и образовывалась прослойка СПЭК непосредственно в почвенном слое [65]. Тем не менее, первый подход требует излишних затрат воды и работы техники, а второй – сильно засоляет почву. Впервые решение сопутствующих проблем предложено в работе 2017 года Пановой и соавторов благодаря использованию растворимых нестехиометрических комплексов [133]. Было показано, что использование растворов ИПЭК позволяет получать водостойкие полимер-почвенные корки с высокой механической прочностью. Для получения ИПЭК были использованы полиакриловая кислота и катионный полидиаллилдиметиламмоний хлорид

(ПДАДМАХ). Корки выдерживали поток воздуха вплоть до 12 м/с без видимого разрушения [133].

Далее, в 2019 году было проведено сопоставление прочности корок на основе НПЭК и индивидуальных полиэлектролитов. Для этого получали НПЭК на основе ПДАДМАХ и анионных природных макромолекул – гуминовых кислот. Корки на основе НПЭК проявляли устойчивость к потоку воздуха со скоростью 12 м/с, а также практически не подвергались размыванию при длительном орошении водой. В то же время, корки на основе индивидуальных полимеров частично разрушались под действием потока ветра, а также начинали размываться после обработки водой в течение нескольких минут [134]. Таким образом, было получено экспериментальное доказательство превосходства применения водорастворимых НПЭК в качестве структурообразователей перед индивидуальными полиэлектролитами (рис. 11).

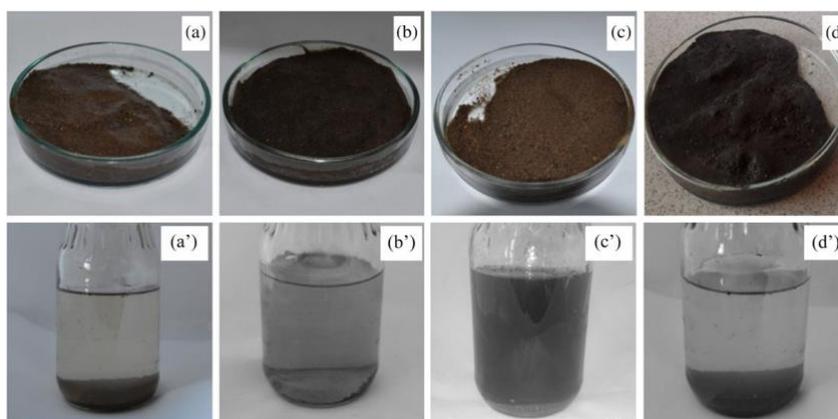


Рисунок 11. Фотографии последствий обработки водой полимер-почвенных корок на основе: а) контроль, б) нестехиометричный поликомплекс, с) полидиаллилдиметиламмоний хлорид, d) гуминовые кислоты. Фотографии со штрихом в нижнем ряду показывают сливные воды после обработки [134].

Те не менее применение СПЭК продолжает представлять интерес в данной области. К примеру, был найден новый подход к формированию СПЭК, который заключается в получении равномерного гидрогеля на основе СПЭК прямо в объеме почвы по механизму, описанному в разделе 1.2.3. Для этого использовали сухой хитозан (природный поликатион) и раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ, природного полианиона), которые вносили в почву. Затем в систему добавляли

закисляющий агент, глюконо-д-лактон, который при попадании в водную среду при гидролизе выделяет ионы водорода. Таким образом, переводили нерастворимый в нейтральной среде хитозан в растворимую форму, в результате чего образовывалась равномерная сетка СПЭК хитозан-КМЦ [135].

В последней работе, как можно видеть, вновь совершена попытка перейти от синтетических ПЭ к биосовместимым заряженным полисахаридам. Аналогично, в последние годы изучали ИПЭК на основе заряженных полисахаридов – анионного альгината натрия с катионной кватернизованной гидроксипропилцеллюлозой, альгината с хитозаном, хитозана с синтетической полиакриловой кислотой [136-138]. Во всех случаях было подтверждено, что формирующиеся комплексы безопасны для растений и микроорганизмов, а полимер-почвенный композит обладает высокой механической стабильностью и устойчивостью к вымыванию. Данные факты свидетельствуют о высокой перспективности использования ИПЭК в качестве структурообразователей будущего.

1.3.2. Сетчатые полиэлектролиты

Полиэлектролитные сетки, обладающие чрезвычайно важным для агрокультурной области свойством к поглощению и удержанию влаги, начали впервые изучаться как почвенные мелиоранты в 1970-х годах [139, 140]. Впоследствии, в 1980-90-х годах были проведены первые попытки коммерциализировать их как продукт для сельского хозяйства [140]. С тех пор, произведено большое количество влагопоглощающих полиэлектролитных мелиорантов, известных под разными торговыми марками. Тем не менее, в основном они, как и линейные полиэлектролитные мелиоранты, являются сополимерами акриламида и акриловой кислоты/акрилата калия, полученные с использованием агента сшивки (чаще всего, N,N'-метиленабисакриламид) [141]. Однако поиск альтернативных материалов остается важной задачей и по сей день [140].

1.3.2.1. Механизм действия сетчатых полиэлектролитов

Полимеры могут вносить в почву в двух состояниях: либо в высушенном, либо в набухшем. В любом случае, механизм их действия сводится к единой схеме –

когда в почву поступает влага, полиэлектролитная сетка способна ее впитать, образуя гидрогель, и удерживать ее на протяжении длительного времени. Затем, когда почва начинает высыхать, капиллярные силы между почвенными частицами создают разность потенциалов давления почвенной влаги, вследствие чего влага из набухшего гидрогеля поступает в почву. Таким образом, полимер выполняет свою функцию как резервуар для воды [139, 140, 142, 143].

Разумеется, на поведение гидрогелей в почвенном субстрате влияет тот же набор факторов, что описан ранее в разделе 1.2 для полиэлектролитных сеток в свободном состоянии. То есть, равновесная степень набухания сетки, которая напрямую связана с его эффективностью как влагоудерживающего агента, зависит от: степени сшивки полимера, рН почвенного субстрата, его засоленности (ионной силы), а также, в некоторых случаях, внешних факторов, как температура [139, 144].

Тем не менее, появляется дополнительный фактор, который может ограничивать степень набухания ПЭ сеток в почвенном субстрате, а именно, сетки вынуждены набухать в ограниченном пространстве между частицами почвы. Этот эффект обусловлен балансом между давлением, созданным внешними ограничениями, и осмотическим давлением набухания, являющимся суммой давления от смешения с растворителем, упругой реакции сетки, эффекта Доннана и электростатического отталкивания, как описано в разделе 1.2. Обычно обобщают, что давление набухания обусловлено: 1) вкладом параметров сетки; 2) вкладом ионных взаимодействий. Гидрогель может многократно поглощать и высвобождать воду в почве, сопротивляясь давлению, оказываемому почвой, однако, это ограничение неизбежно ведет к ощутимым потерям в максимальной степени набухания – известно, что помещение гидрогеля в слой субстрата, вес которого аналогичен внешнему давлению $\sim 2-10$ кПа может понизить степень набухания более чем на порядок (от 10 до 40 раз) [139, 142, 145-147].

Для описания данного явления были проведены модельные исследования. Так, в первичных экспериментах была сконструирована простейшая ячейка, состоящая из проницаемого для воды цилиндра, на дно которого помещали образец полимера,

и поршня, который прикладывал к набухшему гидрогелю определенное давление. Полимерную сетку традиционно получали на основе акриламида, акриловой кислоты и N,N'-метиленабисакриламида [148]. Таким образом, прикладывая увеличивающееся по значению давление к гелю, было обнаружено, что его степень набухания при этом постепенно уменьшается (**рис. 12**). Важно отметить, что при экстраполяции полученных кривых на нулевое давление получали значение степени набухания, совпадающее с набуханием в свободном состоянии.

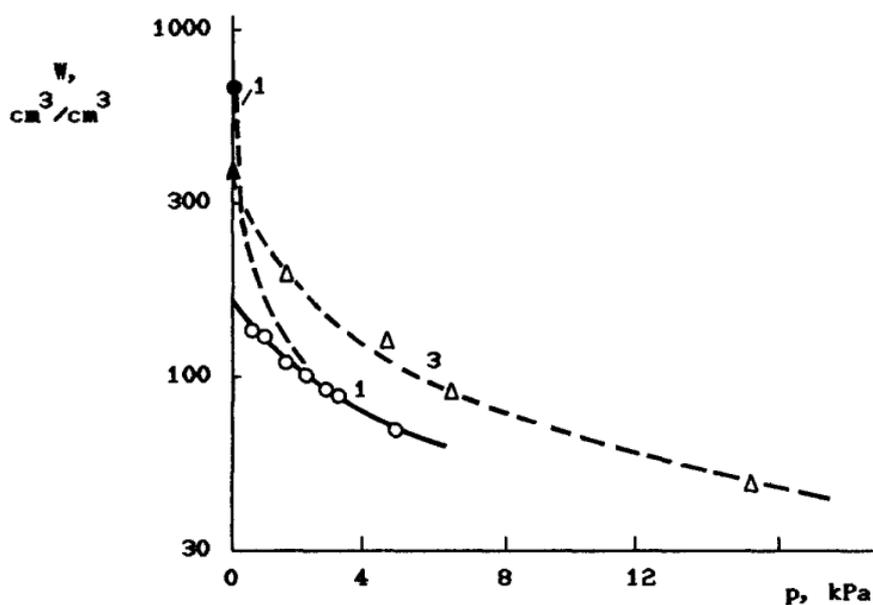


Рисунок 12. Уменьшение степени набухания W при увеличении внешнего давления p . Различные кривые показывают полимеры различного состава [148].

В настоящее время становится актуальным изучение поведения гидрогелей в гранулированной среде, которой является почва. В работе [145] изучали поведение гидрогеля на основе полиакриламида, который помещали в среду прозрачных боросиликатных гранул со средним радиусом от 1 до 3 мм. Всю систему помещали в водонепроницаемый цилиндр с поршнем. Полученные результаты соотносятся с предыдущими: степень набухания существенно понижается при увеличении давления поршня. Дополнительно оказалось важным взаимодействие гидрогеля именно с гранулярной средой. Как показано на **рис. 13**, при наличии нагрузки набухший гидрогель неизотропно деформируется, частично встраиваясь между твердыми бусинами.

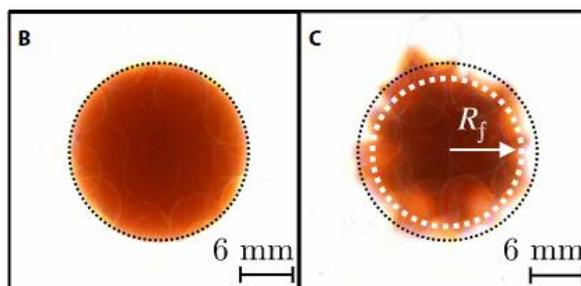


Рисунок 13. Гидрогель (обработан красителем для лучшей визуализации) в гранулированной среде в отсутствие (В) и при наличии (С) давления [145].

В результате обработки экспериментальных данных получили выражение, описывающее баланс между давлением набухания сетки и внешним давлением:

$$P_f a_f^2 = \sigma R_b^2, \quad (6)$$

где P_f – давление набухания, σ – приложенное давление поршня, a_f – эффективный радиус контакта между гидрогелем и бусинами, R_b – радиус бусин.

Таким образом, в модельных экспериментах показали, что есть прямая связь между давлением и степенью набухания сетчатого сополимера и внешними ограничениями, и данный баланс отрицательно сказывается на водоудерживающих свойствах геля. В гранулированной среде, как почвенный субстрат, данный эффект осложняется контактом гель-твердые частицы, причем, согласно уравнению (6), чем меньше частицы, тем сильнее ограничение набухания.

Последний эффект также наблюдался экспериментально при изучении набухания гидрогелей в двух типах реальных субстратов. В работе 2019 года Мисевич и соавторы использовали песок со 100% содержанием частиц размера 0,05-2 мм и супесчаную почву с 23% содержанием частиц размера <0,05 мм, в которые помещали коммерческие акрилат-акриламидные сетчатые сополимеры. Они показали, что степень набухания геля была почти в 1,4 раза выше в песчаном субстрате с большим размером частиц [146].

1.3.2.2. Примеры использования сетчатых полиэлектролитов

Сетчатые полиэлектролиты используются как влагоудерживающие агенты для почвы, что разительно их отличает от линейных. В разделе 1.3.1 показано, что в случае синтетических линейных полиэлектролитов фокус внимания смещен на их структурообразующее действие. Для этого типа мелиорантов не характерно

влияние на влагоудерживающие свойства почвенных субстратов, при стандартной норме внесения сухого полимера порядка 1 вес.% от массы почвы [149, 150]. Даже более того, высокая концентрация полимера может приводить к понижению способности почвы к накоплению влаги из-за закупоривания пор между частицами [151]. Поэтому эти два типа мелиорантов рассматривают по отдельности – либо линейные как стабилизаторы структуры, либо сетчатые как резервуары влаги [152-155]. Сетчатые полиэлектролиты получили название «суперадсорбирующие гидрогели» [156]. Их эффективность, начиная с 1970-м года, неоднократно была продемонстрирована на практике [157-161].

Для контроля влияния гидрогелей на влагоудерживающие свойства почвы используют метод кривых влагоудерживания, показывающих корреляцию между приложенным внешним давлением и влажностью почвы [156, 162, 163]. Смещение подобных кривых в область высоких влажностей при использовании гидрогеля свидетельствует о повышении влагоудерживающих свойств почвы. К примеру, было показано, что увеличение содержания сетчатого полиэлектролита на основе акриламида приводит к постепенному увеличению влагоудерживающей способности почвы, как показано на **рис. 14** [162].

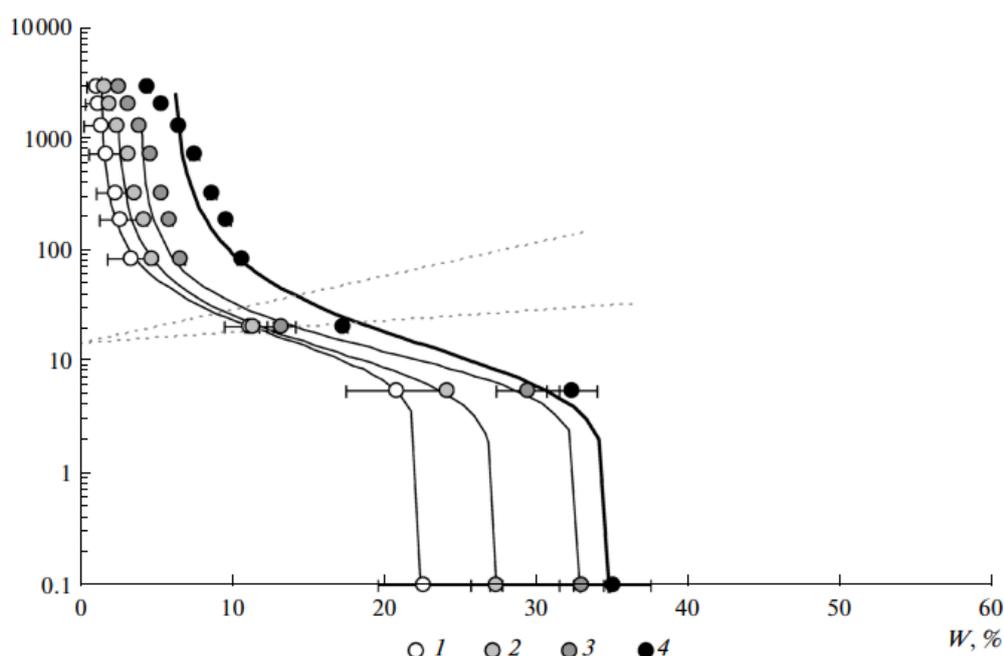


Рисунок 14. Смещение кривой влагоудерживания при увеличении содержания полимера: 1 – 0 вес.%, 2 – 0,1 вес. %, 3 – 0,2 вес. %, 4 – 0,3 вес. % [162].

Несмотря на доминирование анионных акриламид-акрилатных гелей на рынке, к концу 20-го века можно обнаружить работы, посвященные применению гидрогелей на основе катионного полимера диэтиламиноэтил метакрилата, а также на основе природных макромолекул, к примеру, белка соевого глобулина [164, 165]. С тех пор, как и в случае с линейными ПЭ, постепенно фокус внимания смещается к изучению биodeградируемых гидрогелей на основе природных материалов: альгинатов, лигнина, хитозана, целлюлозы, коллагена и прочих. Такой тренд особенно заметен в последнее десятилетие [166-170].

С недавних пор также представляет интерес изучение гидрогелей смешанного состава, а именно, полиэлектролитных сеток, полученных путем привитой сополимеризации синтетических мономеров на макромолекулах полисахаридов по механизмам, описанным в разделе 1.1.1. Потенциальное применение их как мелиорантов началось в начале 2000-х годов, но особенную популярность набрало в последние годы [3, 140, 171]. Подобные структуры считаются одними из наиболее перспективных гидрогелевых мелиорантов, так как сочетают в себе способность эффективно удерживать влагу и биodeградируемость [140, 172, 173].

Еще одним приоритетным направлением применения полиэлектролитных сеток является накопление и постепенное высвобождение удобрений. Публикуются работы, в которых показано, что при наполнении гидрогеля протеинами, мочевиной, нафтилуксусной кислотой, бензиладенином и прочими агрохимикатами впоследствии сетки начинают медленно выделять их в окружающую почву, улучшая ее качество [168, 171, 174-176].

В отличие от линейных полиэлектролитов, синтетические сетчатые мелиоранты в основном обсуждаются именно как контейнеры для удержания влаги или прочих низкомолекулярных веществ, а их действию как связующих частиц почвы практически не уделяется внимания. Более того, еще с конца прошлого века показано, что применение суперабсорбирующих гидрогелей в почвах приводит к разрыхлению почв и увеличению их пористости, то есть, эффекту, обратному связыванию почвенной структуры [139, 140, 177-179]. Существуют свидетельства того, что синтетические сетчатые ПЭ способны к улучшению агрегатного состава

почвы, то есть, они способствуют формированию оптимальных по размеру агрегатов из коллоидных частиц почвы [180, 181]. Однако не обнаружено данных о получении полимер-почвенных композитов, устойчивость которых к эрозии сопоставима с композитами на основе линейных ПЭ.

Сложность формирования прочных полимер-почвенных композитов на основе сетчатых ПЭ может быть связана также с затрудненной адгезией гранул гидрогелей с поверхностью твердых минеральных частиц. Известно, что адгезия в присутствии воды затруднена, и считается, что именно присутствие тонкой прослойки жидкости между поверхностью гидрогеля и субстрата приводит к снижению эффективности адгезии. При этом, известно, что повысить эффективность адгезии возможно путем снижения степени сшивки гидрогеля [182-184].

Заключение. Из проведенного анализа литературы можно, в первую очередь, сделать общий вывод о высокой перспективности синтетических полиэлектролитных мелиорантов для улучшения качества почв. Ряд водорастворимых линейных полиэлектролитов демонстрирует эффективное действие как структурообразователей почвы, существенно понижая восприимчивость почвенной структуры к разрушению от механического воздействия потоков ветра и размывающего действия водных потоков. При этом, использование систем на основе комплекса двух противоположно заряженных полиэлектролитов – ИПЭК – позволяет дополнительно повысить механическую прочность образующихся полимер-почвенных композитов и стойкость к вымыванию при орошении. С другой стороны, сетчатые суперабсорбирующие полиэлектролиты способны решить проблему дефицита влаги в почвах, благодаря способности накапливать при набухании огромные количества воды, вплоть до сотен и тысяч от собственной массы.

В то же время, синтетические полимерных мелиоранты, которые могут сочетать в себе свойства связующего и влагоудерживающего агента, практически отсутствуют. Для линейных полиэлектролитов не характерно улучшающее влияние на водный режим почвы, а сетчатые полиэлектролиты скорее нарушают связность почвенной структуры, чем повышают ее. То есть, описанные два класса

полиэлектролитных мелиорантов, как правило, выполняют одну из двух несвязанных друг с другом функций. При этом, не удалось найти работ, целью которых является всестороннее фундаментальное изучение синтетических полиэлектролитных мелиорантов с комбинированным действием. Из этого можно понять, что данная область остается либо полностью не изученной, либо изученной достаточно слабо. Таким образом, возникает потенциальный интерес в поиске комплексно действующих мелиорантов. В качестве перспективных кандидатов на можно предложить синтетические сетчатые полиэлектролиты, поскольку:

а) они характеризуются превосходными влагоудерживающими свойствами, которые для линейных ПЭ практически не осуществимы;

б) сетчатые ПЭ обладают большей молекулярной массой по сравнению с линейными аналогами, что подразумевает их потенциально большую эффективность как связующих [185-187].

Таким образом, проблема, которую необходимо решить – это обеспечить связующее действие полиэлектролитной сетки в отношении дисперсных частиц почвы для формирования прочных полимер-почвенных композитов. Для этого предполагалось использовать следующие подходы:

а) использовать в качестве мелиоранта редкосшитый микроразмерный гидрогель. Благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств, в частности, очень высокой молекулярной массы, легкой деформируемости, возможности “растекаться” по межфазной границе, водорастворимые редкосшитые микрогели представляют хорошую платформу для создания связующих материалов;

б) использовать сетчатые макроразмерные полиэлектролиты с низкой степенью сшивки, поскольку известно, что при уменьшении плотности сетки гидрогеля увеличивается эффективность адгезии макромолекул;

в) использовать ИПЭК сетчатых полиэлектролитов, поскольку поликомплексы линейных ПЭ являются более эффективными связующими дисперсных частиц почвы, чем индивидуальные полимеры.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

В работе использовали следующие коммерческие полимеры: полиакриловую кислоту (ПАК, Sigma-Aldrich, США, $M_w = 2,1, 100, 250, 450, 1000, 4000$ кДа), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ, Sigma-Aldrich, США, $M_w = 200-350$ кДа), крахмал (Sigma-Aldrich, США). Полимеры использовали без дополнительной очистки. Структурные формулы указанных полимеров приведены на **рис. 15**.

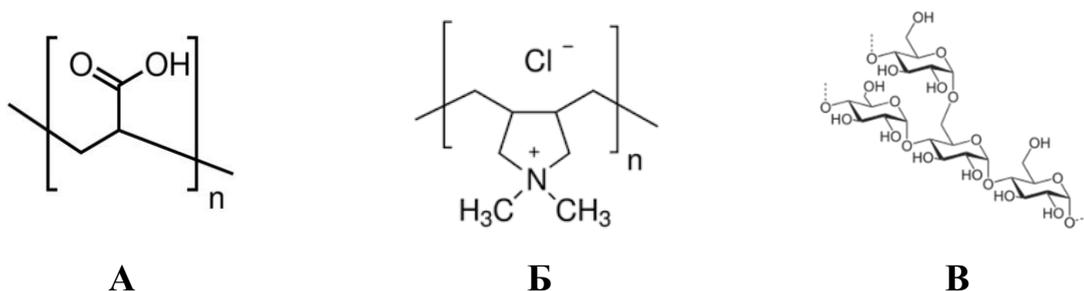


Рисунок 15. Структурные формулы коммерческих полимеров: **А)** полиакриловая кислота; **Б)** полидиаллилдиметиламмоний хлорид; **В)** крахмал.

В качестве прекурсоров для получения синтетических микроразмерного и макроразмерного сополимеров использовали следующие низкомолекулярные вещества: акриловая кислота ($\geq 98\%$), акриламид ($\geq 98\%$), гидроксид калия ($\geq 99\%$), N,N'-метиленабисакриламид ($\geq 99\%$), персульфат калия ($\geq 98\%$) от Sigma-Aldrich, США; N-изопропилакриламид ($\geq 99,5\%$) от KJ Chemicals Co., Япония; персульфат аммония и додецилбензолсульфонат натрия от from FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Япония. Акриловую кислоту очищали от стабилизаторов с помощью вакуумной перегонки, остальные прекурсоры использовали без дополнительной обработки.

Для получения буферных растворов использовали NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 (чда, ХИММЕД, Россия). Для потенциометрического титрования использовали HCl (конц., Реахим, Россия) и NaOH (98%, Riedel de Haen, Германия).

В качестве субстратов для последующей обработки полимерами использовали узкодисперсный мономинеральный кварцевый песок с размерами зерен 0,1-0,2 мм (ОПТ6, РФ) и связно-песчаную почву, полученную из Псковской области

Куньинского района, д. Ерохино. Кварцевый песок промывали от примесей дистиллированной водой три раза, почву просеивали через сито с размером ячеек 1 мм и очищали от примесей органической материи (корней растений, веток и т.д.).

2.2. Методы получения сетчатых полиэлектролитов

2.2.1. Синтез микроразмерного сетчатого сополимера

Получение анионного сшитого микроразмерного сополимера (ПАК#), формирующего при набухании микрогель (АМГ#), проводили следующим образом: готовили 200 мл водного раствора мономеров и ПАВ, содержащего 6,34 г N-изопропилакриламида, 1,73 г акриловой кислоты, 0,12 г N, N'-метиленабисакриламида и 0,1 г додецилбензолсульфоната натрия. Мольное соотношение мономеров составило 70:30. Раствор дегазировали с использованием N₂ и перемешивали в круглодонной колбе с обратным холодильником. при температуре 60°C в течение часа. Затем в полученную дисперсию мицелл мономеров, стабилизированных ПАВ, добавляли 50 мг инициатора полимеризации, персульфата аммония. После этого реакционную смесь вновь перемешивали при температуре 60 °C в течение двух часов. Полученный раствор очищали с использованием кислотного диализа в 0,1 М растворе HCl в течение недели и ионообменной хроматографии с использованием колонок, заполненных ионообменными смолами AMBERLITE IRA-400 (CL) и AMBERLITE IR-120 (NA) для удаления низкомолекулярных реагентов. Микрогель переводили из раствора в сухое состояние с использованием лиофильной сушки.

2.2.2. Синтез макроразмерных сетчатых сополимеров¹

Синтез анионного сшитого макроразмерного сополимера (АГГ#) проводился по следующей методике: 5,5 г крахмала растворяли в 30 мл дистиллированной воды при температуре 80°C и при постоянном перемешивании добавляли 10 мл 11 вес.% раствора персульфата калия. Параллельно на ледяной бане проводили реакцию нейтрализации 79,8 мл акриловой кислоты 85 мл 75,7 вес.% раствором КОН для

¹ Синтез макроразмерных сетчатых сополимеров частично проводили на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ВГУ под руководством к.х.н., доц. Кущева П.О.

получения акрилата калия, затем добавляли 20,9 г акриламида и варьирующееся количество сшивающего агента, N,N-метилен-бис-акриламида. Количество сшивателя и массовое соотношение компонентов для различных образцов указаны в **табл. 1**. Полученный раствор нагревали до 70 °С и приливали к раствору крахмала и персульфата калия. Смесь перемешивали при 60-70 °С до появления гель-эффекта (через ~30 минут), после чего нагрев реакционной смеси прекращали. АГГ# сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Высушенный сополимер измельчали и делили на две фракции с размером частиц <0,25 мм и 0,25-0,5 мм, последовательно пропуская его через сита с размером ячеек 0,25 и 0,5 мм. Выход АГГ# количественный. Впоследствии использовали фракцию с размером гранул <0,25 мм. Полученный сополимер хранили при температуре 5 °С.

Таблица 1. Состав анионных макромерных сополимеров.

Сополимер АГГ#	Содержание сшивателя, вес. %	Весовое соотношение акриламид / акрилат калия / крахмал / сшиватель
1	0,04	13,5 / 82,96 / 3,5 / 0,04
2	0,08	13,5 / 82,92 / 3,5 / 0,08
3	0,14	13,5 / 82,86 / 3,5 / 0,14
4	0,2	13,5 / 82,8 / 3,5 / 0,2
5	0,4	13,5 / 82,6 / 3,5 / 0,4
6	1	13,4 / 82,1 / 3,5 / 1

2.2.3. Получение интерполиэлектролитных комплексов

Интерполиэлектролитные комплексы готовили путем смешения сетчатых полианионов, 1 вес.% дисперсии АМГ# или гидрогеля АГГ#, с 1 вес.% раствором поликатиона (ПДАДМАХ) в заданных массовых соотношениях. Смешение проводили при постоянном перемешивании с использованием 10⁻³ М фосфатного буфера при рН 6,5 как растворителя. Состав комплексов (Z) характеризовали соотношением функциональных групп полимеров (-COOH для полианионов и R₄N⁺

для поликатиона): $Z = \frac{[R_4N^+]}{[COOH]}$.

2.3. Методы получения композитов полимер-субстрат

Для получения защитного противозерозионного слоя на поверхности обрабатываемых субстратов, были использованы 1% дисперсии полианионов или интерполиэлектrolитных комплексов в 10^{-3} М фосфатном буферном растворе при рН 6,5. Данные дисперсии распределяли на поверхности субстратов путем разбрызгивания из расчета 2 л дисперсии на 1 м² поверхности субстрата. Данная дозировка была получена как минимальная для формирования защитного слоя из результатов предварительных экспериментов. Для образцов АГГ#2-6 распределение путем разбрызгивания было затруднено вследствие их высокого модуля упругости, не позволяющего пройти через поры пульверизатора, поэтому их распределяли вручную. После обработки образцы сушили до постоянного веса при комнатной температуре.

Для изучения влияния полимеров на влагоудерживающие свойства субстратов сухие образцы полиэлектролитов равномерно вмешивали в объем субстрата при содержании 1 вес.% от веса субстрата.

2.4. Методы исследования свойств полиэлектролитов

2.4.1. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование проводили для определения количества карбоксильных групп в АМГ# и АГГ#. Эксперимент проводили, определяя показатель рН дисперсии АМГ# или взвеси АГГ# при концентрации сухого полимера 1 г/л. Сначала к системе добавляли концентрированную кислоту HCl до достижения рН 2,5 для получения полностью протонированной формы сополимеров. Затем систему титровали 0,1 М раствором щелочи NaOH. По полученным данным строилась кривая потенциометрического титрования – зависимость рН раствора от количества добавленной щелочи.

2.4.2. Лазерный микроэлектрофорез

Исследования методом лазерного микроэлектрофореза проводили на спектрометре Brookhaven ZetaPlus (США). Результаты экспериментов позволяют оценить поверхностный заряд частиц в растворе путем измерения их электрофоретической подвижности.

2.4.3. Статическое светорассеяние

Для определения молекулярной массы ПАК# использовали метод статического светорассеяния с использованием спектрометра рассеянного света Photocor Complex, совмещенного с гониометром (Россия). Использованный метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного раствором полимера. Свет, проходя через среду, взаимодействует с ее веществом, индуцируя диполи, которые являются источниками вторичного излучения. При этом, в растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества, неоднородности. На подобных неоднородностях и происходит рассеяние света.

В случае частиц полимеров малого размера (менее $1/20$ части длины волны света) для определения их молекулярной массы достаточно определить зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации макромолекулы. Однако в случае больших частиц необходимо учитывать зависимость рассеяния света от угла рассеяния. В таком случае, пользуются уравнением Дебая-Зимма:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left\{ 1 + 16\pi^2 n^2 \frac{\overline{R^2}}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 c, \quad (8)$$

где c – концентрация полимера, M – молекулярная масса полимера, n – коэффициент преломления среды, $\overline{R^2}$ – среднеквадратичный радиус инерции полимера, θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения, A_2 – коэффициент, определяющий концентрационный вклад полимера в рассеяние, $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$ – оптическая постоянная раствора, $R_\theta = \alpha I \sin \theta$ – коэффициент Рэлея, напрямую связанный с интенсивностью рассеянного света.

На основе данного уравнения, строят диаграммы Зимма, которые представляют собой двойную зависимость величины $\frac{Kc}{R_\theta}$ от угла рассеяния и от концентрации полимера. Таким образом, после двойной экстраполяции на нулевой угол рассеяния и нулевую концентрацию, получают величину обратную значению молекулярной массы полимера.

Перед измерением определяли инкремент показателя преломления раствора микрогеля в зависимости от концентрации (величина $\frac{dn}{dc}$), необходимый для расчета величины оптической постоянной раствора. Для этого измеряли показатель преломления ряда растворов микрогеля при разной концентрации (в диапазоне 0-0,5 г/л) и определяли тангенс угла наклона. Измерения проводили на дифференциальном рефрактометре Otsuka DRM-1021 (Япония). Полученный результат составил $\frac{dn}{dc} = 0,154 \text{ см}^3/\text{г}$.

2.4.4. Динамическое светорассеяние

Исследования методом динамического светорассеяния проводили на спектрометре Brookhaven ZetaPlus (США). Результаты экспериментов позволяют оценить эффективный гидродинамический радиус частиц в растворе, который является эмпирической характеристикой размера частиц.

2.4.5. Инфракрасная спектроскопия

Состав синтетического макроразмерных сетчатых сополимеров АГГ# подтверждали методом ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировали на приборе Specord M 80 (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне $3000-1000 \text{ см}^{-1}$ в режиме отражения с таблетки, полученной прессованием навески сополимера (5 мг) с матрицей из сухого порошкообразного KBr (Реахим, Россия). Измерения проводили при комнатной температуре.

2.4.6. Вискозиметрия

Вязкость растворов и дисперсий полимеров определяли с помощью капиллярных вискозиметров ВПЖ-2 (Экросхим, РФ) с диаметром капилляра 0,99, 1,77 и 2,37 мм. Измерения проводили не менее 3 раз, и по результатам находили среднее значение времени истечения, которое затем пересчитывали в вязкость по формуле

$$\eta = \frac{g}{9.8} \cdot T K \cdot \rho \quad (10)$$

где ρ – плотность раствора (приблизительно принимается за плотность воды, $1\text{г}/\text{см}^3$), g – ускорение свободного падения, T – время истечения и K – константа вискозиметра, которая равна 0,1 для капилляра 0,99 мм, 1 для капилляра 1,77 мм и

3 для капилляра 2,37 мм. Погрешность измерения определяли путем вычисления доверительного интервала среднего значения по результатам для одного образца.

2.4.7. Определение степени набухания сетчатых сополимеров

Степень набухания АМГ# оценивали по соотношению объемов набухшей частицы микрогеля и сухой частицы сополимера. Значение первого определяли из гидродинамического радиуса сополимера, второго – из среднего радиуса сухих частиц сополимера, определенного по микрофотографиям СЭМ. Формула для определения степени набухания в данном случае:

$$\alpha \approx \frac{V_{н.г.}}{V_{с.г.}} = \frac{R_{н.г.}^3}{R_{с.г.}^3}, \quad (11)$$

где $V_{н.г.}$, $R_{н.г.}$ – объем и радиус частиц набухшего сополимера, $V_{с.г.}$, $R_{с.г.}$ – объем и радиус частиц сухого сополимера.

Степень набухания сетчатых сополимеров АГГ# определяли как отношение массы поглощенной сополимером воды в заданных условиях к массе сухого полимера, по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{m_{н.г.} - m_{с.г.}}{m_{с.г.}}, \quad (12)$$

где α – степень набухания, $m_{н.г.}$ – масса набухшего сополимера, $m_{с.г.}$ – масса сухого сополимера.

Для определения степени набухания образцы сухих сополимеров помещали в пакетики из ненабухающего полимера нейлона, которые затем погружали в значительный избыток воды. Затем пакетики вынимали и взвешивали. Вычитая из полученного значения заранее измеренную массу пакетика, получали значение массы набухшего сополимера.

Степень набухания АГГ# при помещении в песчаный или почвенный субстрат определяли по разнице между максимальной влажностью образца субстрата с сополимером и без него, по следующей формуле:

$$\alpha_{огр.} = \frac{W_{с.с.г.} - W_c}{c_r}, \quad (13)$$

где $\alpha_{огр.}$ – степень набухания, ограниченного субстратом, $W_{с.с.г.}$ и W_c –

максимальная влажность субстрата с сополимером и без него соответственно, c_T – весовое содержание сополимера в субстрате.

2.4.8. Реологические исследования

Изучение механических свойств гидрогелей, полученных на основе сополимеров, набухших в отсутствие ограничений, проводили реологически с использованием ротационного реометра Physica MCR 301 (Anton Paar, Graz, Австрия). Исследуемые образцы гидрогелей составляли 25 мм в диаметре и 8-9 мм в высоту. Измерения проводили в ячейке плоскость-плоскость с использованием сенсора диаметром 25 мм в режиме колебаний сдвига с изменяющейся частотой при температуре 26°C. Были получены зависимости модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') гидрогелей от частоты колебаний в области вязкоэластичного поведения образцов, при амплитуде деформаций 0,005.

2.4.9. Изучение давления набухания в ограниченном пространстве

Для оценки давления, оказываемого сополимерами АГГ# при набухании в жестко ограниченном пространстве, проводили модельный эксперимент в специально сконструированной ячейке (схема приведена на **рис. 16**).

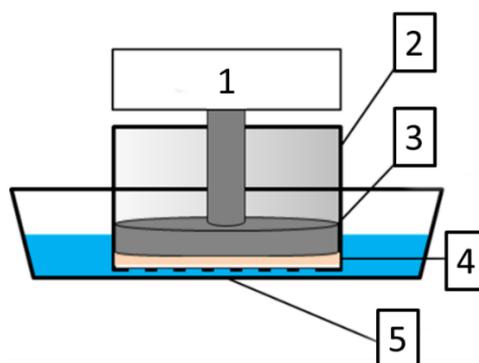


Рисунок 16. Схема экспериментальной ячейки для оценки давления, оказываемого при набухании в жестко ограниченном пространстве. 1 – сенсор, подключенный к прибору, 2 – цилиндр диаметром 56 мм с перфорированным отверстиями 1,4 мм дном, 3 – подвижный поршень, закрепленный на сенсоре, 4 – образец сополимера на фильтровальной бумаге, 5 – контейнер для жидкости.

На дно перфорированного цилиндра ячейки выкладывали фильтровальную бумагу, на которой затем равномерно распределяли 1,5 г сухих гранул сополимера.

Затем поршень подводили вплотную к слою сополимера так, что расстояние между ними составляло 50 мкм. Затем в контейнер для жидкости наливали 40 мл 10^{-3} М водного фосфатного буфера с рН, равным 6,5, что позволило жидкости проникнуть через перфорированное дно к сополимеру и спровоцировать его набухание. В результате набухающий гидрогель оказывал увеличивающееся давление на поршень, которое регистрировали во времени с помощью сенсора, подключенного к разрывной машине (Ametek Lloyd LS5, США). Измерения проводили до выхода значений давления набухания на плато, то есть, до достижения максимально возможного значения.

2.4.10. Биосовместимость сополимеров

Для оценки биосовместимости полиэлектролитов проводили два типа тестов. Первый – это тест на выживаемость микроорганизмов в присутствии сополимера АГГ#. Его проводили, культивируя тест-культуры на питательных средах, содержащих сополимер в качестве единственного источника углерода. В качестве минеральной основы была взята минеральная среда Эванса [188]; в качестве тест-культур выступали дрожжевые грибы *Saitozyma podzolica* ВКМ Y-1982, *Lipomyces lipofer* – ВКПМ Y-1877, *Candida albicans* ВКПМ Y-3108 и аэробные бактерии *Bacillus subtilis* ВКМ В-501 и *Pseudomonas putida* ВКМ В-1301. Биомассу тест-организмов суспендировали в стерильном фосфатно-солевом буфере (рН 7) и добавляли в 5 миллилитров жидкой среды, содержащей 100 мкл 0,5 вес% взвеси гидрогеля. После инокуляции посеы инкубировали на среде Эванса при температуре 22 °С в течение 30 суток. После инкубации определяли рост тест-культур по изменению оптической плотности среды [189].²

Второй тест – это опыты по выращиванию редиса в почвенном субстрате в присутствии 1% дисперсии полиэлектролитов. Для проведения экспериментов на чашке Петри распределяли 20 г почвы и 100 семян редиса, которые затем пропитывали 20 мл 1 вес.% составов полиэлектролитов при рН 6,5. Чашки укрывали пленкой, чтобы не допустить испарения воды. Через 6 дней выросшие

² Рост тест-культур микроорганизмов проводили на кафедре биологии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством к.б.н., м.н.с. Белова А.А.

растения доставали из чашек, промывали от почвы и определяли среднюю длину стеблей на основе отобранных из каждой чашки 10 растений. Затем редис сушили до постоянного веса, после чего измеряли общую биомассу.

2.4.11. Биоразлагаемость сополимеров

Деграцию сополимера АГГ#1 под действием микроорганизмов изучали путем мониторинга вязкости набухшего гидрогеля. Для этого 0,11 г сополимера помещали в 20 мл 10^{-3} М фосфатного буфера с рН 6,5 до полного набухания, после чего добавляли минеральную среду Эванса. Затем, в систему добавляли культуру *Bacillus subtilis* (ВКМ В-501) в содержании 200 КОЕ/мл. Систему не стерилизовали для предотвращения разрушения структуры гидрогеля при высоких температуре и давлении. Систему выдерживали при 36 °С в течение месяца, каждые 5-6 дней измеряя вязкость на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1,77 мм (Экротхим, РФ). В то же время, для контроля за популяцией бактерий каждую неделю измеряли содержание микроорганизмов в системе.³ [189]

2.5. Методы исследования свойств композитов полимер-субстрат

2.5.1. Определение гранулометрического состава субстратов

Гранулометрический состав (распределение частиц по размеру, PSD) образца почвы был получен без удаления органического вещества методом лазерной дифракции. Образцы измельчали в фарфоровой ступке резиновым пестиком в течение 1 мин и просеивали через сито 1 мм. 0.1 г просеянного чернозема помещали в стеклянный сосуд, затем добавляли 30 мл бидистиллированной воды, и суспензию (в соотношении 1:300) обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин с помощью ультразвукового диспергатора Digital Sonifier S-250D (Branson Ultrasonics, США) для диспергирования почвенных образцов до частиц минимального размера, известных как элементарные почвенные частицы. Затем определяли распределение элементарных частиц по размеру с использованием метода лазерной дифракции на приборе Mastersizer 3000E (Malvern Instruments, Великобритания), длина волны лазерного луча 632,8 нм. Размер частиц

³ Контроль численности популяции микроорганизмов проводили на кафедре биологии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством к.б.н., м.н.с. Белова А.А.

определяется прибором по углу рассеяния луча лазера при прохождении через него частицы.

2.5.2. Определение прочности композитов полимер-субстрат

Известно, что прочность почвенных агрегатов количественно отражает стабильность почвенного субстрата к воздействию эрозионных процессов [190]. Для измерения прочностных характеристик полимер-почвенных композитов использован пенетрационный метод с использованием конического пластометра (рис. 17), разработанный П.А. Ребиндером [191].



А)

Б)

Рисунок 17. Изображение пластометра Ребиндера (А), образца песчаной почвы с коркой на его поверхности при появлении трещины под действием соответствующей нагрузки (Б).

Устройство прибора пластометра Ребиндера имеет в своей основе чашечные весы, которые помещены в металлический корпус так, что чашки весов находятся на верхней панели корпуса (рис. 17А). Над правой чашкой на металлической штанге закреплен конус, который можно устанавливать на различную высоту. Правая чашка весов нитью соединена со стрелкой на указателе глубины погружения конуса (сверху на рис. 17А), цена деления на шкале равна 0,1 мм. На правую чашку весов ставится бюкс с почвенным агрегатом, на левую чашку ставятся гири для уравнивания бюкса с исследуемым образцом, так, чтобы стрелка указателя глубины погружения находилась приблизительно на нулевой отметке. Кончик конуса подводится к поверхности агрегата, после чего на левую чашку весов помещается нагрузка.

Прочность композиционных корок измеряли пенетрационным методом с использованием конического пластометра Ребиндера. Сущность метода Ребиндера заключается в измерении глубины погружения металлического конуса (угол 30°) при заданной нагрузке в дисперсный образец. В качестве характеристики прочности хрупкой, не пластичной структуры используется величина предельного напряжения (P_l , кг/см²) при погружении конуса на глубину h_m , вызываемом грузом веса m , при котором происходит визуальное разрушение образца (появление трещины в корке), далее эта величина обозначается как пенетрационная прочность. Значение P_l рассчитывается делением массы груза, действующей на конус, m , на горизонтальную проекцию наибольшей погруженной площади конуса S_m : $P_l = \frac{m}{S_m}$ (рис. 18).

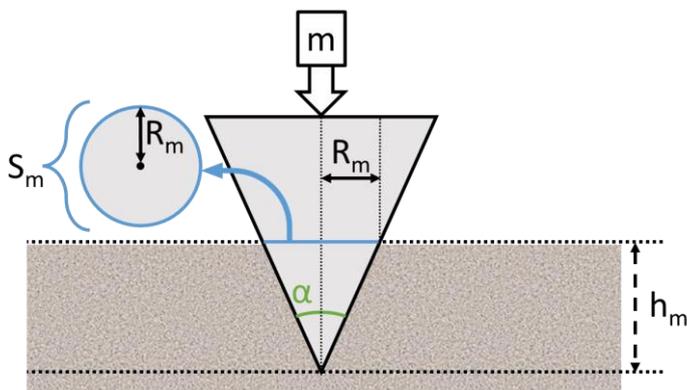


Рисунок 18. Схематическое изображение метода определения пенетрационной прочности композитной корки.

Из рисунка 18, площадь горизонтальной проекции наклонной поверхности погруженной части конуса равна $S_m = \pi R_m^2$, где R_m – радиус проекции, связанный с высотой по формуле $R_m = h_m \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)$. Таким образом, для давления P_l применимо выражение:

$$P_l = \frac{m}{\pi h_m^2 \operatorname{tg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\operatorname{ctg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\pi} * \frac{m}{h_m^2} \quad (14)$$

С учетом $\alpha = 30^\circ$, $\frac{1}{\pi} \operatorname{ctg}^2(15^\circ) = 3,73^2/\pi = 4,4$, значит, $P_l = 4,4 * \frac{m}{h_m^2}$.

Для изучения прочности образцы песка или песчаной почвы с защитным слоем на поверхности готовили следующим образом. В пластиковые контейнеры

помещали 50 г песка или 40 г почвы, таким образом, чтобы высота слоя субстрата составляла 5 см, а площадь поверхности 8 см². Поверхность обрабатывали полиэлектролитами. Образцы сушили до постоянного веса на воздухе, при этом на поверхности формировался слой композиционной полимер-песчаной корки, толщиной от 2 до 4 мм. Прочность образцов, P_i в кг/см² определяли при достижении значений нагрузки пластометра, вызывающей визуальное появление трещин на поверхности корки (рис. 17Б).

2.5.3. Сканирующая электронная микроскопия

Микрофотографии для определения структуры образцов полимер-почвенных композитов получали методом сканирующей электронной микроскопии лаборатории электронной микроскопии биологического факультета МГУ с использованием микроскопа JEOL JSM-6380LA. Образцы закрепляли на предметном столике со стеклом с помощью клея. Для получения контрастного изображения образцы были модифицированы путем вакуумного напыления слоя платины.

2.5.4. Оценка устойчивости композитов к ветровой эрозии

Для оценки устойчивости композитов полимер-субстрат к ветровой эрозии образцы готовили следующим образом: в чашку Петри вносили 80 г кварцевого песка или 60 г песчаной почвы; толщина слоя составляла около 1 см, площадь поверхности образца 16 см². Поверхность обрабатывали полиэлектролитов и сушили на воздухе до постоянной массы. Контрольные образцы готовили путем аналогичной обработки поверхности песка 10⁻³ М раствором буфера с pH 6,5. Стабильность образцов к ветровой эрозии изучали путем воздействия на них потока воздуха, генерируемого с помощью электрического фена VaBylissPRO VAB7000IE (Babylliss, Франция); скорость воздушного потока определяли с помощью анемометра Testo 440 (Testo, Германия). Чашку Петри с образцом располагали горизонтально; поток воздуха направляли под углом 30 град с расстояния 5 см в течение 5-30 мин. Регистрировали массу образца до и после обработки, после чего оценивали потерю массы при воздействии потока воздуха.

2.5.5. Оценка водостойкости композитов

Образцы для данного метода готовили аналогично методу 2.5.4. Для оценки водостойкости субстратов до и после обработки полимерами образцы обрабатывали водой из пульверизатора на протяжении 10 минут. Чашки Петри помещали под углом 45 град, потоки воды направляли на них горизонтально; общий объем нанесенной воды составлял 500 мл. Образцы взвешивали после обработки и последующей сушки, затем рассчитывали потерю массы.

2.5.6. Определение гидрофизических свойств композитов

Для измерения влагоудержания субстратов до и после смешения с полимерами были получены кривые влагоудерживания, которые представляют собой зависимости влажности образца субстрата от потенциала почвенной влаги. В данном случае был использован метод равновесного центрифугирования, в котором образцы центрифугируются на различных скоростях вращения (**рис. 19**) и регистрируется убыль влажности образца. Образцы готовили следующим образом: заданную массу полиэлектролита добавляли в определенное количество субстрата, перемешивали и оставляли набухать в воде в течение двух дней. Затем наполняли небольшим количеством каждого образца пробирки для центрифугирования с отверстием для воды, закрытое сеткой и фильтровальной бумагой, чтобы избежать потери образца. Пробирки центрифугировали на центрифуге Eppendorf Minispin (Eppendorf, Германия) при 7 разных скоростях (800; 1000; 1400; 2000; 4000; 6000; 9000 об/мин) и измеряли массы после каждой скорости, затем измеряли конечную влажность и массу абсолютно сухого образца на влагомере марки Shimadzu MOC-63U (Shimadzu, Япония) до и после сушки до постоянного веса.

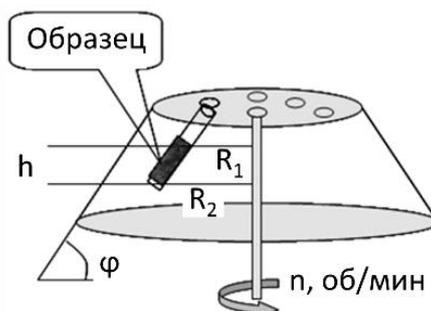


Рисунок 19. Схема эксперимента по равновесному центрифугированию.

Потенциал почвенной влаги (работа по перемещению единицы массы воды из свободного объема в данную точку почвенной массы) соответствует приложенному внешнему давлению под действием центробежной силы. Давление определяли из геометрических параметров центрифуги и скорости вращения по формуле:

$$|P| \text{ [кПа]} = -\{0,011 \cdot n^2 \cdot r \cdot \cos \varphi + g \cdot \sin \varphi\} \cdot h \quad (16)$$

где n – количество оборотов центрифуги в минуту, r – усредненный радиус вращения центрифуги, g – ускорение свободного падения, φ – угол наклона ячеек центрифуги, h – высота образца в пробирке.

После каждого измерения на заданной скорости измеряли массу образца, которая убывала при повышении скорости, и в конце определяли массу полностью сухого образца, по которой рассчитывали влажность, по формуле:

$$W = \frac{m_{\text{влажного образца}} - m_{\text{сухого образца}}}{m_{\text{сухого образца}}} \quad (17)$$

Таким образом, получили экспериментальные точки, определяющие потенциал почвенной влаги при определенной влажности. Так как малые изменения влажности могут привести к большим изменениям потенциала влаги, экспериментальные данные представили в логарифмическом виде, пересчитывая величину давления в величину $pF = \log(P)$, где давление представлено в сантиметрах водного столба, после чего экспериментальные точки аппроксимировали с помощью модели Ван-Генухтена по формуле [163, 192, 193]:

$$W = W_r + \frac{(W_s - W_r)}{\{1 + (a|P|)^n\}^m} \quad (18)$$

где W_r – остаточная влажность образца после последней итерации центрифугирования, W_s – максимальная влажность насыщения образца до центрифугирования, a , n , m – эмпирические константы аппроксимирования. Для аппроксимации была использована программа RetC.

Расчет гидрофизических констант из полученных кривых влагоудерживания проводили с использованием секущих Воронина [194-197]. Для этого на графиках проводили прямые линии, заданные уравнениями $pF = 2,17 + W$ и $pF = 4,18$. Абсцисса точки пересечения первой секущей с кривой влагоудерживания

определяет значение полевой или наименьшей влагоемкости (ПВ), а второй – значение влажности завядания (ВЗ). Первый показатель характеризует ту влагу, которая остается в субстрате после стекания под действием гравитационных сил. Второй – значение влажности образца, которая уже не может быть абсорбирована давлением, в среднем создаваемым корнями растений, то есть, влага, лежащая ниже данной точки, недоступна для потребления растениями. На основе рассчитанных параметров возможно рассчитать диапазон доступной влаги (ДДВ) как их разницу: $ДДВ = ПВ - ВЗ$. Данный диапазон определяет ту влагу, поступающую в субстрат, которая непосредственно доступна для потребления растениями. Таким образом, данный параметр является важнейшим с практической точки зрения для сравнения влагоемкости почв.

Параметры, рассчитанные по модели ван-Генухтена, также позволяют пересчитать полученные кривые влагоудерживания в распределение пор в составе субстрата по размерам, в соответствии с формулой [195]:

$$V(r) = (n - 1)(W_s - W_r)\rho_b(1 + (aP)^n)^{-m-1}(aP)^n \quad (19)$$

где W_r , W_s , a , n , m , P – аппроксимированные параметры из модели, ρ_b – насыпная плотность субстрата.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Сетчатые полиэлектролиты

3.1.1. Синтез и физико-химические свойства анионного микрогеля⁴

В ходе работы был получен микроразмерный статистический сетчатый сополимер N-изопропилакриламида и акриловой кислоты с использованием N,N'-метилденбисакриламида как агента сшивки, 1 вес.% (далее ПАК#) [198]. Схематически его структура изображена на **рис. 20**.

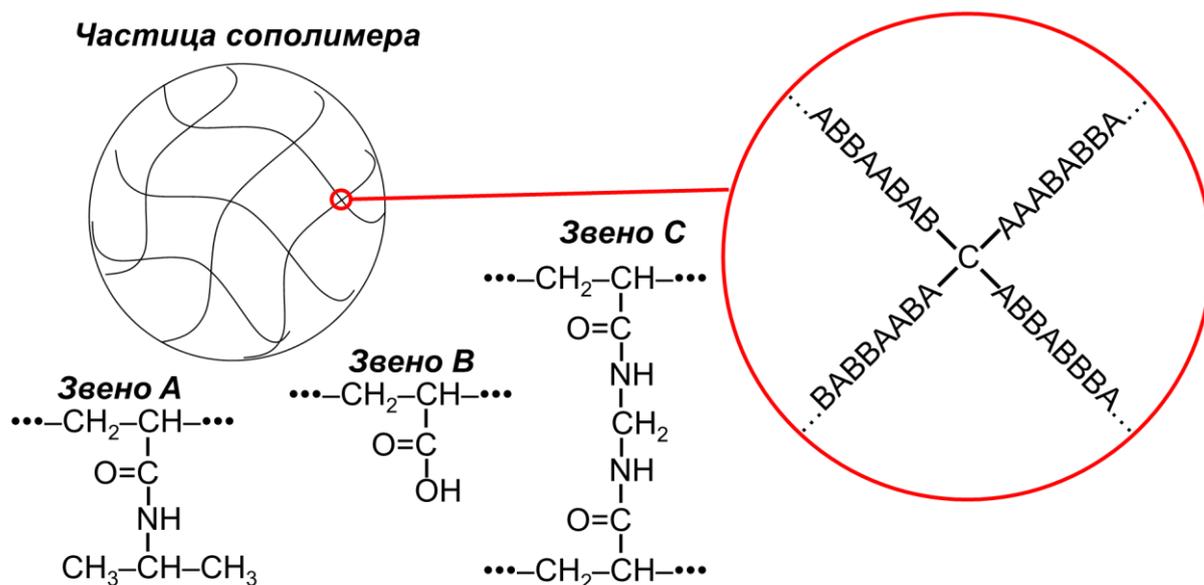


Рисунок 20. Структура микроразмерного сополимера ПАК#

Для характеристики полученного сополимера были изучены его свойства: определено содержание ионогенных карбоксильных групп методом потенциометрического титрования; методом статического светорассеяния определена средневесовая молекулярная масса и радиус инерции; измерены

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [198] Pyasov L. O., Ogawa K., Panova I. G., Yaroslavov A. A., Adachi Y. / Initial-Stage Dynamics of Flocculation of Cationic Colloidal Particles Induced by Negatively Charged Polyelectrolytes, Polyelectrolyte Complexes, and Microgels Studied Using Standardized Colloid Mixing // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 29. P. 8375-8383; [199] Panova I. G., Pyasov L. O., Khaidapova D. D., Bashina A. S., Smagin A. V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. A. / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 610. P. 125635; [200] Панова И. Г., Ильясов Л. О., Хайдапова Д. Д., Ogawa K., Adachi Y., Ярославов А. А. / Полиэлектrolитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 364-371

характеристические размеры частиц сухого сополимера методом СЭМ и частиц набухшего в водной среде сополимера методом динамического светорассеяния.

3.1.1.1. Определение содержания ионогенных групп

Для контролируемого формирования и описания состава ИПЭК# на основе образца ПАК# было определено содержание ионогенных карбоксильных групп в сополимере методом потенциометрического титрования. Результаты потенциометрического титрования 50 мл 0,1 вес.% раствора микрогеля приведены на **рис. 21** в виде зависимости рН системы от количества добавленного титранта (0,1М раствора NaOH).

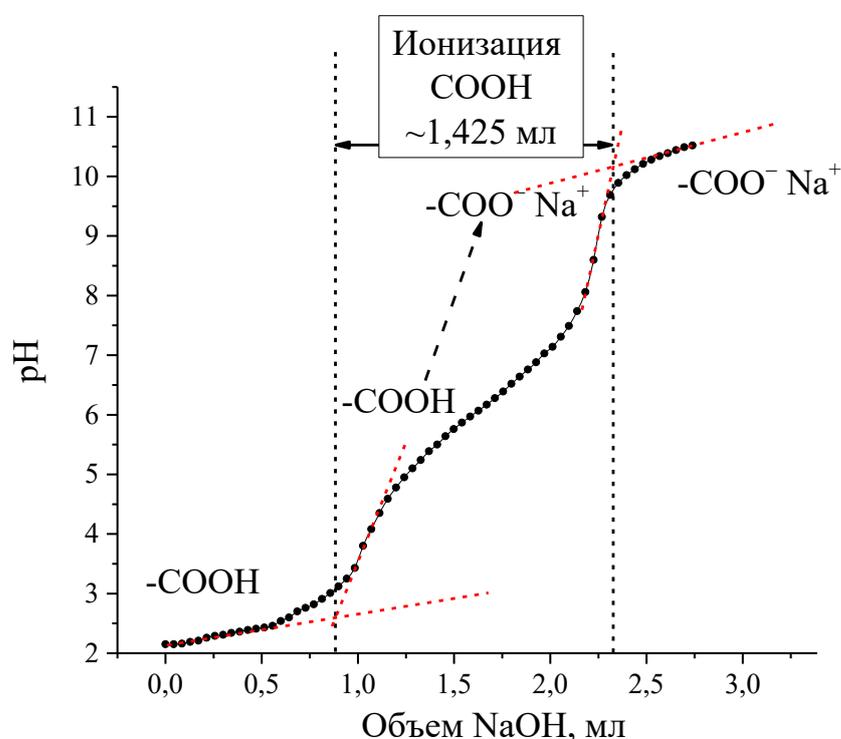


Рисунок 21. Кривая потенциометрического титрования 50 мл 0,1 вес.% раствора микроразмерного сополимера ПАК# с использованием 0,1 М NaOH. Штрихованные линии обозначают положение точек перегиба, соответствующих началу и окончанию титрования.

На кривой отчетливо видны перегибы, которые соответствуют началу (0,888 мл титранта) и окончанию (2,313 мл) титрования функциональных карбоксильных групп. До первой точки перегиба карбоксильные группы находятся полностью в протонированном состоянии, затем начинают частично нейтрализоваться щелочью

и, наконец, достигают полной нейтрализации при прохождении последней точки перегиба. Из полученных данных видно, что для титрования карбоксильных групп, содержащихся в 50 мл 0,1 вес.% раствора сополимера, потребовалось приблизительно 1,425 мл 0,1 М раствора NaOH. Таким образом, количество COOH групп в 0,05 г сополимера равно $1,425 \cdot 10^{-4}$ моль, что соответствует удельному содержанию функциональных групп $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/г [198-200].

Кроме того, на основе кривой потенциометрического титрования была рассчитана кривая зависимости степени ионизации сополимера от значения pH. Для этого было сделано предположение, что до первой точки перегиба степень ионизации составляет 0, т.к. все карбоксильные группы протонированы, затем она увеличивается соответственно доле титранта, добавленного в каждой точке, затем достигает 1 при пересечении второй точки перегиба, т.к. все функциональные группы продиссоциировали. Полученная кривая приведена на **рис. 22**.

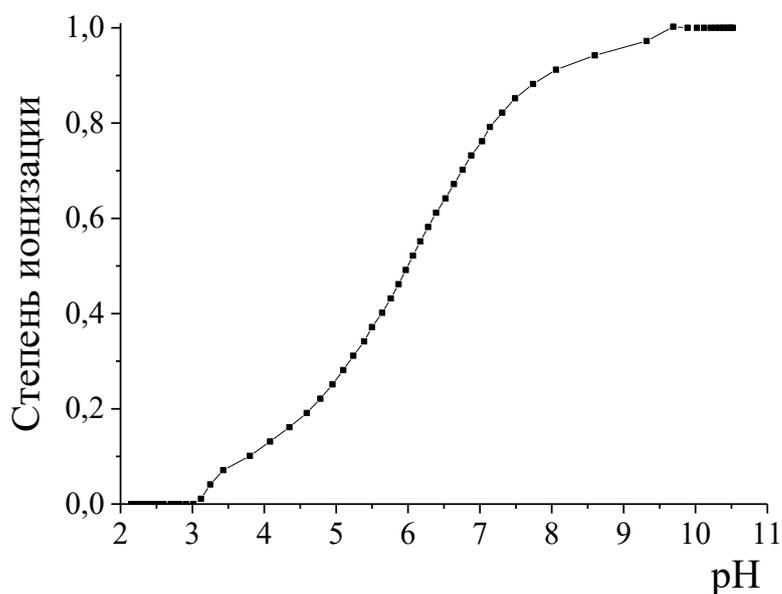


Рисунок 22. Зависимость степени диссоциации микрогранулярного сополимера ПАК# от значения pH растворителя.

3.1.1.2. Определение молекулярной массы

Для характеристики свойств образца ПАК# как полимера было определено значение средневесовой молекулярной массы индивидуальной частицы сополимера. Поскольку частицы микрогеля представляют собой макромолекулы

значительных размеров, был сделан вывод, что лучшим методом для определения молекулярной массы будет статическое светорассеяние с проведением двойной экстраполяции по диаграмме Зимма.

Из результатов статического светорассеяния на растворах ПАК# различной концентрации была построена диаграмма Зимма (рис. 23). Рэлеевское отношение $\frac{Kc}{R_\theta}$ рассчитывалось исходя из значений измеренных интенсивностей светорассеяния растворов полимера при концентрациях от 0,05 г/л до 0,2 г/л в 0,1 М NaCl при различных углах рассеяния (θ), т.е. углах, под которыми по отношению к падающему лучу определялась интенсивность рассеянного света.

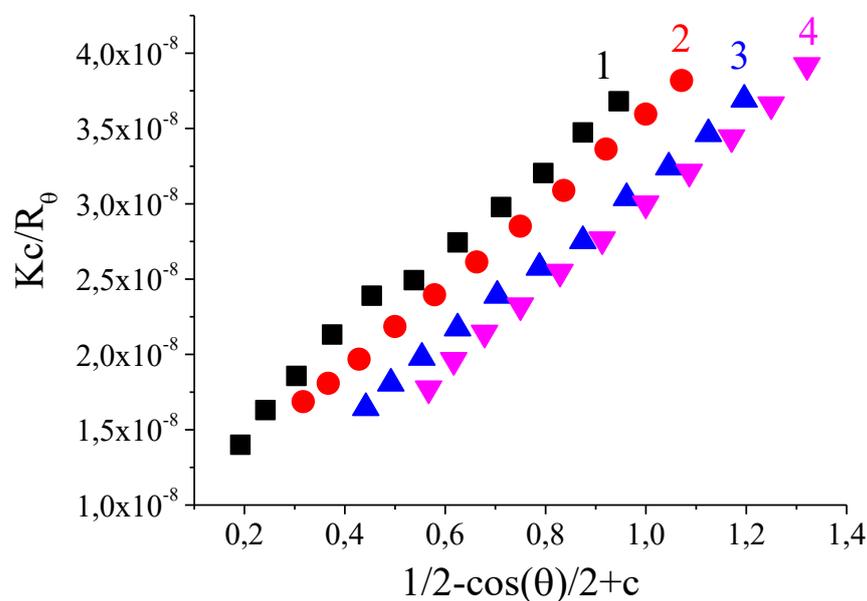


Рисунок 23. Диаграмма Зимма для растворов микроразмерного сополимера ПАК#. Линии разного цвета показывают зависимость Kc/R_θ от угла рассеяния на разных концентрациях (1 - 0.05 г/л, 2 - 0.1 г/л, 3 - 0.15 г/л, 4 - 0.2 г/л). рН = 6. Концентрация NaCl 0,1 М. Используется фосфатный буфер концентрации 0,01 М.

Приведенная диаграмма представляет собой типичную двойную зависимость от угла рассеяния θ и концентрации c , выраженных в виде величины $(1/2-\cos(\theta/2)+c)$. По полученным данным была проведена экстраполяция на нулевой угол, чтобы получить зависимость рэлеевского отношения от концентрации (рис. 24). Уравнение линейной аппроксимации имеет вид: $\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c$. Таким

образом, поскольку точка пересечения с осью ординат имеет значение $1,24 \cdot 10^{-8}$, соответственно, молекулярная масса равна $M_w = \frac{1}{1,24 \cdot 10^{-8}} \text{ г/моль} = 8,1 \cdot 10^7 \text{ г/моль}$ [198-200].

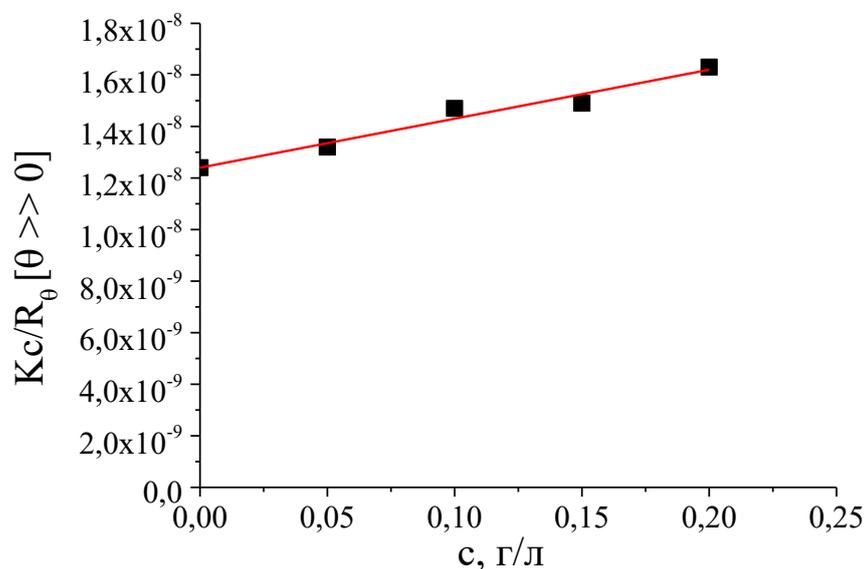


Рисунок 24. Зависимость величины Kc/R_θ от концентрации c . Линейная аппроксимация экспериментальных результатов показана линией. Точка пересечения линии с осью Y соответствует обратному значению молекулярной массы микрогеля. рН = 6. Концентрация NaCl 0,1 М. Используется фосфатный буфер концентрации 0,01 М.

Аналогично путем проведения экстраполяции на нулевую концентрацию был рассчитан радиус инерции сополимера, его значение составило 100 нм.

3.1.1.3. Определение степени набухания

Поскольку для сетчатых полиэлектролитов в применении к агрокультурному сектору самым важным параметром является их степень набухания оценивали эту величину для ПАК# в условиях, в которых впоследствии будет вестись обработка субстратов (фосфатный буфер 10^{-3} М, рН 6,5). При набухании ПАК# формирует микроразмерный гидрогель (микрогель, далее – АМГ#). Оценка велась с использованием формулы (11), для чего было необходимо определить средние размеры частиц АМГ# в сухом состоянии и после набухания в буферном растворе.

Для определения среднего размера частиц сополимера АМГ# в сухом состоянии была проведена статистическая обработка микрофотографий СЭМ (пример типичной микрофотографии приведен на **рис. 25**)

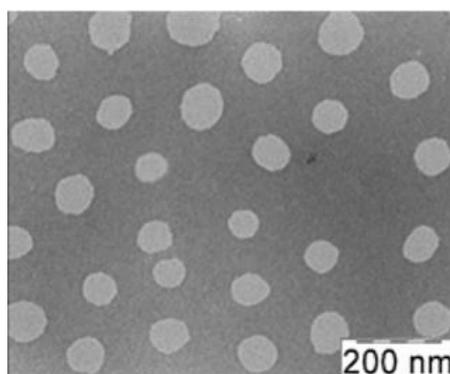


Рисунок 25. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, сухого микроразмерного сополимера АМГ#.

Таким образом, считая, что частицы сополимера обладают сферической формой, на основе выборки из 100 изображений единичных частиц было получено, что средний радиус частиц составляет 35 ± 4 нм.

Из результатов динамического светорассеяния на 0,01 вес.% раствора АМГ# при рН 6,5 получена кривая распределения частиц набухшего микрогеля по величине гидродинамического радиуса (**рис. 26**). Стоит отметить, что кривая представляет собой один узкий пик с максимумом на приблизительно 215 нм, что свидетельствует об узком распределении частиц образца по размеру.

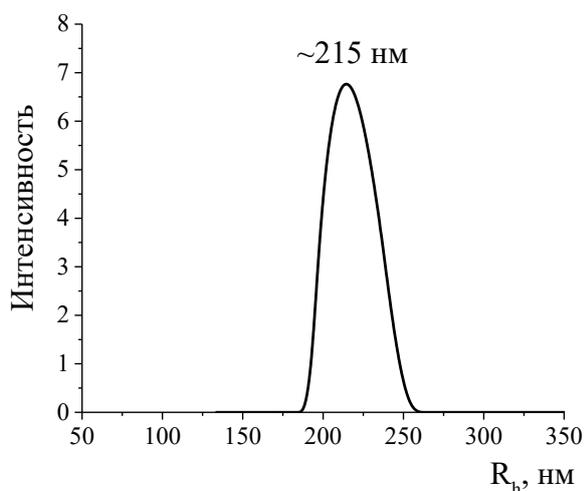


Рисунок 26. Распределение по размерам АМГ# в набухшем состоянии (0,01 вес.% раствор, рН 6,5, 10^{-3} М фосфатный буфер).

На основе двух описанных в данном разделе исследований была проведена оценка размеров частиц сополимера АМГ# в сухом и набухшем состоянии. Из этого по формуле (11) рассчитано, что степень набухания сополимера в 10^{-3} М фосфатном буфере при рН 6,5 составляет $\alpha \approx \frac{R_{н.г.}^3}{R_{с.г.}^3} = \frac{215^3}{35^3} \approx 232$ [198-200].

3.1.2. Образование, характеристика и дисперсионная устойчивость поликомплексов микрогель/полидиаллилдиметиламмоний хлорид⁵

Из проведенного обзора литературы был сделан вывод, что формирование ИПЭК может привести к повышению эффективности полиэлектролитов как связующих почвы. Поэтому в нашей работе были получены и изучены комплексы анионного сополимера АМГ# с поликатионом, полидиаллилдиметиламмоний хлоридом. Для удобства получения и характеристики состава комплексов Z было оценено массовое соотношение полимеров, при котором происходит полная нейтрализация функциональных групп и образуется стехиометрический комплекс, то есть, мольное соотношение COOH и R_4N^+ групп составляет 1:1 (далее – стехиометрическое соотношение).

Из результатов потенциометрического титрования АМГ# известно, что в единице массы сополимера содержится $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль карбоксильных групп. В то же время, молекулярная масса звена ПДАДМАХ составляет $\sim 161,5$ г/моль и содержание заряженных аммонийных групп в нем равно $\frac{1}{161,5} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Таким образом, если принять, что для формирования комплекса берется 1 грамм ПДАДМАХ, то есть, $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль аммонийных групп, то карбоксильных групп

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [198] Pyasov L. O., Ogawa K., Panova I. G., Yaroslavov A. A., Adachi Y. / Initial-Stage Dynamics of Flocculation of Cationic Colloidal Particles Induced by Negatively Charged Polyelectrolytes, Polyelectrolyte Complexes, and Microgels Studied Using Standardized Colloid Mixing // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 29. P. 8375-8383; [199] Panova I. G., Pyasov L. O., Khaidapova D. D., Bashina A. S., Smagin A. V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. A. / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 610. P. 125635; [200] Панова И. Г., Ильясов Л. О., Хайдапова Д. Д., Ogawa K., Adachi Y., Ярославов А. А. / Полиэлектролитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 364-371

необходимо столько же, то есть, можно сделать вывод, что стехиометрическое соотношение достигается для следующего массового отношения компонентов:

$$\frac{6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{2,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}} \approx 2,2 \text{ грамма АМГ\# на 1 грамм ПДАДМАХ [198].}$$

То есть, для получения 1 вес.% раствора стехиометрического комплекса с $Z = \frac{[R_4N^+]}{[COOH]} = 1$ смешивали 1 вес.% растворы АМГ# и ПДАДМАХ (рН 6,5, 10^{-3} М фосфатный буфер) в соотношении 2,2 : 1 соответственно; для получения нестехиометрического комплекса с $Z = 0,1$ – в соотношении 2,2 : 0,1, $Z = 0,2$ – 2,2 : 0,2 и так далее для всех остальных составов.

Закономерности формирования ИПЭК# изучали для 0,01 вес.% дисперсий методами лазерного микроэлектрофореза и динамического светорассеяния.

3.1.2.1. Зависимость поверхностного заряда от состава комплекса

Методом лазерного микроэлектрофореза следили за изменением поверхностного заряда комплекса, то есть, наблюдали результат взаимодействия заряженных функциональных групп полимеров в растворе. Для комплексов в диапазоне от $Z = 0,1$ до $Z = 5$ измеряли величину электрофоретической подвижности (ЭФП), которая является характеристикой величины поверхностного заряда частиц в растворе. Результаты приведены на **рис. 27**.

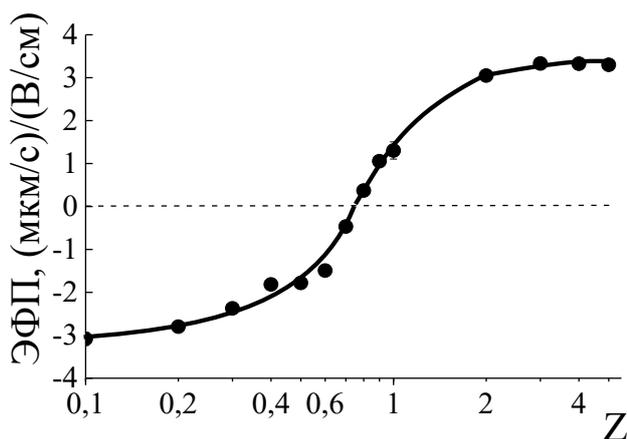


Рисунок 27. Изменение электрофоретической подвижности 0,01 вес.% дисперсии поликомплексов микрогель АМГ#/поликатион ПДАДМАХ в зависимости от соотношения функциональных групп $Z = [R_4N^+]/[COOH]$. рН 6,5, 10^{-3} М фосфатный буфер.

ЭФП раствора микрогеля АМГ# в описанных условиях составила $-3,4$ (мкм/с)/(В/см). Как видно из **рисунка 27**, при добавлении поликатиона и увеличении его содержания в комплексе происходит нейтрализация отрицательных зарядов, что выражается в уменьшении абсолютного значения ЭФП. Нейтрализация заряда микрогелевых частиц (значение ЭФП, равное нулю) было достигнуто при мольном соотношении функциональных групп полимеров $Z \sim 0,76$. Такие изменения в ЭФП однозначно свидетельствуют о формировании интерполиэлектролитного комплекса [198-200].

В то же время, для полной нейтрализации карбоксильных групп полианиона потребовалось меньше поликатиона, чем ожидалось теоретически (ожидается, что электронейтральный комплекс формируется при стехиометрическом соотношении компонентов $Z = 1$). Данное явление может быть связано с тем, что в описанных условиях микрогель АМГ# не достигает полной диссоциации. Как видно из **рис. 22** с изображением зависимости степени ионизации микрогеля от рН, при рН 6,5 степень ионизации составляет $\sim 0,65$. То есть, можно ожидать, что все заряженные группы микрогеля в заданных условиях участвуют в электростатическом взаимодействии с поликатионом. Тот факт, что значение $Z = 0,75$ в точке нейтрализации немного выше степени ионизации микрогеля, можно объяснить кооперативным характером взаимодействия полиэлектролитов противоположного заряда, связанным с выигрышем в энтропии (обсуждается в литературном обзоре), что приводит к возможности формирования дополнительных межполимерных ионных связей.

Затем, после прохождения точки электронейтральности, происходит дальнейшее увеличение ЭФП за счёт формирования уже положительно заряженного ИПЭК# с избыточным содержанием поликатиона, с достижением максимального значения ЭФП $\sim 3,3$ (мкм/с)/(В/см).

3.1.2.2. Зависимость характеристического размера от состава комплекса

Поскольку известно, что формирование ИПЭК# сшитого микрогеля приводит к коллапсу его структуры вследствие формирования гидрофобных фрагментов,

была зарегистрирована зависимость гидродинамического радиуса ИПЭК# от состава комплекса в 0,01 вес.% дисперсии при рН 6,5 в 10^{-3} М фосфатном буфере. Результаты приведены на **рис. 28**.

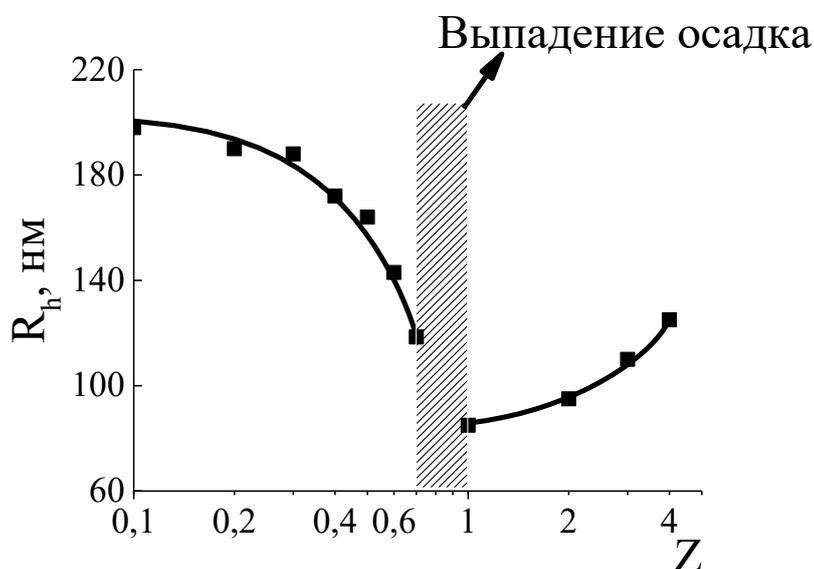


Рисунок 28. Зависимость гидродинамического радиуса поликомплексов микрогель АМГ#/ПДАДМАХ в 0,01 вес.% дисперсии от соотношения функциональных групп $Z = [R_4N^+]/[COOH]$. рН 6,5, 10^{-3} М фосфатный буфер.

Как и ожидалось, при добавлении поликатиона значение R_h упало с 215 нм для микрогеля до 200 нм для ИПЭК# $Z = 0,1$, и затем продолжило снижаться вплоть до $Z = 0,6$ (**рис. 28**), при котором радиус частиц ИПЭК# принимал значение 120 нм. Полный коллапс структуры микрогеля в диапазоне составов $Z = 0,6-1$ (вблизи точки электронейтральности) сопровождался агрегацией всех частиц и выпадением осадка. Минимальное значение R_h для ИПЭК# вблизи точки стехиометрии, которое удалось зарегистрировать, составило 85 нм для состава $Z = 1$. Данная величина впоследствии была принята как оценочное значение гидродинамического радиуса полностью сколлапсированного микрогеля. После пересечения точки электронейтральности гидродинамический радиус начал увеличиваться, что обычно связывается с адсорбцией дополнительных молекул поликатиона на внешней оболочке сколлапсированного ИПЭК или же с агрегацией отдельных частиц в кластеры [198-200].

На основе данных, полученных из результатов динамического светорассеяния, была проведена оценка равновесной степени набухания ИПЭК# микрогеля, по аналогии с процедурой, описанной в разделе 3.1.1.3. Поскольку после пересечения точки электронейтральности радиус частиц комплекса увеличивается только за счет адсорбции поликатиона и агрегации, для ИПЭК#, состав которых превышает значение $Z = 0,8$, в качестве радиуса набухшего геля было принято значение радиуса полностью сколлапсированного ядра микрогеля, то есть, 85 нм. Полученная зависимость степени набухания от состава ИПЭК# приведена на **рис. 29**.

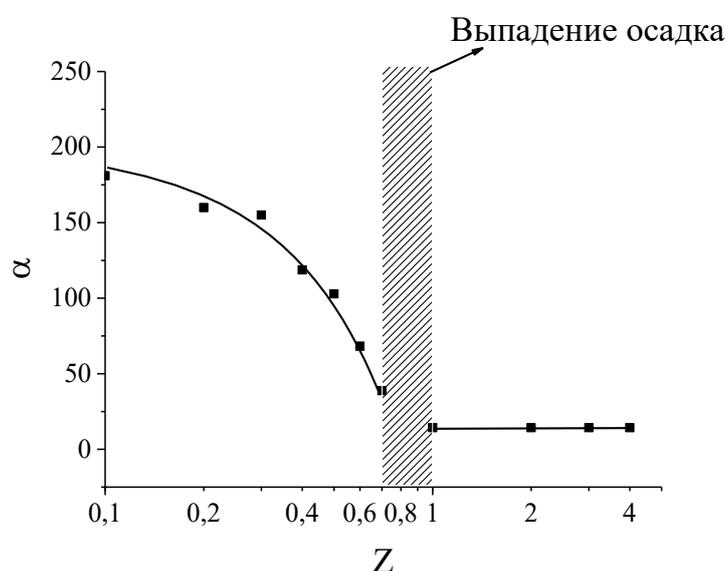


Рисунок 29. Зависимость степени набухания поликомплексов микрогель АМГ#/поликатион ПДАДМАХ в 0,01 вес.% дисперсии от соотношения функциональных групп $Z = [R_4N^+]/[COOH]$. рН 6,5, 10^{-3} М фосфатный буфер.

Таким образом, было показано, что степень набухания падает с 232 для чистого микрогеля до 14 для полностью сколлапсированного ИПЭК#. <были отобраны два состава ИПЭК# АМГ#/ПДАДМАХ – $Z = 0,3$ (анионный, впоследствии ИПЭК#(-)) и $Z = 3$ (катионный, впоследствии ИПЭК#(+)). и $Z = 3$. Данные составы были выбраны, поскольку всё ещё являются водорастворимыми, согласно данным динамического светорассеяния, при этом они обладают существенной долей нейтрализованных гидрофобных фрагментов в своем составе,

что перспективно для использования в качестве связующего. В **табл. 2** приведены основные характеристики для выбранных составов ИПЭК#.

Таблица 2. Основные характеристики микрогеля АМГ# и выбранных для дальнейшего изучения составов поликомплексов.

Полимер	ЭФП, (мкм/с)/(В/см)	Гидродинамический радиус, нм	Степень набухания
Микрогель АМГ#	-3.3 ± 0.1	215 ± 10	232
Поликомплекс ИПЭК#(-)	-2.4 ± 0.05	188 ± 5	155
Поликомплекс ИПЭК#(+)	$+3,0 \pm 0.07$	110 ± 6	14

1 вес.% дисперсии в 10^{-3} М фосфатном буфере с рН 6,5 анионного ($Z = 0,3$) и катионного ($Z = 3$) ИПЭК#, представляли собой мутные взвеси, устойчивые к агрегации в течение длительного времени, вплоть до полугода. На **рис. 30** представлены фотографии дисперсий.

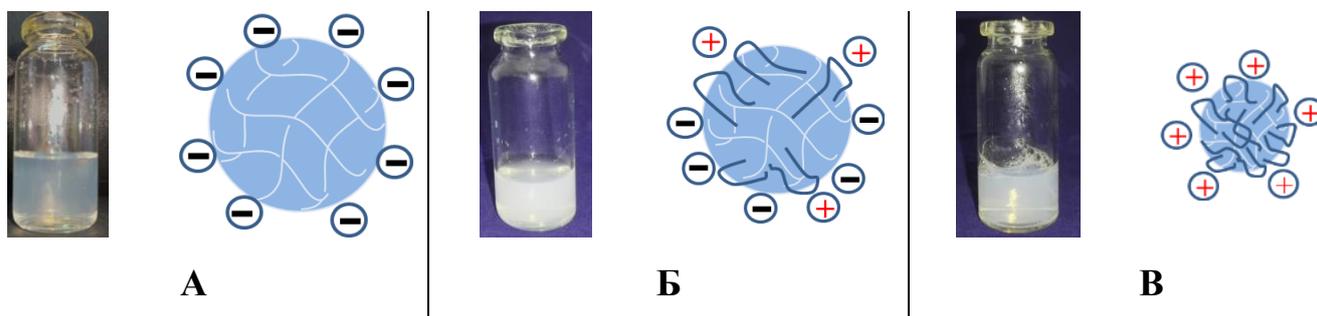


Рисунок 30. Фотографии 1 вес.% дисперсий и схематические изображения структуры: **А)** Исходного микрогеля ($Z = 0$); **Б)** Анионного поликомплекса ($Z = 0,3$); **В)** Катионного поликомплекса ($Z = 3$).

3.1.3. Синтез и характеристика анионных макрогелей⁶

Радикальной графт-сополимеризацией в растворе был получен ряд макроразмерных сополимеров акриламида, акриловой кислоты и крахмала с различной концентрацией сшивателя (далее АГГ#1-6, см. **табл. 1**), измельченные и фракционированные до размера гранул <0,25 мм [201-203]. Содержание агента сшивки (далее Q) составило от 0,04 до 1 вес.%. Схематически структура сополимеров изображена на **рис. 31**.

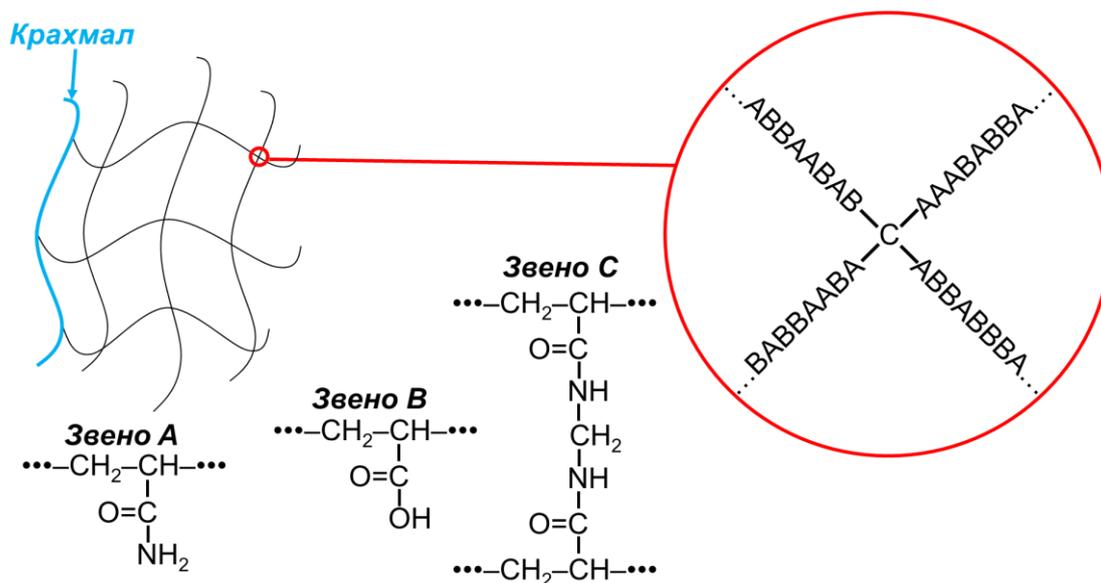


Рисунок 31. Структура макроразмерных сополимеров АГГ#.

Сополимеры были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии для подтверждения состава; потенциометрического титрования для определения содержания ионогенных карбоксильных групп; изучена кинетика набухания гранул сополимеров в водной среде в зависимости от степени сшивки ПЭ#.

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [201] Pyasov L. O., Panova I. G., Kushchev P. O., Belov A. A., Maksimova I. A., Smagin A. V., Yaroslavov A. A. / Sparsely Cross-Linked Hydrogel with Starch Fragments as a Multifunctional Soil Conditioner // Journal of Composites Science. 2022. V. 6. № 11. P. 347-359; [202] Pyasov L. O., Shibaev A. V., Panova I. G., Kushchev P. O., Philippova O. E., Yaroslavov A. A. Relationship between swelling and mechanical properties of cross-linked polymers mixed with sand // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. № 1. P. 80-82; [203] Ильясов Л. О., Панова И. Г., Храбров Н. А., Кушев П. О., Лойко Н. Г., Николаев Ю. А., Ярославов А. А. / Редкошитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противозерозионным действием // Высокомолекулярные соединения Б. 2021. Т. 63. № 6. С. 479-487.

3.1.3.1. Анализ состава сополимера инфракрасной спектроскопией

На **рис. 32** в качестве примера приведен спектр АГГ#1.

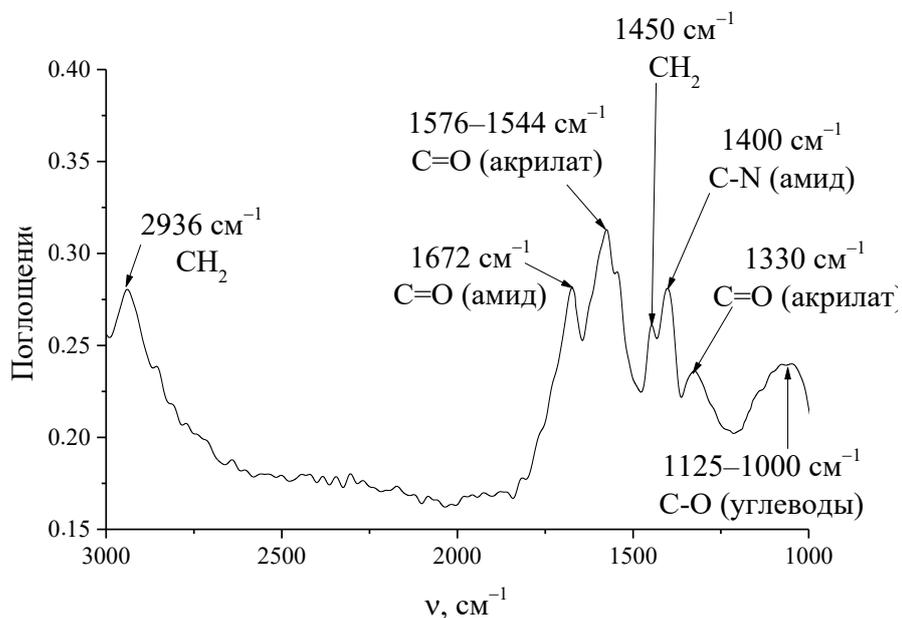


Рисунок 32. ИК-спектр сополимера АГГ#1 (получен при 25°C в режиме отражения с 5 мг образца, спрессованного в таблетку с KBr)

Для АГГ#2-6 были получены идентичные спектры. На ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для двойных связей C=O в солевой форме карбоксильных групп COOH (в данном случае акрилаты, 1576-1544 см⁻¹ и 1330 см⁻¹ на **рис. 32**), а также двойных C=O и одинарных C-N связей в амидных группах (в данном случае акриламид, 1672 см⁻¹ и 1400 см⁻¹ соответственно) [204]. Кроме того, наблюдается широкая сглаженная полоса поглощения в диапазоне 1125-1000 см⁻¹, являющаяся суперпозицией нескольких пиков. Подобные полосы характерны для валентных колебаний одинарных связей C-O в гидроксильных группах углеводов [204]. Полученные данные подтверждают, что в состав сополимеров входят фрагменты крахмала, акриламида и акрилата калия [201].

3.1.3.2. Определение содержания ионогенных групп

Методом потенциометрического титрования было определено содержание ионогенных карбоксильных групп в сополимерах. В результате получены зависимости pH 50 мл 0,1 вес.% взвесей гидрогелей АГГ# от количества добавленного титранта (0,1 М раствора NaOH). На **рис. 33** в качестве примера

приведена экспериментальная зависимость для гидрогеля АГГ#1. Для образцов с другим содержанием сшивателя получены аналогичные результаты.

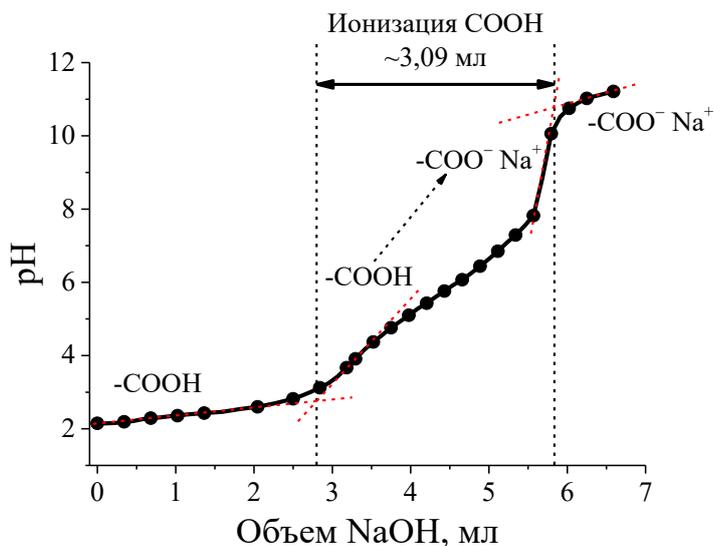


Рисунок 33. Кривая потенциометрического титрования 50 мл 0,1 вес.% взвеси гидрогеля АГГ#1 с использованием 0,1 М NaOH. Штрихованные линии обозначают положение точек перегиба, соответствующих началу и окончанию титрования.

Как видно на **рис. 33**, перегиб, соответствующий началу титрования карбоксильных групп, наблюдается при добавлении 2,8 мл титранта, а перегиб, соответствующей окончанию — при добавлении 5,89 мл. Таким образом, для титрования карбоксильных групп, содержащихся в 50 мл 0,1 вес.% взвеси сополимера, потребовалось 3,09 мл 0,1 М раствора NaOH. Таким образом, количество COOH групп в 0,05 г сополимера равно $3,09 \cdot 10^{-4}$ моль, что соответствует удельному содержанию функциональных групп в АГГ#1 $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Для сополимеров АГГ#2-6 получен аналогичный результат [201-203].

3.1.3.3. Изучение закономерностей набухания

При набухании гранулы сетчатых сополимеров формируют макроразмерные частицы неравномерной формы с размером 3-4 мм. При этом сополимеры АГГ#2-6 образуют упругие гранулы, которые способны поддерживать свою форму и четкие границы (в качестве примера на **рис. 34Б** и **34В** приведены фотографии набухших гранул АГГ#2 и АГГ#6). В то же время, был обнаружен единственный образец, который принципиально отличался по внешнему виду — это АГГ#1.

Данный сополимер не растворим в воде и после набухания в водной среде образовывал отдельные гранулы гидрогеля, однако данные гранулы отличались исключительной механической “слабостью”: они ограниченно растекались по твердой поверхности и не поддерживали свою форму (**рис. 34А**) [202].

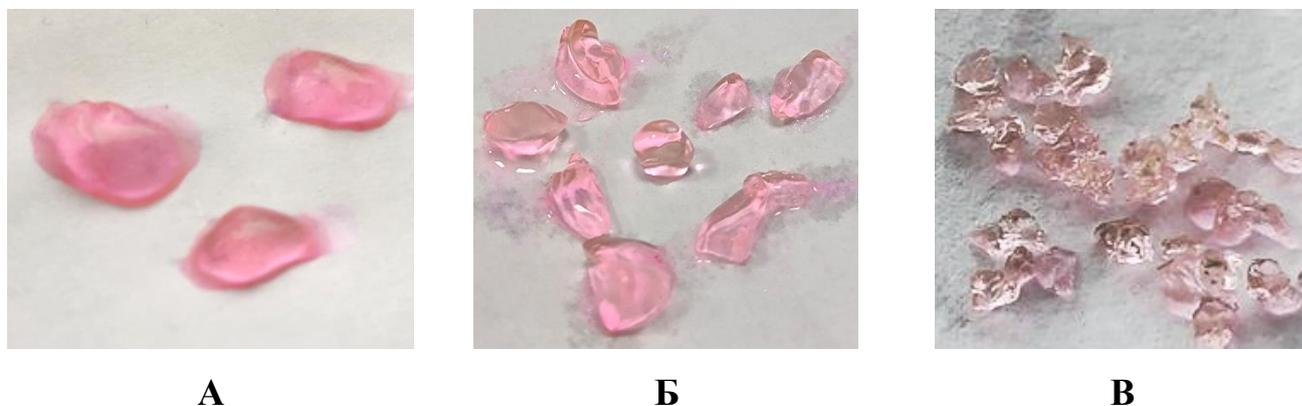


Рисунок 34. Фотографии набухших гранул в 10^{-3} М фосфатном буфере при pH 6,5 макроразмерных сополимеров: **А)** АГГ#1; **Б)** АГГ#2; **В)** АГГ#6. Для лучшей визуализации набухшие гидрогели обработаны разбавленным (10^{-6} М) раствором красителя родамина 6Ж.

Кинетику набухания сополимеров изучали следующим образом. Навеску образцов помещали в 10^{-3} М фосфатный буферный раствор (pH 6,5) и периодически извлекали из раствора для определения текущей степени набухания гравиметрическим методом. Кинетические кривые представлены на **рис. 35**.

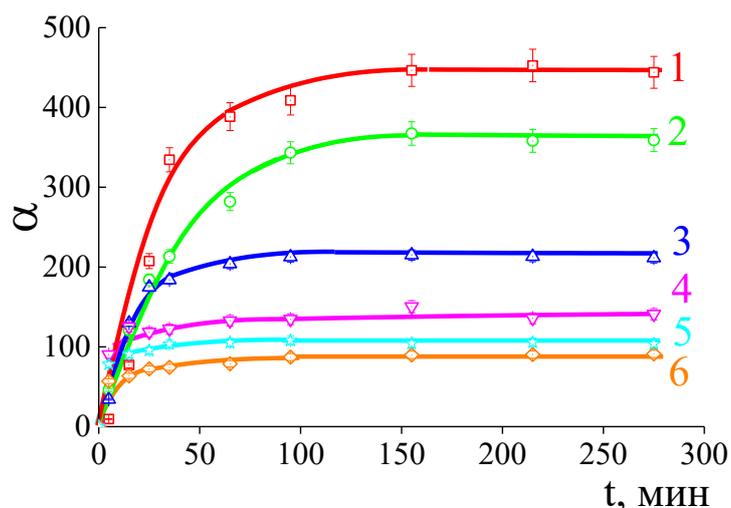


Рисунок 35. Зависимость степени набухания α сополимеров АГГ# от времени t после помещения в 10^{-3} М фосфатный буфер при pH 6,5: 1 – АГГ#1, 2 – АГГ#2, 3 – АГГ#3, 4 – АГГ#4, 5 – АГГ#5, 6 – АГГ#6.

Как видно из кривых 1-6, во всех случаях степень набухания выходит на плато; образцы достигают максимальной равновесной степени набухания в пределах 150 минут (2,5 часов). Наблюдается снижение времени, необходимого для выхода на плато, при увеличении содержания сшивателя. Так, для АГГ#1 и АГГ#2 (кривые 1 и 2) необходимое время составляет ~100-150 минут, для АГГ#3 и АГГ#4 (кривые 3 и 4) – ~40-70 минут, и для АГГ#5 и АГГ#6 (кривые 5 и 6) – ~25-35 минут. Данный факт связывается с тем, что при увеличении плотности сшивки длина полимерной цепи между узлами уменьшается, поэтому для распрямления цепей требуется меньше времени. Значение максимальной степени набухания α_{\max} равномерно уменьшается при увеличении содержания сшивателя в сополимере. Так, из ряда кривых 1-6 видно, что максимальное значение $\alpha_{\max} = 450$ для АГГ#1 с $Q = 0.04\%$ снижается до $\alpha_{\max} = 90$ для АГГ#6 с $Q = 1\%$. Полная зависимость равновесной степени набухания от содержания сшивателя приведена на **рис. 36**.

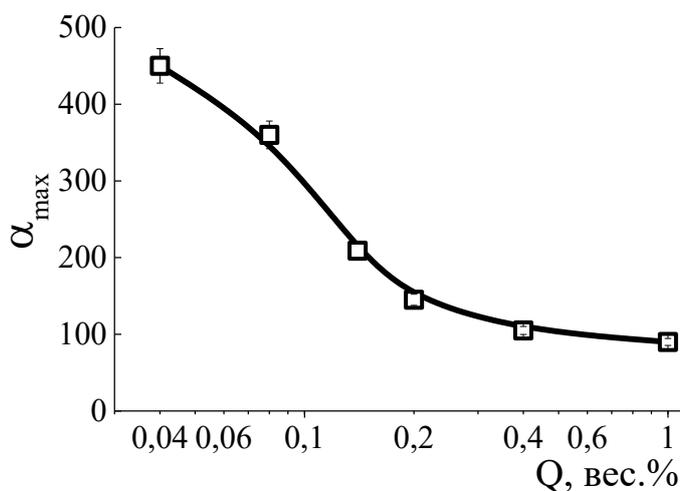


Рисунок 36. Зависимость равновесной степени набухания α_{\max} сополимеров АГГ# в 10^{-3} М фосфатном буфере при pH 6,5 от содержания сшивателя Q.

Данное явление непосредственно связано с увеличением плотности сшивки и уменьшением длины цепи между узлами сшивки при увеличении доли сшивателя и полностью согласуется с экспериментальными и теоретическими результатами по изучению поведения сетчатых полиэлектролитов [40].

3.1.4. Формирование и характеристика свойств поликомплексов макрогель/полидиаллилдиметиламмоний хлорид

Закономерности формирования ИПЭК# изучали на примере самого редкосшитого сополимера АГГ#1 с использованием 0,1 вес.% взвесей геля и 0,1% растворов ПДАДМАХ с помощью лазерного микроэлектрофореза. Для этого готовили серию смешанных композиций с фиксированным содержанием гидрогеля и различным содержанием поликатиона в соотношении $Z = 0,1 - 2,5$. Поскольку макроразмерные сшитые сополимеры нерастворимы в воде и оседают в ней отдельной фазой, то прямая оценка заряда ИПЭК# на их основе путем измерения электрофоретической подвижности невозможна. Однако, в данном случае измерение было проведено косвенно: регистрировалась электрофоретическая подвижность надосадочной жидкости, образующейся после смешения 0,1 вес.% водных взвесей АГГ#1 в и 0,1 вес.% раствора ПДАДМАХ (обе системы в 10^{-3} М фосфатном буфере при рН 6,5). Для этого образующийся ИПЭК# отделяли с помощью центрифугирования на центрифуге Eppendorf Minispin (Eppendorf, Германия) при 2000 об/мин в течение 10 минут. Результаты измерения приведены на **рис. 37** для разных составов ИПЭК#.

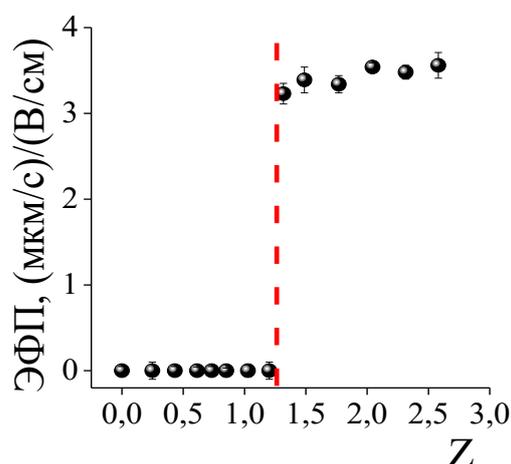


Рисунок 37. Зависимость электрофоретической подвижности ЭФП надосадочной жидкости, полученной после отделения поликомплексов из смеси макрогель АГГ#1/поликатион ПДАДМАХ, от соотношения ионогенных групп Z .

Как видно из **рисунка 37**, вплоть до соотношения компонентов $Z = 1,3$ в надосадочной жидкости не наблюдается присутствия заряженных частиц, так как

ЭФП остается равной нулю. Это означает, что до полученного значения Z поликатион, попадающий в систему, количественно связывается с гидрогелем на основе АГГ#1. При этом, поскольку полученное значение Z немного больше стехиометрического, при котором количество ионогенных групп в обоих полимерах одинаково, был сделан вывод, что небольшое избыточное количество молекул ПДАДМАХ способно адсорбироваться на поверхности полностью нейтрализованного стехиометрического ИПЭК#. Затем, когда молекулы поликатиона ПДАДМАХ больше не способны адсорбироваться, они остаются в надосадочной жидкости, то есть, в ней появляются положительно заряженные частицы, что сразу же отражается на зависимости ЭФП, на которой после значения $Z = 1,3$ появляются точки в положительной области.

3.1.4.1. Набухание комплексов сетчатого сополимера

Стоит отметить, что в данном случае наблюдался коллапс набухших гидрогелей при образовании ИПЭК# и увеличении доли поликатиона в системе, как и в случае с микроразмерным сополимером АМГ#. Однако здесь, в отличие от АМГ#, коллапс можно было наблюдать невооруженным взглядом: при увеличении доли ПДАДМАХ (при увеличении значения Z) осадок образующегося ИПЭК# становился все более мутным, а также занимал все меньший объем, то есть, размер индивидуальных гранул уменьшался, пока не достигал минимума в области стехиометрического состава $Z = 1$ и более. Описанные явления продемонстрированы на **рис. 38**.

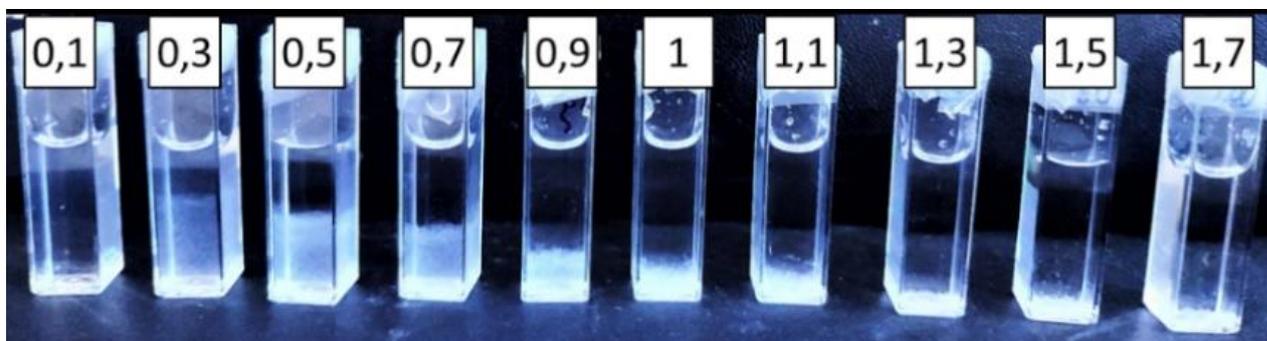


Рисунок 38. Фотографии смешанных композиций макрогеля АГГ#1 и поликатиона ПДАДМАХ при разных соотношениях ионогенных групп: $Z = [R_4N^+]/[COOH]$, указанных сверху.

Для дальнейших экспериментов были выбраны два ИПЭК#, которые визуально были слабо сколлапсированы по сравнению с гидрогелем АГГ#1, а именно, анионные ИПЭК# с составами $Z = 0,1$ (АПЭК#0,1) и $Z = 0,3$ (АПЭК#0,3).

Для отобранных образцов была изучена степень набухания в 10^{-3} М фосфатном буфере при рН 6,5. Результаты представлены на **рис. 39** в сравнении с исходным сополимером.

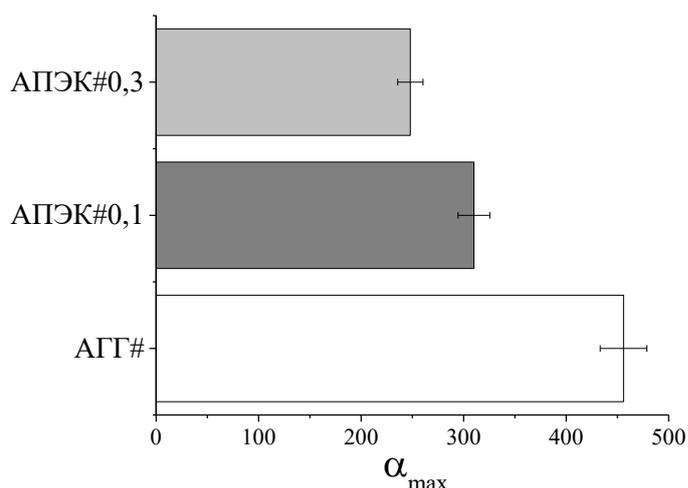


Рисунок 39. Зависимость степени набухания α_{\max} сополимера АГГ# и поликомплекса на его основе и поликатиона, ПДАДМАХ, в 10^{-3} М фосфатном буфере при рН 6,5 от соотношения ионогенных групп полиэлектролитов Z .

Как видно из **рис. 39**, коллапс анионного гидрогеля при формировании комплекса с поликатионом напрямую влияет на его максимальную степень набухания – если для АГГ#1 она составляет $\alpha = 450$, то для ИПЭК# с составами $Z = 0,1$ и $Z = 0,3$ – $\alpha = 310$ и $\alpha = 250$ соответственно.

1 вес.% гидрогели, образующиеся в 10^{-3} М фосфатном буфере с рН 6,5 на основе анионных ИПЭК# на основе АГГ#, представляли собой мутные взвеси, не оседающие в течение длительного времени (вплоть до нескольких месяцев). Для демонстрации приведены фотографии описанных систем на **рис. 40**.

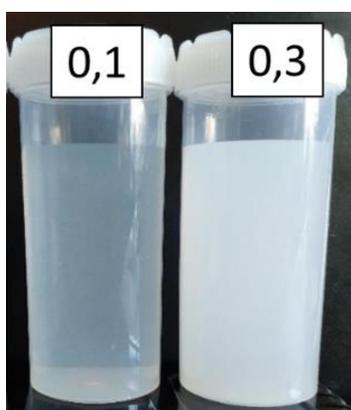
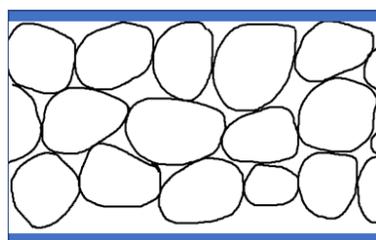


Рисунок 40. Фотографии 1 вес.% гидрогелей на основе поликомплексов макрогеля АГГ#1 и поликатиона ПДАДМАХ с использованием 10^{-3} М фосфатного буфера при рН 6,5. Сверху указаны соотношения ионогенных групп полиэлектролитов Z .

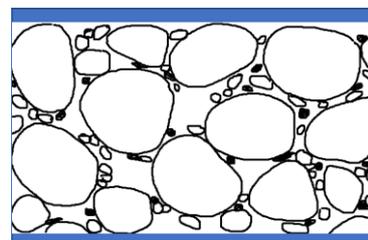
3.2 Композиционные материалы

Следующим этапом нашей работы стало получение и изучение свойств композитов на основе описанных сетчатых ПЭ и двух субстратов-мономинерального кварцевого песка и связно-песчаной почвы. Приведем сравнительную характеристику выбранных субстратов:

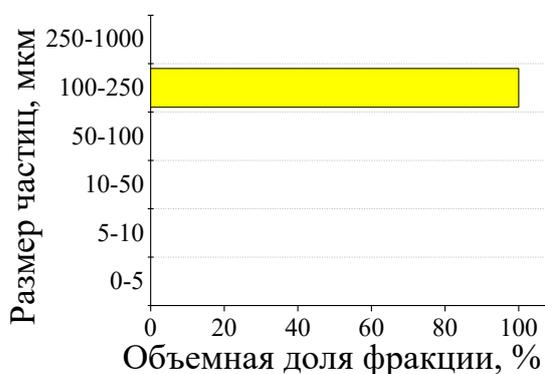
1) Песок – более узкодисперсный субстрат, размер частиц которого варьируется от 100 до 250 мкм (показано на схеме **рис. 41А** и диаграмме **рис. 41В**). Песчаная почва полидисперсна, причем в ней присутствует значительная объемная доля частиц, размер которых меньше 100 мкм, – порядка 17% (**рис. 41Б** и **рис. 41Г**). Площадь удельной гидрофильной поверхности составила $S = 3,3 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S = 28,5 \text{ м}^2/\text{г}$ для песка и почвы соответственно.



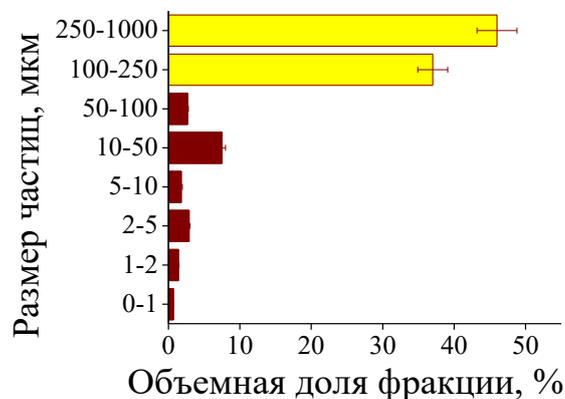
А



Б



В



Г

Рисунок 41. А) Схематическое изображение структуры песка; Б) Схематическое изображение структуры почвы; В) Гранулометрический состав кварцевого песка; Г) Гранулометрический состав почвы;

2) Различия в распределении частиц субстратов по размеру отражаются на распределении пор в межчастичном пространстве по размеру, полученного методом равновесного центрифугирования (**рис. 42**). В песке основная доля пор лежит в диапазоне радиусов от 3 до 100 мкм с максимумом на ~20 мкм. И, хотя в

почве максимум лежит приблизительно на том же положении, в ней радиус пор может меняться от 50 нм до 0,5 мм (при этом наблюдается значительный перевес в сторону пор с радиусом меньше 5 мкм).

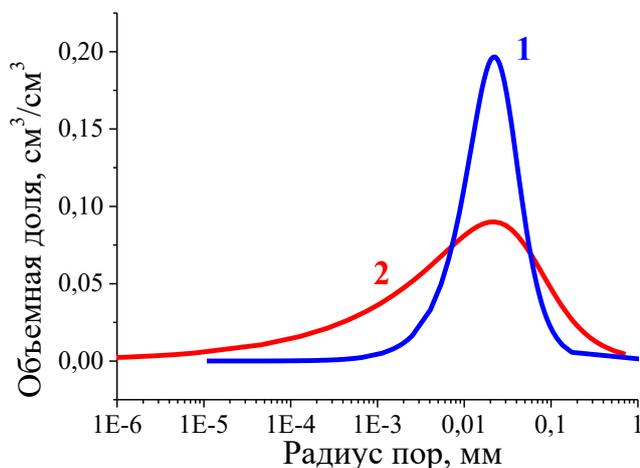


Рисунок 42. Кривые распределения пор в субстратах по размерам: 1 – песчаный, 2 – почвенный.

3) В песчаном субстрате отсутствуют частицы органического происхождения, в то время как в почве есть 1 вес.% органических частиц.

Общей характеристикой описанных субстратов является их исключительно низкая способность к влагоудерживанию (то есть, они не способны накапливать значительные количества воды в своем объеме), а также крайне низкая степень связности (то есть, между дисперсными частицами в субстратах нет взаимодействий достаточной силы, чтобы сформировать прочные агрегаты). Поэтому данные субстраты приближены по свойствам к почвам с высокой степенью деградации. Это, в свою очередь, делает их идеальными кандидатами для проверки эффективности полимерных мелиорантов в качестве связующего и одновременно водоудерживающего агента.

3.2.1. Получение и физико-химические свойства композитов микрогель-субстрат⁷

Обработку поверхности субстратов с целью получения защитных композиционных покрытий проводили по ранее предложенному в литературе протоколу [134]: путем разбрызгивания 1 вес.% растворов (или дисперсий) полиэлектролитов при норме расхода 2 л на 1 м² поверхности. Были использованы следующие ПЭ: микрогазельный АМГ#, а также, в качестве сравнения, образцы линейной полиакриловой кислоты (ПАК) с возрастающей молекулярной массой: $M_w = 2,1, 100, 250, 450, 1000, 4000$ кДа. Во всех случаях нанесение полимеров и последующая сушка приводили к образованию сплошных покрытий: композиционных полимер-минеральных и полимер-(органоминеральных) корок (ППК), толщиной порядка 1,5-4 мм.

В качестве примера на **рис. 43** продемонстрированы фотографии ППК на основе АМГ# с песком (**рис. 43А**) и АМГ# с почвой (**рис. 43Б**) [199, 200].



Рисунок 43. Фотографии композитных корок на основе микрогеля АМГ# и песка (**А**), а также микрогеля АМГ# и почвы (**Б**).

⁷ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [199] Panova I. G., Pyasov L. O., Khaidapova D. D., Bashina A. S., Smagin A. V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. A. / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 610. P. 125635; [200] Панова И. Г., Ильясов Л. О., Хайдапова Д. Д., Ogawa K., Adachi Y., Ярославов А. А. / Полиэлектролитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 364-371; [205] Smagin A., Panova I., Pyasov L., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. / Water retention in sandy substrates modified by cross-linked polymeric microgels and their complexes with a linear cationic polymer // *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. V. 138. № 31. P. 138:e50754.

Далее были изучены прочностные характеристики полученных защитных композитных корок, а именно их механическая прочность, количественно отражающая стабильность к эрозионным процессам [190, 191], и непосредственно устойчивость к воздействию водной или воздушной эрозии.

3.2.1.1. Изучение прочности композитов микрогель-песок

С использованием конического пластометра Ребиндера были оценены значения пенетрационной прочности сформировавшихся композитных корок на основе ПАК различной молекулярной массы и сетчатого сополимера АМГ#. Данным методом определяют максимальную нагрузку в кг, которую способен выдержать образец почвенного агрегата до разрушения (появления трещины) на единицу площади погруженного в образец металлического конуса в см^2 . Полученные результаты представлены в виде гистограммы на **рис. 44**.

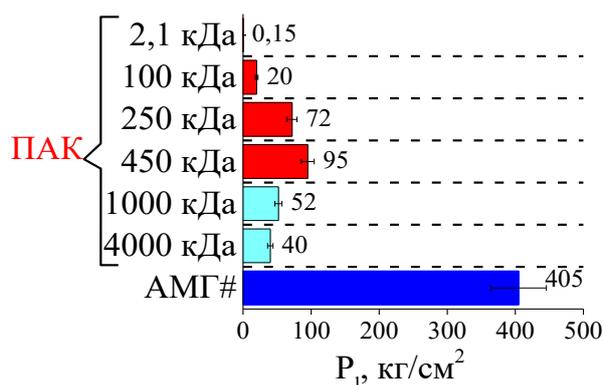


Рисунок 44. Значения пенетрационной прочности P_1 композиционных корок “полимер-песок”, полученных на основе 1 вес.% растворов микрогеля АМГ# и образцов линейной полиакриловой кислоты различной молекулярной массы.

На **рис. 44** выделяется две особенности:

1) прочность композиционных покрытий последовательно возрастает при увеличении молекулярной массы линейного полианиона от 2,1 до 450 кДа (повышение от 0,13 до 94 $\text{кг}/\text{см}^2$). Однако затем следует понижение прочности почти в два раза для композитов на основе ПАК с молекулярной массой 1000 кДа и 4000 кДа (до 52,1 и 40,1 $\text{кг}/\text{см}^2$). По полученным данным можно утверждать, что зависимость прочности от молекулярной массы полимера имеет экстремальный характер с максимумом на 450 кДа.

2) при переходе от линейной ПАК к сетчатому микроразмерному сополимеру АМГ# наблюдается взрывной рост прочности почти на порядок – до 405 кг/см² [199, 200].

Можно предположить, что снижение прочности ППК при переходе от ПАК с $M_w = 450$ кДа к ПАК с $M_w = 1000$ кДа и 4500 кДа связано с тем, что 1 вес.% растворы высокомолекулярных ПЭ в условиях низкой ионной силы являются слишком вязкими. Вязкость 1 вес.% растворов в буфере данных образцов существенно превышает вязкость всех прочих, на два и более порядков (как показано на **рис. 45**).

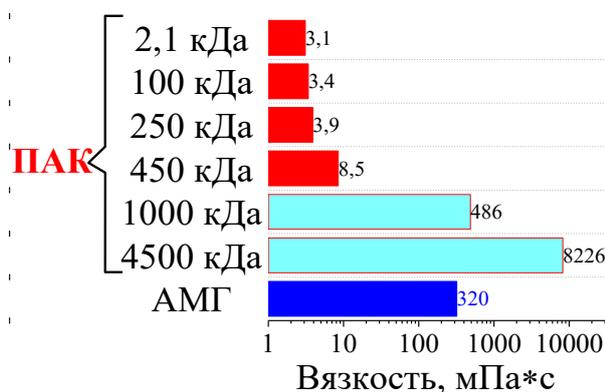


Рисунок 45. Вязкость 1 вес.% растворов полиэлектролитов в 10^{-3} М фосфатном буфере при pH 6,5.

Растворы столь высокой вязкости оказались не способны эффективно проникнуть в субстрат при обработке путем разбрызгивания по поверхности. Вследствие этого образуются тонкие композиты неоднородной структуры, которые демонстрируют низкие значения прочности по сравнению с прочими. Показано, что толщина покрытий, определенная с помощью цифрового толщиномера, составляла ~1 мм для ПАК с $M_w \leq 100$ кДа, увеличилась до ~2 мм для ПАК с M_w 250 и 450 кДа, затем вновь уменьшилась до ~1 мм для ПАК с $M_w \geq 1000$ кДа. Но вязкость раствора АМГ# (315 мПа·с) была сопоставимой с вязкостью ПАК с $M_w = 1000$ кДа (480 мПа·с), что, однако, не оказало влияния на проницаемость частиц микрогеля в субстрат, ведь на основе АМГ# сформировалась очень прочная ППК с толщиной ~4 мм.

Для объяснения полученного эффекта была проведена оценка «кажущейся» концентрации кроссовера линейных полианионов, c^* , (то есть перехода из

разбавленного в полуразбавленный концентрационный режим). Для этого были зарегистрированы зависимости вязкости растворов полимеров от их концентрации в логарифмическом виде. По точке перегиба на графиках таких зависимостей возможно определить концентрацию кроссовера полимера [206]. Несмотря на то, что для корректного определения концентрации кроссовера полиэлектролитов необходимо высокое значение ионной силы растворителя для полного экранирования зарядов полимера [206], в данной ситуации стояла задача определить концентрации кроссовера именно в заданных заранее условиях, а именно в 10^{-3} М фосфатном буфере при рН 6,5. Поэтому данный метод использовался исключительно для приблизительной оценки значения концентрации кроссовера, которое позволило бы сделать вывод о поведении полимеров в прикладных условиях. Результаты измерений для ПАК с различной молекулярной массой приведены на **рис. 46**.

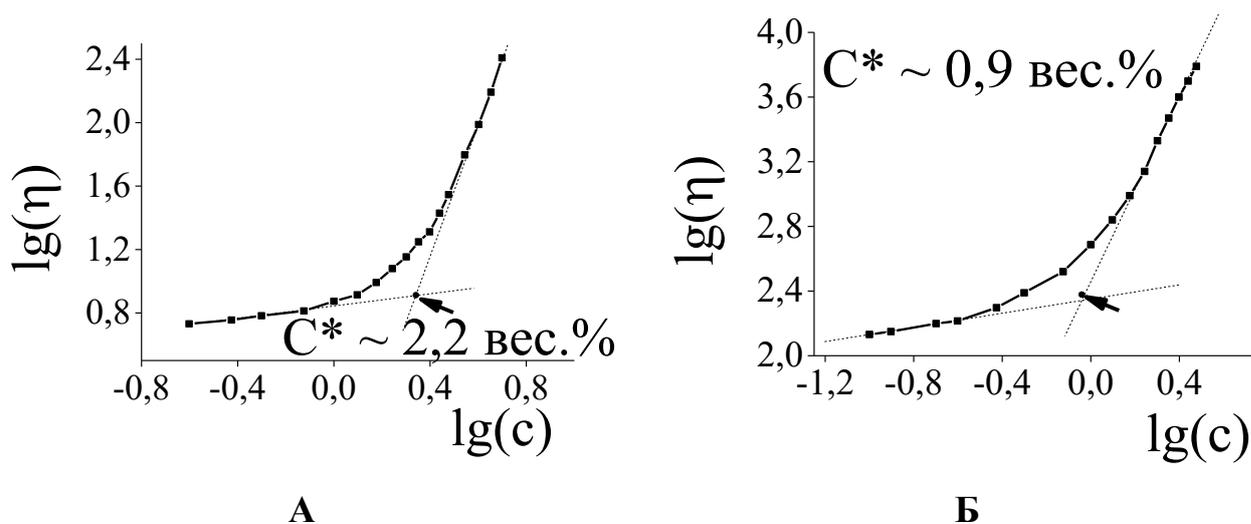


Рисунок 46. Зависимость логарифма вязкости растворов полиакриловой кислоты с $M_w = 450$ кДа (А) и 1000 кДа (Б) от логарифма концентрации в 10^{-3} М фосфатном буфере при рН 6,5.

Как видно из **рис. 46**, на графиках зависимости логарифма вязкости от логарифма концентрации наблюдается точка перегиба между двумя линейными участками с различным углом наклона. Путем экстраполяции линейных участков и определения точки их пересечения была рассчитана концентрации кроссовера. Полученное значение концентрации кроссовера для ПАК с молекулярной массой

450 кДа составляет 2,2 вес.%, а для 1000 кДа – 0,9 вес.%. То есть, можно предположить, что 1 вес.% раствор ПАК 450 кДа находится в области разбавленных растворов в используемом буфере, отдельные молекулы не взаимодействуют и не образуются единой сетки зацеплений полимерных цепей, которая характерна после превышения концентрации кроссовера [206]. То же самое можно утверждать и для ПАК с более низкими значениями молекулярной массы, т.к. при уменьшении молекулярной массы полимера его концентрация кроссовера уменьшается. В то же время, концентрация кроссовера ПАК с ММ=1000 кДа равная 0,9 вес.% незначительно ниже используемой концентрации 1 вес.%, то есть, данный образец либо находится на границе разбавленного и полуразбавленного раствора, либо уже пересек черту кроссовера. Значит, для данного образца уже возможно образование сетки зацеплений полимерных цепей [207], что затрудняет проникновение полученного раствора в межчастичное пространство песка и препятствует формированию однородного композита полимер-субстрат. Так как концентрация кроссовера увеличивается с увеличением молекулярной массы, для ПАК 4000 кДа можно утверждать то же самое.

Для дополнительной верификации полученных результатов была изучена прочность полимер-песчаных корок, образованных при обработке песка 0,5 вес.% растворами ПАК трех молекулярных масс – 250, 450 и 1000 кДа. На этот раз использовали буфер с рН 6,5 с более высокой ионной силой (концентрация 0,01 М на порядок выше). Понижение концентрации и повышение ионной силы, экранирующей заряды полимера, были введены для подавления набухания полиэлектролитных клубков в водной среде. Это позволило бы избежать получения полуразбавленных растворов для ПАК 1000 кДа. Результаты приведены на **рис. 47**.

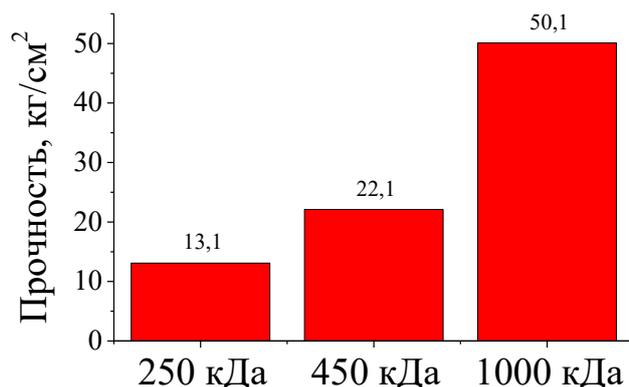


Рисунок 47. Значения прочности композиционных корок полимер-песок, полученных на основе 0,5 вес.% растворов полиакриловой кислоты различной молекулярной массы в 0,01 М фосфатном буфере при рН 6,5.

Видно, что прочность полимер-песчаных корок равномерно увеличивается при повышении молекулярной массы ПЭ. Данная закономерность, вероятно, связана с тем, что эффективность адсорбции полимеров с высокой молекулярной массой заметно выше, чем с низкой [185-187]. Тем не менее, если использовать традиционный метод обработки почв, а именно, обрабатывать их поверхность 1 вес.% растворами полиэлектролитов в слабосолевом буфере, то при превышении определенной молекулярной массы растворы становятся полуразбавленными, образуется сетка зацеплений, что препятствует проникновению ПЭ в объем субстрата, его адсорбции и формированию межчастичных полимерных прослоек.

Теперь вернемся к сравнению прочности композитных корок на основе ПАК и сетчатого микроразмерного АМГ#. Как уже указано ранее, прочность ППК на основе АМГ# возросла более чем в 4 раза по сравнению с самой прочной ППК на основе линейной ПАК (405 кг/см² по сравнению с 94 кг/см²). При этом, если сравнить вязкости 1 вес.% растворов в слабосолевом буфере для АМГ# и для ПАК 1000 кДа, заметно, что они близки – примерно 320 мПа•с для АМГ# и 486 мПа•с для ПАК. Тем не менее, сравнительно высокое значение вязкости раствора АМГ# не мешает ему формировать прочный композит с песком. В литературе можно найти данные о том, что растворы микрогелей характеризуются значениями c^* в несколько раз превышающими концентрацию кроссовера сопоставимых им по

молекулярной массе линейных полиэлектролитов вследствие более компактной структуры [207]. То есть, можно предположить, что использованный 1 вес.% раствор микрогеля в отличие от 1 вес.% раствора ПАК с $M_w = 1000$ кДа соответствовал разбавленному концентрационному режиму. Таким образом, повышение прочности ППК на основе микрогеля можно связать с высокой молекулярной массой полимера ($M_w = 81000$ кДа), превышающей массу линейных аналогов на несколько порядков, и, одновременно, с резким увеличением объема макромолекул. Сочетание таких факторов с отсутствием межмолекулярных переплетений позволяет объемным микрогелевым частицам проникать в пустоты между частицами песка и почвы и «склеивать» их в единый кластер, формируя очень прочное композиционное покрытие.

Схематически описанные здесь выводы представлены на **рис. 48**.

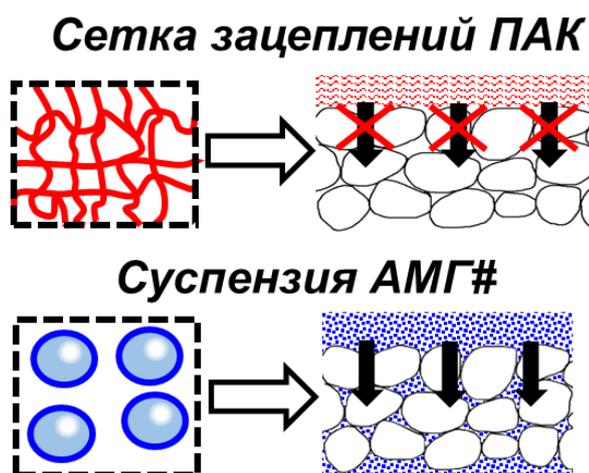


Рисунок 48. Схема распределения полуразбавленного раствора линейной полиакриловой кислоты (верхний ряд) и разбавленной суспензии микрогеля АМГ# (нижний ряд) по песчаному субстрату.

3.2.1.2. Изучение прочности композитов микрогель-почва

Далее, сравним композиты, полученные на основе песка, с композитами на основе почвенного субстрата. В данном случае использовали линейную ПАК одной молекулярной массы, 250 кДа, и микроразмерный сополимер АМГ#. Как и с песком, снова были получены защитные корки на поверхности субстрата, для которых была зарегистрирована прочность с использованием конического пластометра Ребиндера (результаты приведены на **рис. 49Б**). Для сравнения

приведены полученные ранее значения прочности на основе песчаного субстрата на **рис. 49А**.

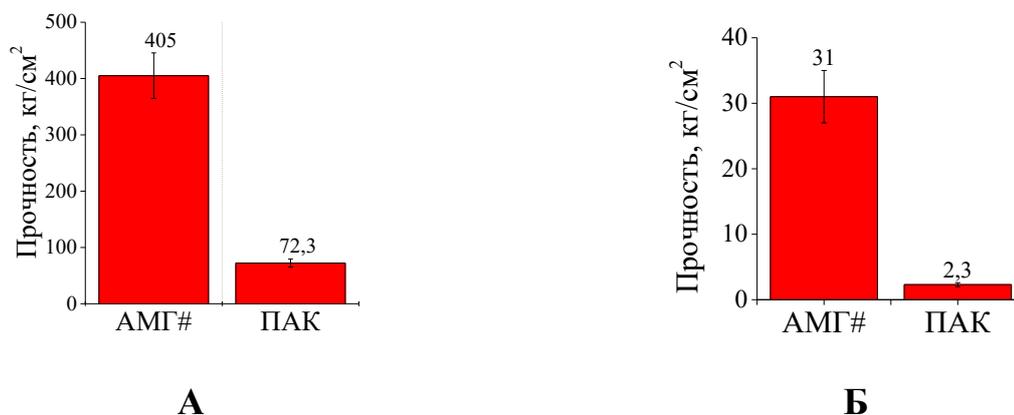


Рисунок 49. Значения прочности композиционных корок, полученных на основе 1 вес.% растворов АМГ# или полиакриловой кислоты 250 кДа и А) песчаного субстрата, Б) почвенного субстрата. 10⁻³ М фосфатный буфер, рН 6,5.

При рассмотрении **рис. 49** заметно, что в почвенном субстрате, как и в песчаном, наблюдается аналогичная закономерность: при переходе от линейной ПАК к сшитому АМГ# происходит резкий рост прочности композита [199, 200]. В случае почвы прочность возросла даже сильнее – более, чем на порядок. В то же время, абсолютные значения прочности для ППК на основе почвенного субстрата заметно ниже по сравнению с корками на песчаном субстрате: в случае композитов АМГ# прочность упала с 405 до 31 кг/см² [199]. Аналогичный результат наблюдался и для линейной ПАК. Для того, чтобы разобраться с причинами столь резкого падения прочности в почвенных композитах, была изучена микроструктура ППК с помощью СЭМ. Для примера на **рис. 50А,Б** и **50В,Г** представлены микрофотографии для ППК на основе АМГ# и песка и почвы соответственно.

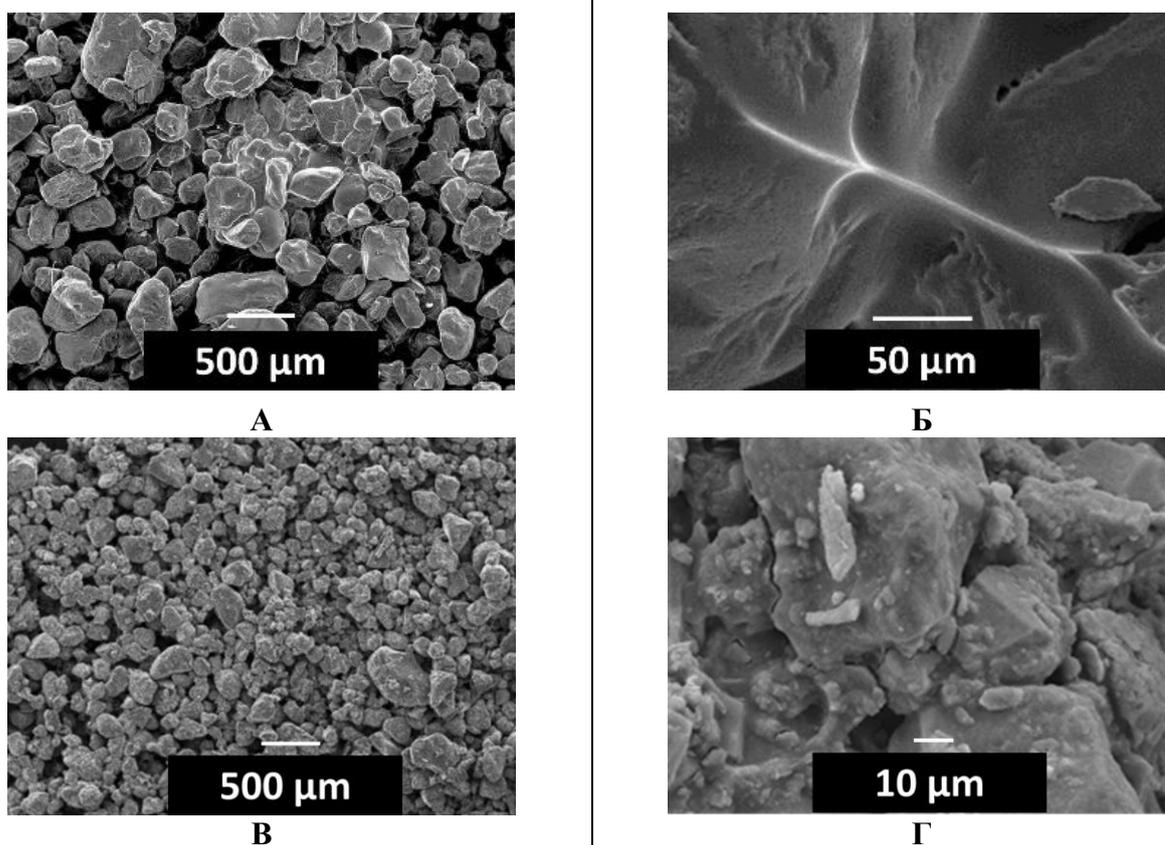


Рисунок 50. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, композитных корок на основе микрогеля АМГ# и песка (А, Б), а также почвы (В, Г).

При рассмотрении полученных микрофотографий можно видеть, что в случае композита АМГ# с песком в местах контакта между частицами песка наблюдаются равномерные, однородные прослойки полимера (рис. 50Б), которые скрепляют песок в единую композитную матрицу.

Как обсуждалось ранее, в почве, в отличие от песка, присутствует порядка 17 об.% частиц, которые меньше 100 мкм по размеру. Понижение прочности ППК на основе почвы можно связать с присутствием в ее составе микро- и наноразмерных частиц. Прежде всего, это существенно увеличивает площадь удельной поверхности частиц субстрата, составившую для почвы ($S = 28,5 \text{ м}^2/\text{г}$) почти в 10 раз больше, чем для песка ($S = 3,3 \text{ м}^2/\text{г}$), и требующую, соответственно, большего количества полимерного связующего. Кроме того, мелкие частицы включаются в полимерную прослойку, объединяющую крупные частицы. Включение столь мелких частиц в склеивающую прослойку полимера приводит к тому, что в ней

появляются дефекты, нарушения однородности структуры, которые могут привести к заметному понижению прочности ППК.

3.2.1.3 Гидрофизические свойства композитов на основе микрогеля

Последним этапом в изучении композитов на основе АМГ# стало исследование его влияния на влагоудерживающие свойства субстратов. Для этого использовали кривые влагоудерживания, который получали с помощью центрифугирования образцов субстрата при разных скоростях, как это описано в экспериментальной части. Данные кривые показывают соответствие между влажностью образца субстрата W и логарифмом приложенного центрифугой давления pF . Полученные кривые влагоудерживания (далее – КВУ) для песка и почвы, смешанных с полиэлектролитами, приведены на **рис. 51**.

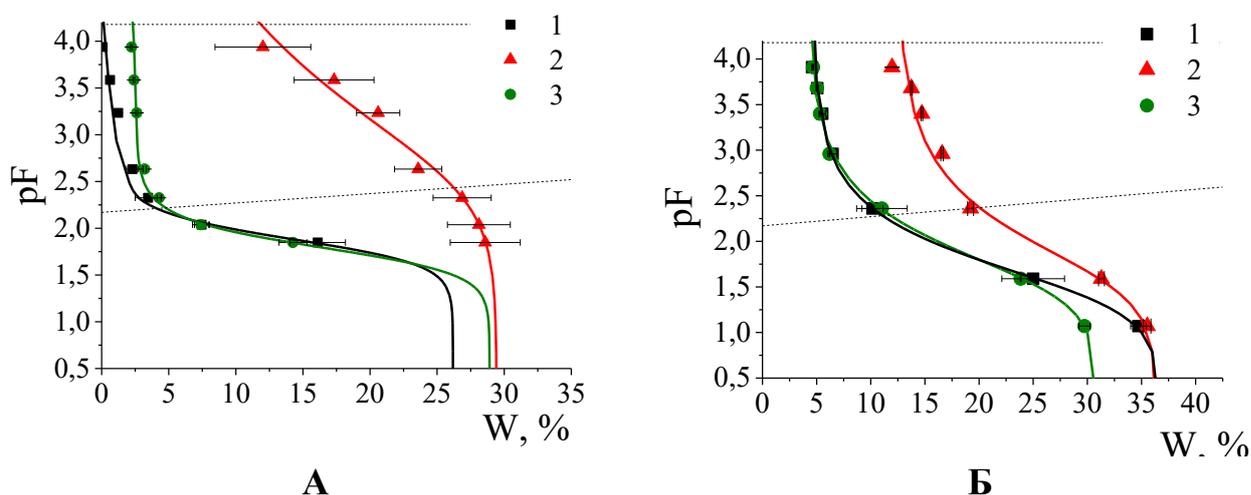


Рисунок 51. Кривые влагоудерживания для песка (А) и почвы (Б): 1) контроль; 2) субстрат с 1 вес.% содержанием микрогеля АМГ#; 3) субстрат 1 вес.% содержанием линейной полиакриловой кислоты, $M_w = 250$ кДа.

Смещение КВУ в правую сторону свидетельствует о том, что влагоудерживание субстрата улучшается, то есть, при одних и тех же значениях внешнего давления субстрат способен удерживать большее количество влаги. Как можно видеть из **рис. 51**, в случае применения линейной ПАК (кривые 3 на **рис. 51А** и **51Б**) КВУ практически не меняется по сравнению с образцами контроля, необработанным песком и почвой (кривые 1) [205]. Таким образом, можно утверждать, что линейный полиэлектролит не улучшает водоудерживающие свойства субстратов. В то же время, КВУ для субстратов, смешанных с сетчатым

АМГ# (кривые 2 на рис. 51А и 51Б), заметно смещаются в сторону больших влажностей. То есть, сетчатая структура микрогеля позволяет дополнительно удерживать воду в субстратах [205]. При этом разница между положением КВУ контрольного образца и субстрата с добавлением АМГ# значительно более выражена в песке, чем в почве.

Рассмотрим теперь влияние АМГ# на конкретные гидрофизические показатели субстратов, а именно, полевую влагоемкость (ПВ), влажность завядания (ВЗ) и диапазон доступной влаги (ДДВ). Первый показатель демонстрирует количество влаги, остающейся в почве после гравитационного стока, второй – остаток влаги, который уже не доступен для потребления растениями из-за разницы в давлениях, создаваемым субстратом и порами растения, и третий – это диапазон влаги, которая доступна для растений, определяющийся разностью между двумя первыми показателями. Для определения указанных параметров на графиках КВУ на рис. 51 проведены секущие Воронина (пересечение нижней секущей с КВУ определяет значение ПВ, верхней – ВЗ) [194]. Так, ПВ для песка с добавлением АМГ# увеличилась до 27% по сравнению с 4% для необработанного контроля, ВЗ – с 0,2% до 11%. Таким образом, ДДВ увеличился с 3% для необработанного песка до 16% для песка с добавлением сетчатого АМГ#. Как можно видеть, сетчатый микроразмерный полиэлектролит почти в 5 раз увеличил количество влаги, которая доступна для потребления растениями в песчаном субстрате [205].

Теперь рассмотрим почвенный субстрат. В данном случае ПВ увеличилась с 11% до 20 после добавления АМГ#, ВЗ – с 5% до 12%. Значит, ДДВ здесь изменился не столь значительно – с 6% для необработанной почвы до 8% с добавлением АМГ#. Это означает, что в почвенном субстрате микроразмерный сополимер оказался не способен столь же эффективно раскрыть свой влагоудерживающий потенциал, как в песчаном [205].

Для объяснения данного феномена необходимо вспомнить тот факт, что почвенный субстрат полидисперсный с наличием значительной доли частиц малого размера до 100 мкм, в отличие от узкодисперсного песчаного. Это же

означает, что в почве присутствует существенная доля межчастичных пор малого размера, как было указано ранее. Для определения характера взаимодействия полиэлектролитов с пористым пространством субстратов была перестроена КВУ, полученные для субстратов без и с добавлением полиэлектролитов, в кривые распределения пор в субстратах по размерам. Полученные результаты представлены на **рис. 52**.

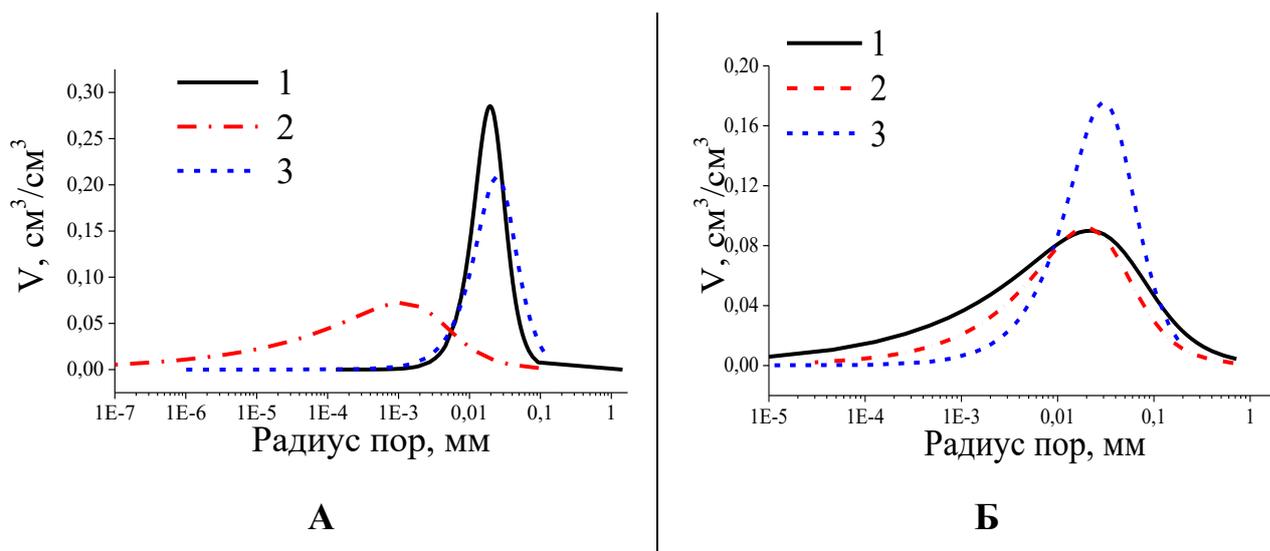


Рисунок 52. Кривые распределения пор по размерам в песчаном (А) и почвенном (Б) субстрате: 1) контроль; 2) с добавлением 1 вес.% микрогеля АМГ#; 3) с добавлением 1 вес.% линейной полиакриловой кислоты 250 кДа.

На **рис. 52** привлекают внимание две вещи. Во-первых, в случае песчаного субстрата добавление АМГ# (**кривая 2 на рис. 52А**) заметно сместило распределение пор по размерам в сторону меньших размеров, что свидетельствует о том, что частицы микрогеля АМГ# со средним размером порядка 200 нм проникают в большие поры песка (**кривая 1 на рис. 52А**), в среднем от 3 до 100 мкм, и свободно набухают в них. Таким образом, одновременно снижается эффективный размер пор субстрата и микрогель способен полностью набухнуть без ограничений, что и приводит к высокой эффективности АМГ# в качестве влагоудерживающего агента в песчаном субстрате. В то же время, линейная ПАК практически не оказывает влияния на размер пор, как и на влагоудерживающие свойства субстрата [205].

Во-вторых, в почвенном субстрате наблюдается другая картина – АМГ#, наряду с линейной ПАК, практически не влияет на средний размер пор (**кривые 1 и 2 на рис. 52Б**). Даже наоборот, полиэлектролиты заметно сужают распределение пор по размерам, что однозначно свидетельствует о полной закупорке пор малого размера. Данный факт свидетельствует о том, что полиэлектролиты, включая микрогель АМГ#, попадая в почвенный субстрат, в первую очередь стремятся проникнуть именно в поры малого размера, что можно объяснить высоким значением капиллярного давления, возникающего в таких пространствах. Согласно данным лазерной дифракции в почве содержится 0,7 об.% частиц с размером меньше микрона, что сопоставимо с содержанием микрогеля в почвенной матрице – 1 об.%, поэтому происходит ингибирование набухания микроразмерных сетчатых полимеров в условиях микроразмерного порового пространства и под воздействием давления со стороны твердых частиц почвы, размеры которых соизмеримы с размерами частиц микрогелей [205].

Таким образом, в песчаном субстрате, в силу размера межчастичных пор, значительно большего характерного радиуса набухшего АМГ#, микрогель АМГ# способен свободно набухать и раскрывать свой потенциал как влагоудерживающего агента, что и приводит к значительному увеличению ДДВ, описанному ранее. В то же время, в почвенном субстрате присутствуют поры, размер которых меньше набухшего АМГ#, поэтому в подобных условиях проявляется эффект ограниченного набухания и сетчатый полиэлектролит лишь незначительно улучшает влагоемкость почвы.

Суммируя данные, полученные для микроразмерного сетчатого сополимера АМГ#, можно сделать следующие выводы:

- 1) АМГ# перспективен в качестве связующего для дисперсных песчаных и почвенных субстратов. Он формирует композиционные покрытия, защищающие почву от эрозии, которые обладают исключительно высокой прочностью и выдерживают штормовые ветра.

2) АМГ# демонстрирует превосходные показатели как влагоудерживающий агент, увеличивая количество доступной для растений влаги в песчаном субстрате в 5 раз.

3) Тем не менее, АМГ# не проявил себя как эффективный влагоудерживатель в почве из-за ограничений его набухания.

3.2.2. Получение и физико-химические свойства композитов макрогель-субстрат⁸

В первую очередь было изучено набухание АГГ# в поровом пространстве субстратов и влияние сополимеров на влагоудерживающие свойства субстратов. Для этого были получены образцы песка и почвы с добавлением 1 вес.% сополимеров в сухом состоянии.

3.2.2.1. Особенности набухания гранулированных сополимеров в дисперсных субстратах

Изучение кинетики набухания сополимеров АГГ# при помещении в песчаный субстрат проводили аналогично тому, как это было сделано ранее в свободном состоянии. Насыщение образцов субстрата влагой осуществляли путем капиллярного насыщения, для этого образец помещали в контейнер с проницаемым для воды дном, который затем погружали в 10^{-3} М фосфатный буфер с pH 6,5 и выдерживали в течение суток. Субстрат с добавлением полимера поглощал максимальное количество воды в равновесных условиях. Степень набухания полимеров определяли гравиметрически. В результате была получена зависимость

⁸ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [201] Pyasov L. O., Panova I. G., Kushchev P. O., Belov A. A., Maksimova I. A., Smagin A. V., Yaroslavov A. A. / Sparsely Cross-Linked Hydrogel with Starch Fragments as a Multifunctional Soil Conditioner // Journal of Composites Science. 2022. V. 6. № 11. P. 347-359; [202] Pyasov L. O., Shibaev A. V., Panova I. G., Kushchev P. O., Philippova O. E., Yaroslavov A. A. Relationship between swelling and mechanical properties of cross-linked polymers mixed with sand // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. № 1. P. 80-82; [203] Ильясов Л. О., Панова И. Г., Храбров Н. А., Кушев П. О., Лойко Н. Г., Николаев Ю. А., Ярославов А. А. / Редкосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противозерозионным действием // Высокомолекулярные соединения Б. 2021. Т. 63. № 6. С. 479-487.

степени набухания АГГ# 1-6 в песчаном субстрате (далее – ограниченная степень набухания, α_{lim}) от времени, приведенная на **рис. 53**.

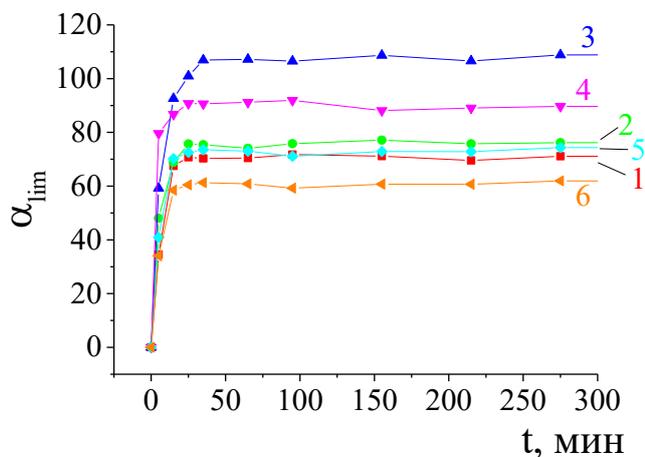


Рисунок 53. Зависимость степени набухания макрогелей АГГ# при помещении в песчаный субстрат α_{lim} от времени t в 10^{-3} М фосфатном буфер при рН 6,5 для образца: 1 – АГГ#1, 2 – АГГ#2, 3 – АГГ#3, 4 – АГГ#4, 5 – АГГ#5, 6 – АГГ#6.

Обнаружено, что сополимеры достигают максимального значения набухания значительно быстрее, чем в случае свободного набухания. Для всех образцов потребовалось менее 35 минут, в то время как при свободном набухании самое большое значение времени выхода на плато составило 150 минут. Кроме того, на этот раз максимальная ограниченная степень набухания α_{lim} АГГ# немонотонно зависела от содержания сшивателя в сополимере, в отличие от равновесной α_{max} . Причем данный эффект проявлялся как в песчаном субстрате, так и в почвенном, как отражено на **рис. 54**.

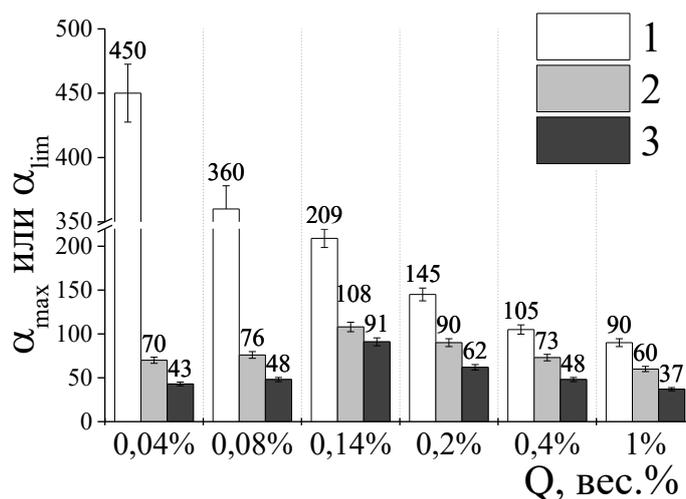


Рисунок 54. Зависимость равновесной степени набухания макрогелей АГГ#1-6 в свободном состоянии, α_{\max} , и ограниченной степени набухания сополимеров, α_{lim} , от содержания сшивающего агента, Q , при набухании до (1) и после смешивания с песком (2) или с почвой (3). Содержание полиэлектролитов составило 1 % от веса субстрата, 10^{-3} М фосфатный буфер с рН 6,5.

Если сравнить полученные значения степени набухания α_{lim} в песчаном субстрате со степенью набухания АГГ# в свободном состоянии α_{\max} , то заметно, что при помещении в субстрат набухание сетчатых полиэлектролитов ухудшается, причем данный эффект особенно ярко проявляется для АГГ#1 и АГГ#2 с низким содержанием сшивателя ($Q = 0,04$ и $0,08$ вес.%) [201-203]. Для данных образцов степень набухания снизилась в 6,4 и 4,7 раз соответственно, в то время как для всех остальных – только в 1,5-2 раза. Таким образом, как и в случае с помещением микроразмерного АМГ# в почвенный субстрат, наблюдается эффект «ограниченного» набухания. Поскольку частицы песка и межчастичные поры на этот раз сопоставимы с размером гранул полимера (частицы и поры песка порядка 100 мкм, и гранулы АГГ# размера <250 мкм), то набухание АГГ# происходит, во-первых, в условиях пространственного ограничения со стороны жестких частиц песка, во-вторых, появляется ограничивающее давление со стороны субстрата, определяемое весом его частиц. Данные эффекты в совокупности приводят к заметному падению степени набухания сетчатых полиэлектролитов при помещении в гранулированный субстрат. Кроме того, набухание в почве привело к

еще большему снижению степени набухания по сравнению с песком (как видно из **рис. 54**, значения α_{lim} снизились на 15-40% для всех сополимеров). Эта закономерность хорошо согласуется с литературными данными и объясняется тем, что уменьшение размеров частиц вмещающей матрицы приводит к уменьшению размера пор, в которых располагаются гели, что и влечет за собой дополнительное ингибирование набухания полимерных сеток [146].

При этом, степень набухания экстремально зависит от содержания сшивающего агента [202]: сначала увеличивается при увеличении Q , достигая максимума при $Q = 0,14$ вес.% (АГГ#3), затем постепенно падает.

В специальных экспериментах с использованием модельной ячейки было изучено давление, которое создают сополимеры АГГ# при набухании в жестко ограниченном пространстве, в зависимости от степени сшивки. Испытание проводили путем регистрации усилия, которое оказывает образец сухого сополимера АГГ# при подаче жидкости (10^{-3} М фосфатного буфера с рН 6,5) на сенсор. Делением полученного значения силы на площадь ячейки было рассчитано значение давления набухания. Экспериментальные результаты и зависимость давления набухания от содержания сшивателя приведены на **рис. 55А** и **55Б**, соответственно.

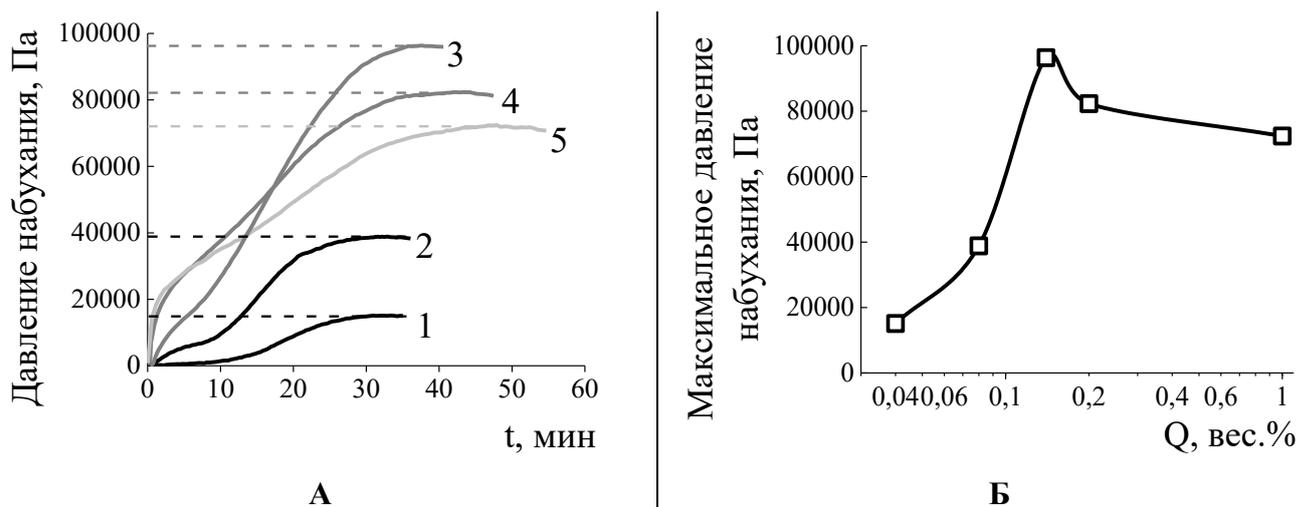


Рисунок 55. А) Зависимость давления набухания сополимеров АГГ#1, 2, 3, 4 и 6 (кривые 1, 2, 3, 4 и 5, соответственно) на стенки ограничивающей ячейки от времени t . Б) Зависимость максимального давления набухания от содержания сшивающего агента, Q

На **рис. 55А** выделяются следующие детали. Во-первых, все кривые зависимости давления набухания от времени возрастающие, выходящие на плато в течение 30-45 минут (что соотносится с полученными ранее данными). Затем, начальная скорость возрастания давления набухания увеличивается при увеличении содержания сшивателя в образце. Данный эффект можно объяснить тем, что упругость сетки увеличивается при большей концентрации сшивков, таким образом, увеличивается и мгновенный физический отклик полиэлектролитной сетки при набухании. И, наконец, если обратить внимание на максимальное значение давления набухания, можно заметить, что оно характеризуется экстремальной зависимостью от содержания сшивателя в сополимерах АГГ# (**рис. 55Б**) и достигает максимума для АГГ#3 при $Q = 0,14$ вес.%.

3.2.2.2. Реологические свойства макрогелей

Для объяснения наблюдаемых зависимостей были изучены механические свойства гидрогелей, которые образуются из сополимеров АГГ# при набухании: модуль накопления G' , характеризующий упругость гидрогеля, и модуль потерь G'' , характеризующий вязкое поведение гидрогеля. Получены зависимости G' и G'' от частоты воздействия сдвига в области упругого отклика образцов (при амплитуде сдвига 0,005). В качестве примера на **рис. 56** приведены результаты для образцов АГГ#1, АГГ#4 и АГГ#6.

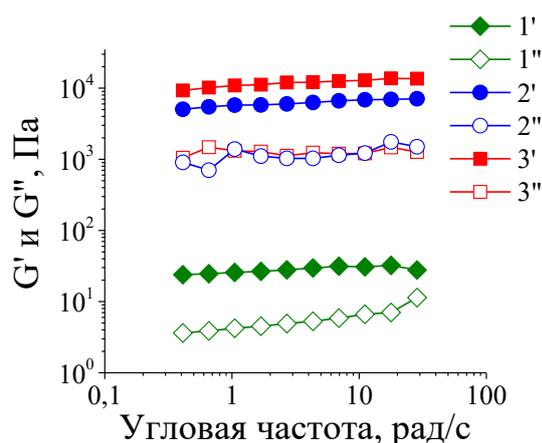


Рисунок 56. Зависимость модуля накопления G' и модуля потерь G'' максимально набухших гидрогелей от частоты воздействия сдвига: макрогели АГГ#1 (1' и 1''), АГГ#4 (2' и 2''), АГГ#6 (3' и 3''). Амплитуда сдвига 0,005.

Как видно из **рис. 57**, значение модуля накопления G' , определяющего упругость гидрогелей, равномерно возрастает при увеличении содержания сшивателя при переходе от АГГ#1 к АГГ#6.

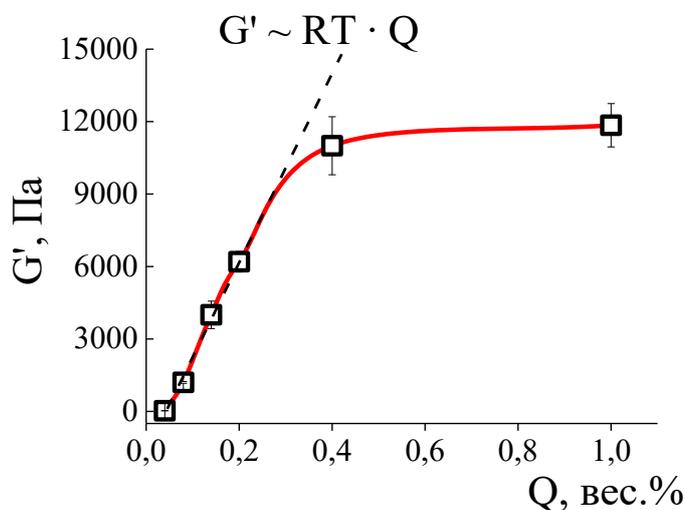


Рисунок 57. Зависимость модуля накопления G' гидрогелей АГГ#, от содержания сшивающего агента Q . 10^{-3} М фосфатный буфер, pH 6,5.

При этом, как видно из **рис. 57**, сначала значение G' линейно возрастает при увеличении содержания сшивателя в образце. Данный факт полностью соотносится с термодинамической теорией полиэлектролитных гидрогелей: упругий отклик линейно зависит от степени сшивки геля [40]. Тем не менее, при повышении концентрации сшивателя до 0,4 и 1 вес.% наблюдается отклонение от линейного закона в меньшую сторону. Такой феномен описан в литературе и объясняется следующим образом [208]: при высоком содержании сшивателя в мономерной смеси во время синтеза сетчатых сополимеров могут возникать локальные флуктуации концентрации молекул сшивателя, в результате чего происходит так называемая «кластеризация» сшивки – сразу несколько молекул сшивки встраиваются практически в одно и то же место полимерной цепи. Это приводит к формированию неравномерной, дефектной структуры сетки, что и понижает модуль упругости образующегося при набухании гидрогеля [208].

Особенно низкими показателями G' обладают гидрогели с самым низким содержанием сшивателя $Q = 0,04$ и $0,08$ вес.%: для АГГ#2 значение модуля потерь составляет ~ 1200 Па, что в 4-10 раз меньше всех остальных образцов, а для АГГ#1

значение и вовсе понижается до 28 Па, что на 2-3 порядка ниже всех прочих образцов. Как показано ранее, именно для этих двух образцов степень набухания радикально снижается после помещения в субстрат (в 6,4 и 4,7 раз соответственно).

Таким образом, упругость набухших сополимеров определяет их способность сопротивляться внешнему давлению и пространственным ограничениям песчаного или почвенного субстрата. В свободных условиях равновесие набухания гидрогеля соответствует ситуации, когда осмотическое давление растворителя компенсируется упругостью сетки. Падение свободной степени набухания АГГ# с ростом Q , представленное на **рис. 36** (раздел 3.1.3.3), отражает более высокую стойкость плотно сшитых полимерных цепей к выпрямлению. Но, с другой стороны, упругость сетчатых полимеров определяет и их способность сопротивляться деформациям, вызванных внешними силами. То есть, набухание АГГ# в порах дисперсной матрицы контролируется балансом между упругостью сетки гидрогеля и давлением, действующим на гель окружающими частицами [202]. Поэтому, в свободном состоянии лучше всего набухал АГГ#1 с самой низкой $Q = 0,04$ вес.%, но при помещении в субстраты максимальная степень набухания достигалась при оптимальном значении содержания сшивателя, $Q = 0,14$ вес.%.

3.2.2.3. Гидрофизические свойства композитов на основе макрогелей

Поскольку очевидно, что способность гидрогелей к набуханию определяет и их возможность способствовать накоплению и удерживанию влаги в субстратах, аналогичный эффект экстремальной зависимости от степени сшивки был обнаружен и при изучении гидрофизических параметров субстрата, смешанного с АГГ#. Аналогично АМГ#, были зарегистрированы КВУ для субстратов с добавлением 1 вес.% сополимеров с различным содержанием сшивателя (в качестве примера на **рис. 58А** приведены КВУ для песчаного субстрата без и с добавлением АГГ#1, АГГ#4 и АГГ#6). По полученным кривым были рассчитаны параметры полевой влагоемкости, влажности завядания и диапазона доступной для растений влаги (ДДВ). В результате была рассчитана зависимость ДДВ песчаного

и почвенного субстрата, смешанного с АГГ#, от содержания сшивателя (представлена на **рис. 58Б**).

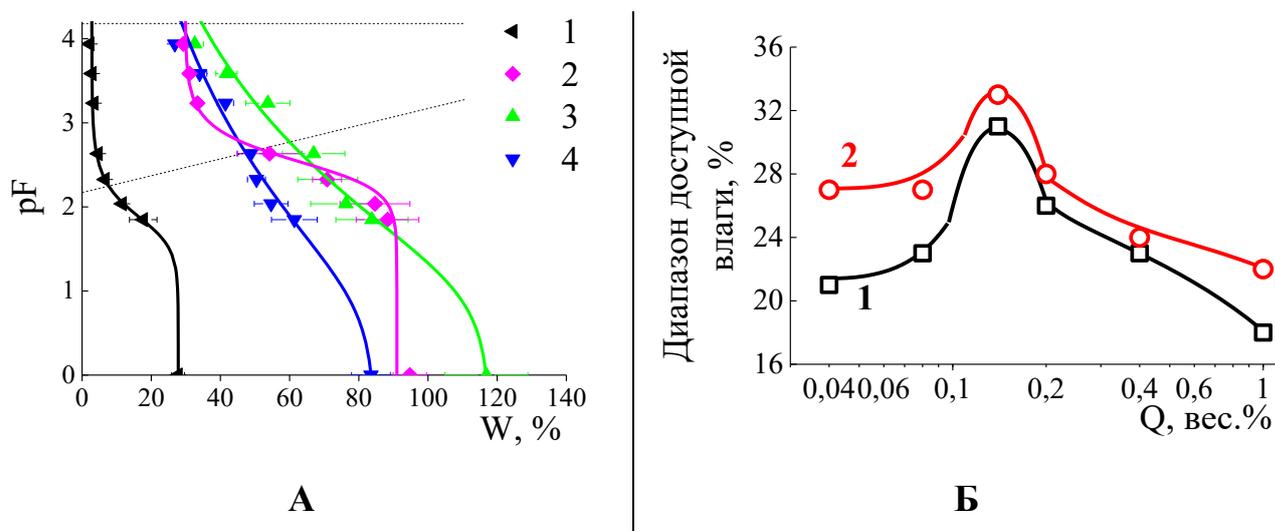


Рисунок 58. А) Кривые влагоудерживания песчаного субстрата: 1) без добавления полиэлектролитов (контроль) и с 1 вес.% содержанием макрогелей АГГ#1 (2); АГГ#4 (3); АГГ#6. (4). Б) Зависимость диапазона доступной для растений влаги песчаного (кривая 1) и почвенного (кривая 2) субстрата с 1 вес.% содержанием сетчатых сополимеров, от содержания сшивающего агента Q.

Как можно видеть, в данном случае вновь наблюдается экстремальная зависимость: ДДВ субстратов, смешанных с АГГ#, достигает максимума при $Q = 0,14$ вес.% (АГГ#3), как и ограниченная степень набухания сополимеров.

Если рассмотреть все значения основных гидрофизических констант песчаного и почвенного субстратов с добавлением разных образцов АГГ#, которые приведены в **табл. 3**, становится понятно, что такой тренд наблюдается практически для всех основных параметров влажности субстрата с добавлением сетчатых полиэлектролитов.

Таблица 3. Гидрофизические параметры песчаного и почвенного субстрата с добавлением 1 вес.% сополимеров АГГ# с различным содержанием сшивателя Q.

Гидрофизический параметр	Содержания сшивателя Q, вес.%						
	Контроль	0,04	0,08	0,14	0,2	0,4	1
ПЕСОК							
Макс. влажность, $W_{\text{макс}}$	27	91	104	136	116	99	83
Полевая влагоемкость	4	52	46	61	60	54	47
Влажность завядания	1	30	23	30	34	31	29
Диапазон доступной влаги	3	21	23	31	26	23	18
ПОЧВА							
Макс. влажность, $W_{\text{макс}}$	36	79	84	127	98	84	73
Полевая влагоемкость	13	41	45	65	55	47	44
Влажность завядания	7	14	18	32	27	23	22
Диапазон доступной влаги	6	27	27	33	28	24	22

В то же время, если сравнить данные, приведенные для образцов контроля, без добавления АГГ#, с данными для субстратов с добавлением сополимеров, можно заметить, что все приведенные здесь сополимеры проявляют значительный эффект как влагоудерживающие агенты, причем вне зависимости от используемого субстрата – в песчаном ДДВ увеличивается в 6-10 раз по сравнению с контролем для разных значений Q, для почвенного увеличивается в 2-4 раза. При этом, во всех случаях значение ДДВ заметно превышает 16%, что, по литературным данным, является показателем почв с высокой плодородностью [209].

Таким образом, продемонстрировано, что предлагаемые макроразмерные сетчатые полиэлектролиты АГГ# являются перспективными влагоудерживающими агентами, при этом их эффективность экстремально зависит от содержания сшивателя в образце, достигая максимума при $Q = 0,14$ вес.%.

3.2.2.4. Макрогели как связующие дисперсных частиц

Наконец, обсудим способность сополимеров АГГ# образовывать защитные противозэрозионные покрытия на поверхности субстратов. Стоит отметить, что в

данном случае было необходимо отойти от традиционной техники обработки субстрата, поскольку упругие свойства гидрогелей, образованных на основе АГГ#2-6, не позволяли протолкнуть их через поры пульверизатора и равномерно распределить по поверхности. Поэтому данные образцы сополимеров распределялись по субстрату вручную путем вмешивания набухших гранул сополимера в заданной дозировке (2 л 1 вес.% гидрогеля на 1 м² субстрата) в приповерхностный слой (3-4 мм). В то же время, поскольку образец АГГ#1 в набухом состоянии представлял собой ограниченно растекающиеся и легкодеформируемые гранулы (в его случае представлялось возможным равномерное распределение с помощью пульверизатора).

Таким образом, после высыхания были получены образцы композитов полимер-субстрат на основе всех образцов АГГ#. Но лишь композиты на основе АГГ#1 представляли собой сплошные защитные корки (**рис. 59А и 59Б**), аналогичные полученным на основе линейной ПАК и микроразмерного АМГ# [201, 203]. Все остальные образцы АГГ# позволили получить лишь отдельные, рассыпчатые агрегаты субстратов, которые не были скреплены в единую матрицу (**рис. 59В и 59Г**).

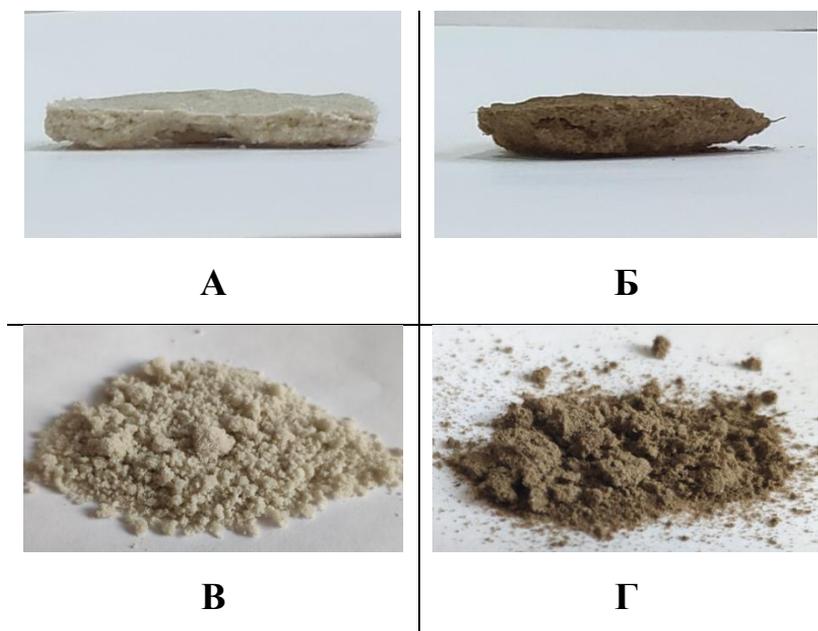


Рисунок 59. Композиционные материалы, полученные на основе песка (А, В) или почвы (Б, Г) и макрогелей АГГ#1 (А, Б), АГГ#6 (В, Г).

В результате, удалось измерить прочность лишь для ППК на основе АГГ#1. Пенетрационная прочность P_1 композита АГГ#1 с песком составила 1060 кг/см^2 , а АГГ#1 с почвой – 76 кг/см^2 . Стоит отметить, что, аналогично ППК на основе АМГ#, композит на основе почвенного субстрата обладает прочностью, на порядок меньшей, чем композит на основе песка. Как уже отмечено, такое явление связано с увеличением необходимого расхода полимера вследствие увеличения удельной площади поверхности, включением мелких (менее 100 мкм в диаметре) частиц почвы в полимерную прослойку и появлением в ней дефектов. В то же время, прочность ППК на основе АГГ#1 более чем в 2 раза превышает прочность ППК на основе АМГ# (405 и 31 кг/см^2 в песке и почве соответственно). Данный факт можно связать с тем, что размер гранул АГГ#1, которые образуют прослойку между частицами субстрата, много больше размера частиц микрогеля на основе АМГ#. Об особенностях микроструктуры композитов судили по микрофотографиям. Полученные СЭМ изображения приведены на **рис. 60**.

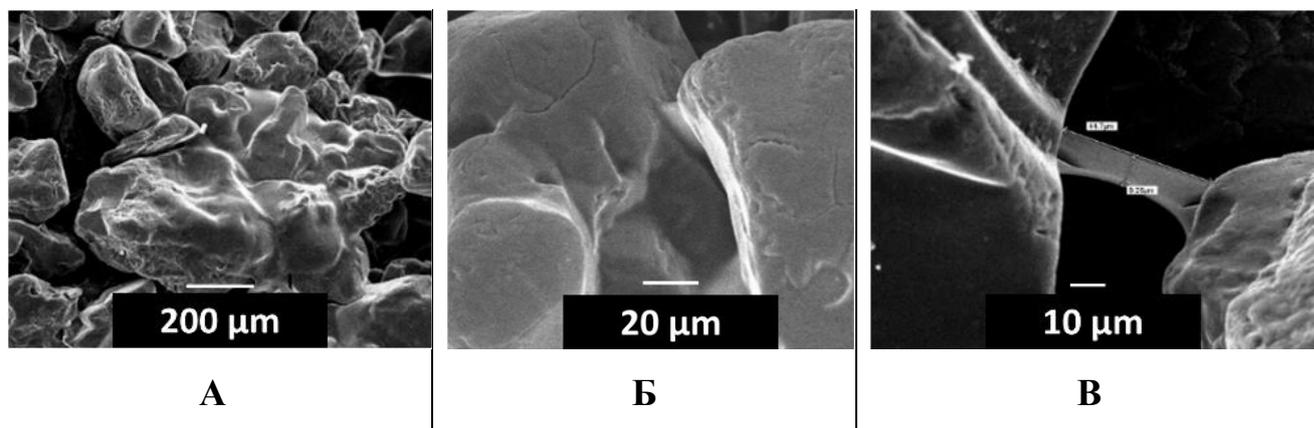


Рисунок 60. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, композитной корки из песка и макрогеля АГГ#1, демонстрирующие: **А)** склеивание сразу нескольких частиц; **Б)** межчастичную прослойку; **В)** межчастичные мостики.

Как видно на **рис. 60А**, легко деформируемые частицы редкосшитого гидрогеля способны образовывать покрытия на поверхности сразу нескольких частиц субстрата, подстраиваясь под их рельеф, что свидетельствует о хорошей адгезии АГГ#1. Одновременно, он образует такие же межчастичные прослойки, как и линейная ПАК и микрогель АМГ# (**рис. 60Б**). Также формируются

межчастичные мостиковые связи, связывающие зерна песка, находящиеся на отдалении друг от друга вплоть до десятков микрометров (рис. 60В). В корках, полученных на основе ПАК и АМГ#, такого не наблюдалось. Таким образом, в данном случае формируются новые, дополнительные типы связей между дисперсными частицами, что и приводит к столь заметному увеличению прочности ППК даже по сравнению с результатами, полученными ранее для АМГ#.

Для более детального анализа происходящих процессов в поровом пространстве субстратов были построены кривые распределения пор по размерам (рис. 61) для субстратов с добавлением 1 вес.% сополимеров АГГ# путем пересчета КВУ, полученных в разделе 3.2.2.3.

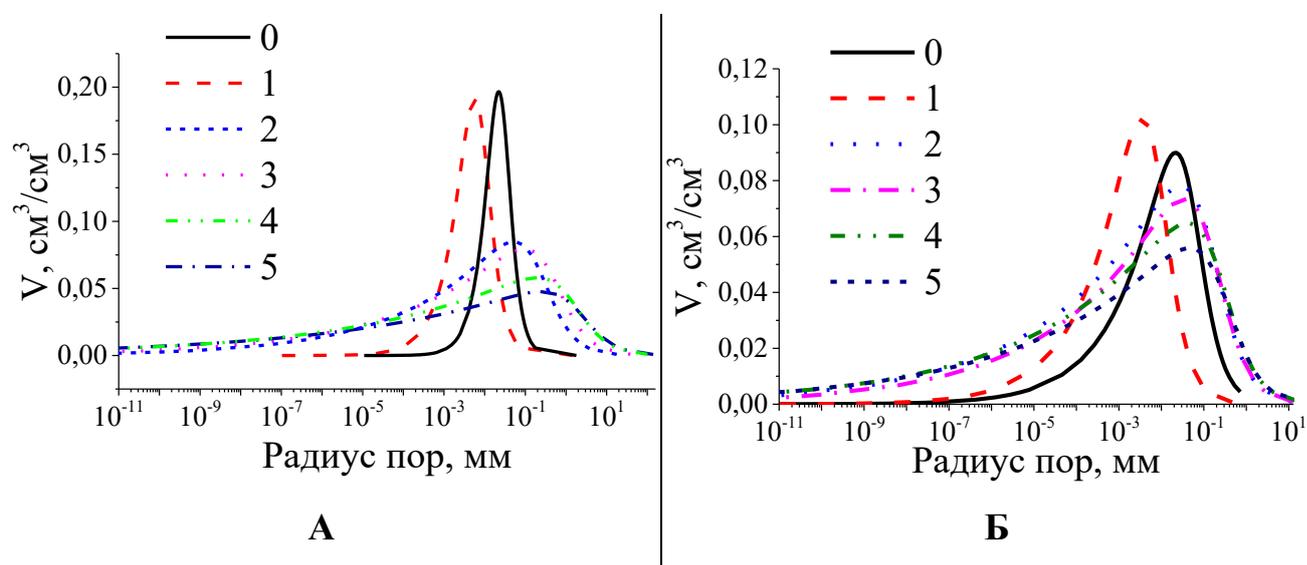


Рисунок 61. Кривые распределения пор по размерам в песчаном (А) и почвенном (Б) субстрате без добавления полимера (кривые 0, контроль) и с добавлением 1 вес.% АГГ#1, 2, 3, 4 и 6 (кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно).

Из кривых, представленных на рис. 61, видно, что добавление АГГ#1 к субстратам смещает распределение пор в сторону меньших размеров (как в песчаном, так и в почвенном субстрате максимум **кривой 1** смещается с ~20 мкм до ~6 мкм по сравнению с **кривой 0**). Данный факт свидетельствует о встраивании частиц гидрогеля АГГ#1 между крупными зёрнами субстрата, вследствие чего эффективный размер поры снижается. В то же время, добавление АГГ#2-6 к обоим типам субстратов напротив, смещает максимум распределения в сторону больших размеров, что свидетельствует скорее о разрыхлении субстрата, чем о его

связывании. При этом данный эффект проявляется тем сильнее, чем больше содержание сшивателя в образце сополимера (максимум **кривых 2-5** на обоих графиках постепенно смещается в правую сторону, вплоть до ~250 мкм, при увеличении содержания сшивки в образцах АГГ#2-6).

Суммируя данные текущего раздела следует отметить, что лишь один образец из макроразмерных сетчатых сополимеров АГГ# смог продемонстрировать связующие свойства в отношении гранулированных субстратов, это образец с самым низким содержанием сшивателя, АГГ#1 [201, 203]. При этом, как обсуждалось ранее, все образцы АГГ# демонстрируют превосходные влагоудерживающие свойства в песчаном и почвенном субстратах. Поэтому можно утверждать, что сетчатый сополимер АГГ#1 единственный среди серии сополимеров АГГ# эффективно справился сразу с двумя задачами по улучшению качества почв, и его можно считать перспективным в качестве мультифункционального почвенного мелиоранта.

3.2.3. Физико-химические свойства композитов на основе поликомплексов⁹

Следующей задачей работы являлось изучение эффективности использования в качестве связующих и влагоудерживающих агентов интерполиэлектrolитных комплексов, полученных на основе сетчатых полианионов с линейным поликатионом ПДАДМАХ. Для этого была изучена прочность защитных покрытий и проанализированы кривые влагоудерживания композитов на основе ИПЭК# с субстратами. Образцы композитов получали аналогично нативным АМГ# и АГГ#1.

⁹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [199] Panova I. G., Ильясов Л. О., Khaidapova D. D., Bashina A. S., Smagin A. V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. A. / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 610. P. 125635; [200] Панова И. Г., Ильясов Л. О., Хайдапова Д. Д., Ogawa K., Adachi Y., Ярославов А. А. / Полиэлектrolитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 364-371; [205] Smagin A., Panova I., Ильясов Л., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. / Water retention in sandy substrates modified by cross-linked polymeric microgels and their complexes with a linear cationic polymer // *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. V. 138. № 31. P. 138:e50754.

3.2.3.1. Композиты на основе микроразмерных поликомплексов

Использовали ИПЭК# двух составов – слабосколлапсированный анионный комплекс с $Z = 0,3$, ИПЭК#(-), и полностью сколлапсированный катионный комплекс с $Z = 3$, ИПЭК#(+), описанные в разделе 3.1.2. На основе комплексов были получены защитные ППК; значения прочности корочек приведены на **рис. 62**.

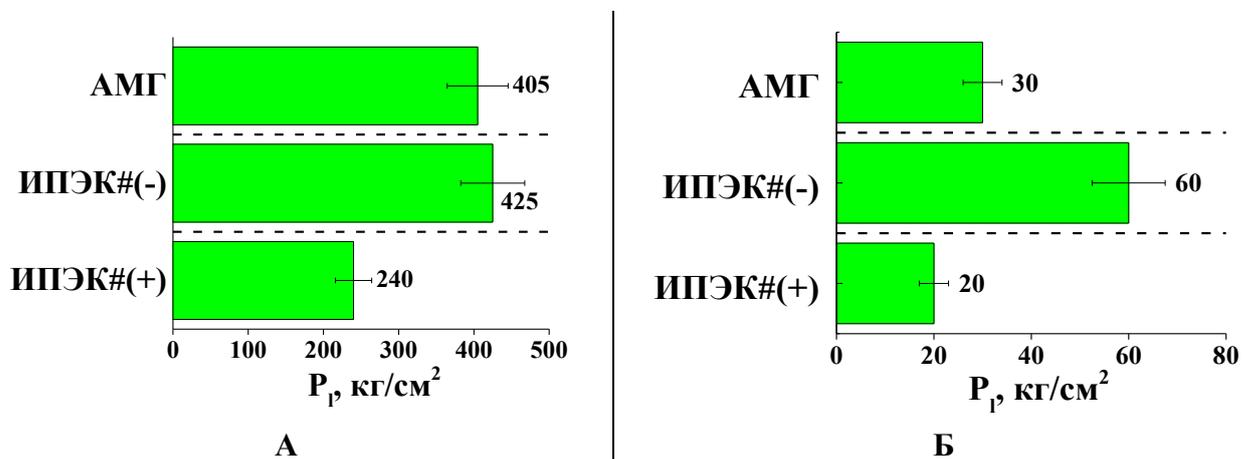


Рисунок 62. Пенетрационная прочность P_1 композитной корки, полученной на основе песка (А) и почвы (Б) из макрогеля АМГ# и его поликомплексов. 10^{-3} М фосфатный буфер, рН 6,5..

В случае песчаного субстрата анионный слабосколлапсированный комплекс ИПЭК#(-) незначительно повысил прочность ППК по сравнению с АМГ#, а полностью сколлапсированный катионный комплекс ИПЭК#(+), напротив, почти в два раза понизил прочность корки. На **рис. 62Б** продемонстрировано, что в случае почвенного субстрата наблюдаются те же тенденции, однако в этот раз анионный ИПЭК# почти в два раза эффективнее нативного АМГ# [199, 200]. Данные явления могут быть объяснены следующим образом:

1) увеличение прочности в случае анионного ИПЭК# связано с возникновением заметного количества гидрофобных фрагментов в структуре комплекса, которое при этом не сопровождается значительным уменьшением характерного размера частицы микрогеля (гидродинамический радиус падает с 215 нм до 188 нм). Таким образом, микрогель приобретает амфифильную структуру, благодаря чему появляется возможность к формированию дополнительного типа взаимодействий при формировании корки. В почвенном субстрате данный эффект выражен сильнее, чем в песчаном, так как частицы почвы, в отличие от

гидрофильных частиц песка с отрицательным поверхностным зарядом, несут отрицательные и положительные заряды и включают гидрофобные домены. Поэтому анионный ИПЭК# способен создать больше контактов с поверхностью органо-минеральных частиц за счет комбинации электростатических и гидрофобных взаимодействий [65].

2) падение прочности в случае применения катионного ИПЭК# связано с полным коллапсом структуры микрогеля (гидродинамический радиус падает в два раза, с 215 нм до 110 нм). Кроме того, в катионном комплексе из-за коллапса геля на поверхности присутствуют лишь адсорбированные положительно заряженные молекулы ПДАДМАХ, соответственно, на поверхности такого ИПЭК# нет фрагментов амфифильной природы, которая бы позволяла образовывать дополнительные взаимодействия.

Таким образом, можно утверждать, что анионный ИПЭК# микроразмерного АМГ# проявляет себя как лучшее связующее почвенной структуры по сравнению с исходным сетчатым полианионом, что соотносится с данными, полученными ранее для комплексов на основе линейных водорастворимых полиэлектролитов [65, 133, 136]. В то же время, комплекс, в котором структура сетчатого полиэлектролита полностью сколлапсирована, оказался неэффективен.

КВУ для субстратов, смешанных с 1 вес.% анионным и катионным комплексами АМГ#, приведены на **рис. 63**. Видно, что катионный комплекс демонстрирует слабую эффективность – из-за коллапса микрогелевой структуры он теряет способность к влагоудерживанию даже в песчаном субстрате. В то же время, слабосколлапсированный анионный комплекс демонстрирует влагоудерживающие свойства, которые сопоставимы с нативным сетчатым сополимером АМГ# (хотя КВУ для комплекса незначительно сдвинуты в сторону меньших влажностей, что свидетельствует о небольшой потере способности к набуханию) [199, 205].

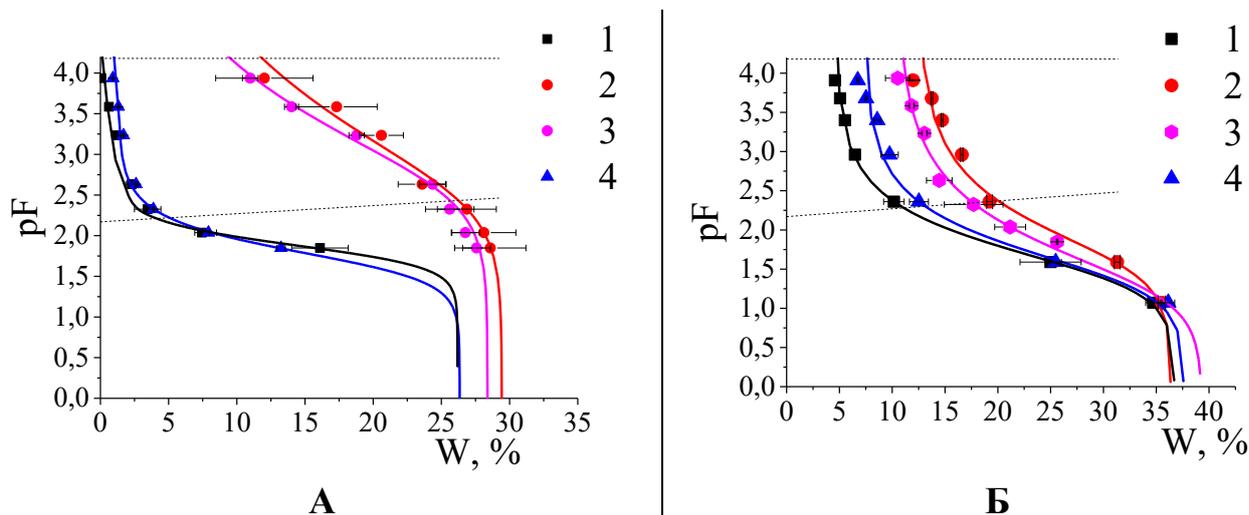


Рисунок 63. Кривые влагоудерживания для песка (А) и почвы (Б): 1) контроль; 2) с 1 вес.% содержанием микрогеля АМГ#; 3) с 1 вес.% содержанием анионного поликомплекса; 4) с 1 вес.% содержанием катионного поликомплекса.

Диапазон доступной влаги в данном случае составил: 1) в песчаном субстрате ~15% для анионного комплекса и ~3% для катионного по сравнению с 16% для АМГ#; 2) в почвенном субстрате ~7% для анионного комплекса и ~6% для катионного по сравнению с 8% для АМГ#.

Суммируя, можно утверждать, что использование анионных ИПЭК# сетчатого микроразмерного сополимера АМГ# с низкой степенью коллапса микрогелевой структуры представляется перспективным, так как способствует увеличению эффективности полимера как связующего, при этом лишь незначительно ослабляет его способность к набуханию и влагоудерживающие свойства. В то же время, катионные ИПЭК# демонстрируют существенно меньшую эффективность по сравнению с АМГ#, так как из-за полного коллапса теряется эффективность связывания частиц и способность к влагоудерживанию.

3.2.3.2. Композиты на основе макроразмерных поликомплексов

Использовали ИПЭК# двух составов – анионные комплексы с $Z = 0,1$ (АПЭК#0,1) и $Z = 0,3$ (АПЭК#0,3), описанные в разделе 3.1.4. В данном случае результаты измерения прочности композиционных корок и анализа КВУ смесей субстрата с 1 вес.% содержанием полимера показали, что переход от АГГ#1 с его комплексам с поликатионом приводит к ухудшению как связующих, так и влагоудерживающих свойств мелиоранта. В качестве примера на **рис. 64А**

приведено сравнение прочности ППК АГГ#1 и его комплексов, на **рис. 64Б** – сравнение кривых влагоудерживания.

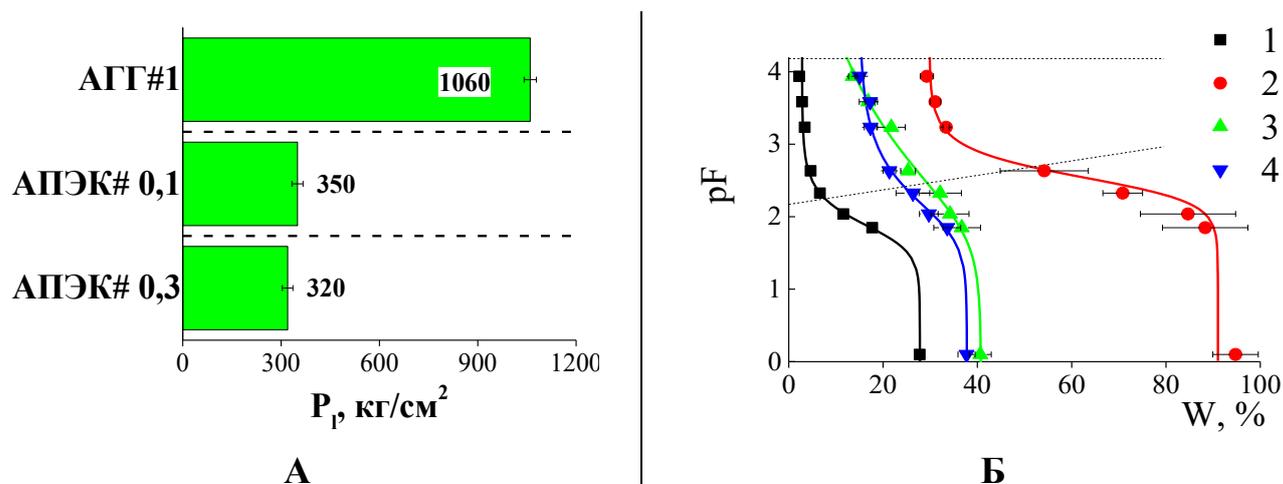


Рисунок 64. А) Прочность P_1 композитной корки на основе 1 вес.% гидрогеля АГГ#1 и его поликомплексов. Б) Кривые влагоудерживания для песка: 1) контроль; 2) с 1 вес.% содержанием макрогеля АГГ#1; 3) с 1 вес.% содержанием поликомплекса $Z = 0,1$; 4) с 1 вес.% содержанием поликомплекса $Z = 0,3$. 10^{-3} М фосфатный буфер, pH 6,5

Переход к ИПЭК# в случае приводит к уменьшению прочности композитной корки почти в три раза и заметному снижению способности к удержанию влаги: кривые влагоудерживания сильно смещаются в левую сторону (меньшей влажности); ДДВ уменьшается до 14% и 8% для АПЭК# 0,1 и 0,3 соответственно по сравнению с 21% для отдельного АГГ#.

На основе полученных результатов, был сделан вывод, что коллапс гидрогелевой структуры макроразмерных сополимеров при формировании ИПЭК# приводит к потере их функциональных свойств как почвенных мелиорантов, ухудшая как эффективность связывания частиц субстрата, так и влагоудерживание. Поэтому применение ИПЭК# макроразмерных сетчатых полиэлектролитов представляется неперспективным.

3.2.4. Влияние сетчатых полиэлектролитов на стойкость субстратов к воздушной и водной эрозии¹⁰

Следующим этапом стало непосредственное изучение стойкости ППК к эрозии. Для этого регистрировали убыль образцов субстрата из чашек Петри (до и после обработки полиэлектролитами) после воздействия на них потоков воздуха различной интенсивности или потоков воды.

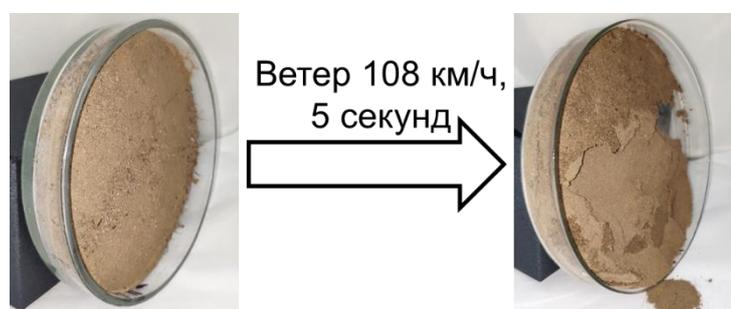
3.2.4.1. Устойчивость к воздействию потоков воздуха

Воздействие потоков воздуха различной силы на ППК, полученные в чашках Петри, изучали при скоростях потока 21 км/ч и 76 км/ч, которые экспериментально определяли с помощью цифрового анемометра Testo 440 (Testo, Германия). В контрольных экспериментах показано, что неструктурированные субстраты – нативные песок и почва – полностью уносятся потоками воздуха из контейнера в течение первых секунд при любой скорости ветра. Аналогично себя вели ППК, сформированные на основе “несвязующих” макрогелей АГГ#2-6.

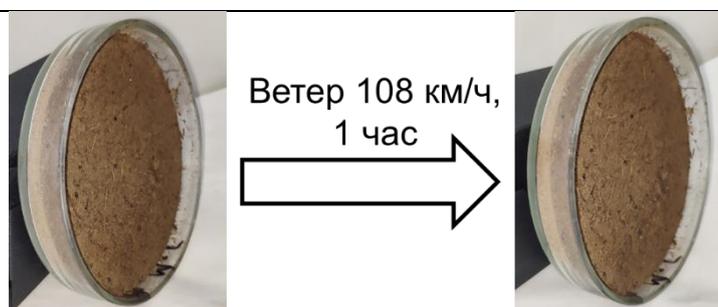
ППК на основе песчаного субстрата продемонстрировали высокую стойкость даже при высокой скорости ветра 76 км/ч, предотвращая вынос субстрата на 100% для всех связующих полиэлектролитов – линейной ПАК, АМГ#, АГГ#1 и их поликомплексов. Что касается образцов почвы, то устойчивость ППК зависела от природы полимера. Состав на основе линейной ПАК предотвращал вынос субстрата из чашек Петри при $v = 21$ км/ч. При $v = 76$ км/ч образцы почвы,

¹⁰ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [199] Panova I. G., Pyasov L. O., Khaidapova D. D., Bashina A. S., Smagin A. V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. A. / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 610. P. 125635; [200] Панова И. Г., Ильясов Л. О., Хайдапова Д. Д., Ogawa K., Adachi Y., Ярославов А. А. / Полиэлектролитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 364-371; [201] Pyasov L. O., Panova I. G., Kushchev P. O., Belov A. A., Maksimova I. A., Smagin A. V., Yaroslavov A. A. / Sparsely Cross-Linked Hydrogel with Starch Fragments as a Multifunctional Soil Conditioner // *Journal of Composites Science*. 2022. V. 6. № 11. P. 347-359; [203] Ильясов Л. О., Панова И. Г., Храбров Н. А., Кущев П. О., Лойко Н. Г., Николаев Ю. А., Ярославов А. А. / Редкосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противозрозионным действием // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2021. Т. 63. № 6. С. 479-487.

защищенные линейной поликислотой, быстро разрушались и за первые секунды теряли 30-40% своего веса (**рис. 65А**) [199]. Ситуация резко изменилась при использовании составов на основе связующих сетчатых полиэлектролитов. Как нативные АМГ#, АГГ#1, так и ИПЭК# образовывали защитные корки на поверхности почвы, которые более часа выдерживали воздушный поток с $v = 76$ км/ч, то есть скоростью штормового ветра, повреждающего строения, при этом не демонстрируя никаких внешних признаков разрушения и сохраняя ~100% субстрата в контейнере (для примера на **рис. 65Б** показана корка на основе АМГ#) [199-201, 203].



А



Б

Рисунок 65. Результат воздействия ветра 76 км/ч на композитные покрытия на основе полиакриловой кислоты с $M_w = 250$ кДа (**А**) в течение 5 секунд и микрогеля АМГ# (**Б**) в течение часа.

Таким образом, покрытия на основе микроразмерного сетчатого сополимера АМГ#, макроразмерного АГГ#1 и их поликомплексов показывают себя как превосходные защитные композиции для предотвращения разрушения структуры почв даже при воздействии потоков воздуха со скоростью, приближающейся к ураганному ветру, в отличие от покрытий на основе традиционного линейного структурообразователя ПАК.

3.2.4.2. Устойчивость к воздействию потоков воды

Воздействие потоков воды на ППК изучали путем разбрызгивания дистиллированной воды из пульверизатора на поверхность корки, расположенной под углом 45° , в течение 10 минут. В контрольных экспериментах показано, что нативные песок и почва практически полностью вымываются из чашек Петри (остается $\sim 10 \pm 2\%$ субстрата). Аналогично себя вели ППК, сформированные на основе “несвязующих” макрогелей АГГ#2-6.

Песчаная ППК на основе линейной ПАК не справилась с тем, чтобы защитить песчаный субстрат от размывания водой (не вымылось $\sim 11 \pm 4\%$ субстрата, что сопоставимо с контролем, **рис. 66А**). В то же время, почвенная ППК на основе линейной ПАК приобрела заметную устойчивость к размыванию водой – $35 \pm 10\%$ почвы осталось в чашках Петри (**рис. 66Б**). Использование составов на основе связующих сетчатых полиэлектролитов вновь позволило получить устойчивые к внешнему воздействию ППК. Как нативные АМГ#, АГГ#1, так и ИПЭК# образовывали защитные корки как на поверхности песка, так и почвы, которые полностью сохранили свою структуру – после обработки водой в чашках осталось $99 \pm 1\%$ субстрата (для примера на **рис. 66В** показана корка на основе песка и АГГ#1) [199-201, 203].

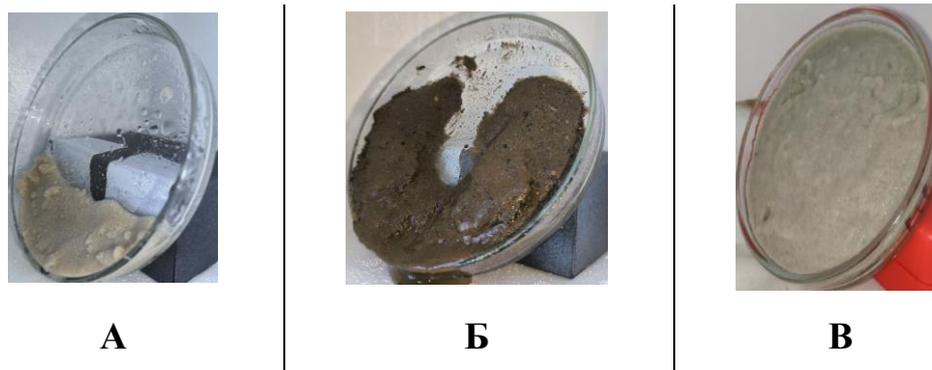


Рисунок 66. Образцы после обработки водными потоками композитной корки на основе: **А)** полиакриловой кислоты с $M_w = 250$ кДа и песка; **Б)** полиакриловой кислоты с $M_w = 250$ кДа и почвы; **В)** микрогеля АГГ#1 и песка.

3.3. Биологическая активность сетчатых полиэлектролитов¹¹

Последним этапом исследования стало изучение поведения биологических объектов в среде, насыщенной используемыми в работе сетчатыми ПЭ. Задача является актуальной, поскольку изучаемые материалы предполагается использовать в с/х области.

3.3.1. Тест на фитотоксичность

Для сополимеров АМГ# и АГГ#1 были исследованы показатели роста высокочувствительной к токсинам тест-культуры, редиса [210], в песчаной почве при добавлении 1 вес.% полимера. После 6 дней прорастания семян и развития проростков не было обнаружено визуальных различий во внешнем виде растений, выращенных в контрольном эксперименте и в присутствии сополимеров (рис. 67).

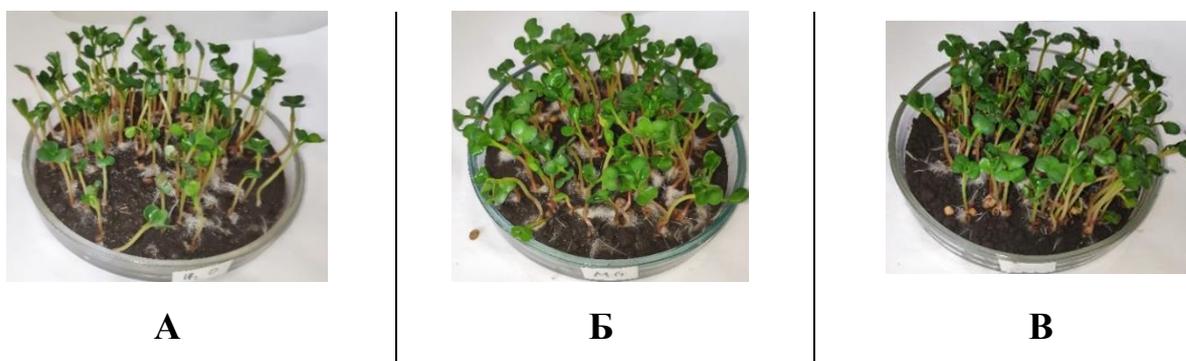


Рисунок 67. Ростки редиса после проращивания в течение 6 дней в почве: **А)** без полимера (контроль); **Б)** с 1 вес.% содержанием микрогеля АМГ#; **В)** с 1 вес.% содержанием макрогеля АГГ#1.

При анализе полученных ростков редиса показано, что средняя длина растений в образце контроля составила $4,1 \pm 0,2$ см, средняя биомасса – $0,91 \pm 0,1$ г; для почвы, обработанной АМГ#, длина составила $4,2 \pm 0,2$ см, средняя биомасса $0,93 \pm 0,1$ г; и для почвы, обработанной АГГ#, длина составила $4,1 \pm 0,3$ см, средняя

¹¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [197, 199] Ильясов Л. О., Панова И. Г., Храбров Н. А., Кущев П. О., Лойко Н. Г., Николаев Ю. А., Ярославов А. А. / Редкосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противоэрозионным действием // *Высокомолекулярные соединения Б.* 2021. Т. 63. № 6. С. 479-487; Ilyasov L. O., Panova I. G., Kushchev P. O., Belov A. A., Maksimova I. A., Smagin A. V., Yaroslavov A. A. / Sparsely Cross-Linked Hydrogel with Starch Fragments as a Multifunctional Soil Conditioner // *Journal of Composites Science.* 2022. V. 6. № 11. P. 347-359.

биомасса – $0,9 \pm 0,1$ г. Таким образом, используемые сетчатые полиэлектролиты на оказывают угнетающего действия на развитие культурных растений.

3.3.2. Влияние на микроорганизмы

Поскольку сополимер АГГ#1 содержит фрагменты крахмала представляло интерес изучить его влияние на жизнедеятельность микроорганизмов (МО), характерных для почвенной микробиоты. В первую очередь, проводились наблюдения за поведением популяции ряда МО при культивировании в 0,5 вес.% гидрогеле: грамположительные бактерии *Bacillus subtilis*, грамотрицательные бактерии *Pseudomonas putida* и дрожжи *Saitozyma podzolica*, *Saitozyma podzolica*, *Candida albicans*. В табл. 4 показано, что все микроорганизмы в гидрогеле АГГ#1 демонстрировали выживаемость в таких условиях. Кроме того, после инкубации МО на среде, содержащей лишь минеральные компоненты и сополимер в качестве единственного источника углерода, был обнаружен активный рост всех исследованных культур. То есть крахмалсодержащий сополимер служил источником питания для гетеротрофных почвенных микроорганизмов [201, 203].

Таблица 4. Поведение почвенных микроорганизмов в 0,5 вес.% гидрогеле АГГ#1.

Тип микроорганизма	Бактерии						Дрожжевые грибы								
	<i>Bacillus subtilis</i>			<i>Pseudomonas putida</i>			<i>Saitozyma podzolica</i>			<i>Lipomyces lipofer</i>			<i>Candida albicans</i>		
Повторность	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Выживаемость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
рост	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

3.3.3. Тест на биоразлагаемость

Для проверки предположения о деструкции АГГ#1 под действием почвенных МО (биоразлагаемости) проведен эксперимент с культивированием почвенных бактерий *Bacillus subtilis* в 0,5 вес.% гидрогеле АГГ#1 и наблюдением за изменением вязкости гидрогеля и численностью популяции бактерий в течение месяца. Результаты исследования представлены на рис. 68.

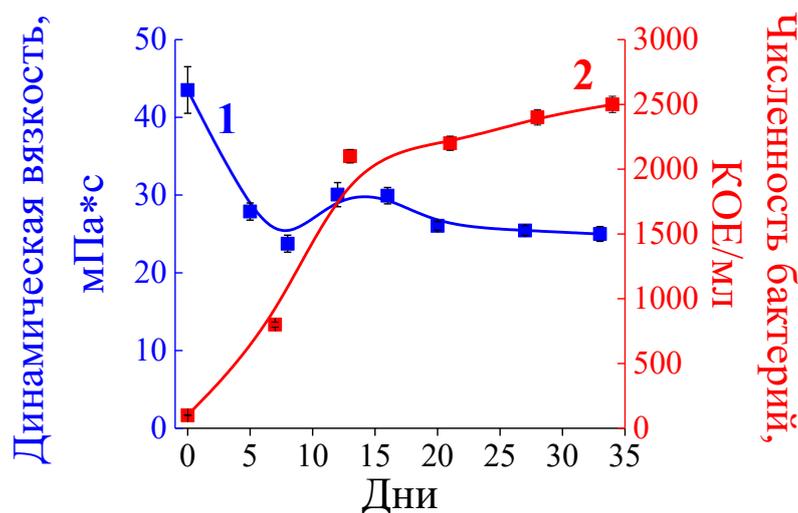


Рисунок 68. Изменение динамической вязкости 0,5 вес.% гидрогеля АГГ#1 после культивации *Bacillus subtilis* (кривая 1) и численности популяции бактерий (кривая 2) во времени.

Как видно из данных на рис. 68, в первые 7 дней вязкость гидрогеля равномерно понижалась одновременно с повышением численности бактерий, что однозначно указывает на процесс биодеградации сополимера в заданных условиях [201]. Затем, во время второй недели эксперимента вязкость ненадолго возросла и вышла на плато. Данный факт возможно связать с тем, что в процессе жизнедеятельности микроорганизмов выделяются метаболические полисахариды [211], которые дополнительно повышают вязкость системы. Стоит отметить, что рост численности бактерий также существенно замедлился спустя 14 дней. Таким образом, можно сделать вывод, что в заданных условиях наблюдается активный процесс биодеградации гидрогеля после введения микроорганизмов в систему.

Суммируя: результаты экспериментов по биологической активности сополимеров АМГ# и АГГ#1 позволяют утверждать об их безопасности для использования в качестве почвенных мелиорантов, в том числе, в сельскохозяйственной области. Кроме того, для сополимера АГГ#1 была продемонстрирована совместимость с почвенными микроорганизмами и возможность деградации под их действием, то есть, образец не представляет угрозы для почвенной микробиоты.

Таким образом, по совокупности физико-химических и биологических свойств среди изученных в работе полиэлектролитов макроразмерный сополимер АГГ#1 с самой низкой степенью сшивки (состоящий из акрилата калия, акриламида, крахмала в весовом соотношении 82,96/13,5/3,5 с содержанием сшивающего агента бис-акриламида 0,04 вес.%) может быть рекомендован в качестве эффективного multifunctional почвенного кондиционера, способного решить несколько задач: (1) сформировать противоэрозионное покрытие на поверхности обогащенной песком почвы, (2) улучшить влагоудерживающие свойства почвы, (3) служить источником углерода для почвенных микроорганизмов

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и охарактеризованы сополимеры акрилата калия и акриламида сетчатого строения, содержащие биodeградируемые фрагменты крахмала с одинаковым содержанием ионогенных групп, но разным содержанием сшивающего агента – бис-акриламида от 0,04 до 1 вес.%, которые формируют макрогели при набухании в водной среде. Увеличение доли сшивающего агента сопровождается последовательным понижением степени набухания сополимеров в свободных условиях от 450 до 90 и возрастанием модуля упругости макрогелей от 30 Па до 12 кПа.

2. Впервые описаны особенности комплексообразования анионного макрогеля, содержащего 0,04 вес.% сшивателя, с катионным полимером линейного строения – полидиаллилдиметиламмоний хлоридом. Повышение степени нейтрализации заряда макрогеля поликатионом сопровождается потерей агрегативной стабильности поликомплексов и формированием осадка при мольном соотношении катионных и анионных групп в поликомплексе $[RN^+]/[COO^-] \geq 1,3$. Показано, что степень набухания анионных сетчатых поликомплексов уменьшается по сравнению со степенью набухания нативного сополимера менее, чем в два раза при соотношении ионогенных групп полиэлектролитов $[RN^+]/[COOH] \leq 0,3$.

3. Охарактеризован полученный методом эмульсионной полимеризации водорастворимый сополимер, состоящий из акриловой кислоты (30 вес.%), N-изопропилакриламида (69 вес.%) и бис-акриламида (1 вес.%). Сополимер набухает в водном буферном растворе с pH 6,5 с образованием макрогеля радиусом 215 нм и степенью набухания 450. Установлено, что анионный макрогель образует агрегативно устойчивый комплекс с ПДАДМАХ при мольном соотношении катионных и анионных групп в поликомплексе $[RN^+]/[COO^-] \leq 0,6$ и $[RN^+]/[COO^-] \geq 1$.

4. Впервые установлено, что прочность композиционных материалов, сформированных из природных дисперсных минеральных частиц (песка) или органоминеральных частиц (почвы) и полимеров, увеличивается до 10 раз при

переходе от полианионов линейного строения к полианионам сетчатого строения. Влагоудерживающая способность сетчатых полиэлектролитов при смешении с твердыми дисперсными частицами зависит как от размера макромолекул, так и распределения по размеру частиц вмещающей матрицы.

5. Впервые обнаружен экстремальный характер зависимости между содержанием сшивающего агента в сетчатых макроразмерных полианионах и модулем упругости соответствующих гидрогелей, с одной стороны, и ключевыми характеристиками гидрогелей в смеси с песком или почвой (равновесной степенью набухания, давлением набухания полимерной сетки, водоудерживающими свойствами), с другой стороны. Установлено, что композиты на основе гидрогеля, содержащего 0,04 вес.% сшивателя, характеризуются оптимальным сочетанием противозэрозийных и водоудерживающих свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги выполненного исследования

Целью работы являлось систематическое исследование структуры и свойств сетчатых полиэлектролитов для установления критериев получения эффективных мультифункциональных почвенных мелиорантов.

Тематика использования синтетических полиэлектролитов в качестве почвенных мелиорантов актуальна с середины прошлого века. Тем не менее, до сих пор в данной области наблюдается четкое разделение между полимерами, которые связывают частицы почвы, тем самым улучшая механическую стабильность почв (линейные полиэлектролиты и поликомплексы на их основе), и полимерами, которые улучшают водный режим почв (сетчатые полиэлектролиты, образующие суперабсорбирующие гидрогели). В данной работе впервые поставлена и выполнена задача фундаментального изучения синтетических полиэлектролитов, способных одновременно оказывать связующее действие на почвенный субстрат и улучшить его водоудерживающие свойства.

В ходе работы синтезированы образцы анионных сетчатых полиэлектролитов – микроразмерного сополимера акриловой кислоты и акриламида со средним гидродинамическим радиусом набухших частиц 215 нм, а также ряд макроразмерных сополимеров акрилата калия, акриламида и крахмала с размером сухих гранул $< 0,25$ мм и с варьирующейся степенью сшивки. Изучены особенности комплексообразования сополимеров с линейным поликатионом, полидиаллилдиметиламмоний хлоридом, и получены образцы поликомплексов.

На основе сетчатых сополимеров и поликомплексов получены полимер-минеральные или полимер-(органоминеральные) композиты с использованием кварцевого песка и связно-песчаной почвы в качестве субстратов. Изучены функциональные характеристики композитов, такие как пенетрационная прочность, демонстрирующая устойчивость к внешним механическим воздействиям, водостойкость, степень набухания в свободных и ограниченных условиях. Проведена оценка влияния композитов на ключевые параметры

влагоудерживания субстратов, включая диапазон доступной для потребления растениями влаги.

Впервые экспериментально доказано, что переход от линейных к сетчатым полиэлектролитам приводит к взрывному росту прочности композитов, благодаря резкому увеличению молекулярной массы и размеров макромолекул. Кроме того, использование водорастворимого микроразмерного сетчатого полиэлектролита позволяет избежать образования сетки зацеплений, характерной для полуразбавленных растворов линейных полиэлектролитов, которая препятствует равномерному распределению полимера в субстрате.

Установлено, что эффективность влагоудерживания существенно зависит от корреляции между размерами частиц сетчатых полиэлектролитов и размерами межчастичных пор дисперсного субстрата. Впервые продемонстрировано, что зависимость способности гранулированных макрогелей к набуханию в поровом пространстве и их эффективность в качестве влагоудерживающих агентов в почве от содержания сшивающего агента носит экстремальный характер. Полимерные сетки с меньшей степенью сшивки хотя и обладают длинными межузловыми цепями слабо набухают в песке и грунте вследствие слабых упругих характеристик. Сильно сшитые упругие сетки характеризуются более короткими межузловыми цепями, что ограничивает их объем при набухании. Равновесная степень набухания и лучшие влагоудерживающие свойства сетчатых полимеров в субстратах приобретают максимальные значения при некотором оптимальном значении степени сшивки, когда достигается баланс между упругостью гидрогелей и сопротивлением со стороны твердых частиц.

Впервые установлено, что единственным образцом из серии макроразмерных сетчатых сополимеров, способным к связующему действию по отношению к дисперсным частицам, является образец с самым низким содержанием сшивателя $Q = 0,04$ вес.% и, соответственно, самыми низкими упругими характеристиками. В силу способности легко деформироваться он способен к хорошей адгезии на твердых частицах, а также формированию мостиковых связей между соседними частицами, связывая их в единый композит.

Впервые показано, что переход от нативных сетчатых полиэлектролитов к поликомплексам перспективен лишь в случае слабосколлпсированного анионного комплекса микроразмерного сетчатого полимера. Его более высокая скрепляющая способность в отношении органо-минеральных частиц почвы связывается с амфифильной структурой и способностью к гидрофобным взаимодействиям. В остальных случаях коллапс гидрогелей в результате интерполиэлектролитной реакции приводит лишь к ухудшению их функциональных свойств как мелиорантов.

В экспериментах по изучению устойчивости композитов полимер-субстрат к воздействию ветровой и водной эрозии установлено, что композиты на основе “связующих” сетчатых полиэлектролитов (микроразмерного и редкосшитого макроразмерного) способны выдержать длительное воздействие потоков воздуха, сопоставимых со штормовым ветром, и потоков воды. В то же время, нативные песок и почва, а также субстраты, обработанные линейным аналогом или сильносшитыми макроразмерными сополимерами, оказались не способны выдержать такие нагрузки.

Продемонстрирована безопасность применения исследованных полимеров в качестве почвенных мелиорантов: они не угнетают рост растений, крахмал-содержащий макроразмерный сополимер даже может являться источником углерода для обеспечения жизнедеятельности почвенных микроорганизмов.

Рекомендации по использованию полученных результатов

Полученные в работе результаты представляют существенный интерес как с научной, так и с практической точки зрения. В первую очередь, выявлена взаимосвязь между структурой сетчатых полиэлектролитов и их влиянием на свойства природных дисперсных частиц, а также закономерности формирования высокопрочных полимер-почвенных композитов. Это позволяет контролировать состав микроразмерных и макроразмерных гидрогелей, их гидродинамические и вязко-упругие свойства с целью получения полимер-минеральных и полимер-органо-минеральных композиционных материалов с регулируемым набором физико-химических свойств.

Результаты работы представляют также практическую ценность, поскольку продемонстрирована принципиальная возможность и выявлены необходимые критерии для получения экологически безопасных синтетических полимерных почвенных мелиорантов с комплексным воздействием на почвы. Полученные сетчатые полиэлектролиты способны повышать противоэрозионную стабильность слабоструктурированных почв и песчаного грунта, а также улучшать их влагоудерживающие свойства. Таким образом, они могут найти использование для решения целого ряда экологических проблем: закрепления подвижных песков и грунтов, борьбы с опустыниванием, стабилизации и восстановления деградированных сельскохозяйственных почв, консервации/рекультивации полигонов твердых бытовых отходов, улучшения экологической обстановки в городах, формирования конструктоземов, закрепления стенок мелиоративных каналов и откосов железных и автомобильных дорог, консервации отвальных пород и хвостохранилищ на территориях горнодобывающих и горнообогатительных предприятий, включая угольные разрезы.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективы дальнейшей разработки данной тематики связаны со следующими направлениями:

- 1) варьирование природы сетчатых полиэлектролитов и компонентов полиэлектролитных комплексов, включая получение биоразлагаемых мелиорантов на основе природных полисахаридов;
- 2) расширение ряда сетчатых сополимеров с различной степенью сшивки и варьирование концентрационного режима синтеза сетчатых сополимеров для более тонкой настройки структуры полимерной сетки с целью достижения оптимального действия на минеральные и органо-минеральные дисперсные субстраты;
- 3) изучение стабильности сетчатых полиэлектролитов во времени после помещения в почву в модельных лабораторных и полевых экспериментах для определения их долговечности, устойчивости к воздействию различных факторов

окружающей среды (включая ультрафиолетовое излучение, изменения температуры, циклы замораживания-размораживания и т.д.).

4) систематическое изучение свойств сетчатых полиэлектролитов на основе синтетических и природных полимеров с различным соотношением ионогенных и неионогенных групп с целью получения почвенных кондиционеров для использования в сильно-засоленных субстратах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АГГ# (АГГ#1 или 2,3,4,5,6) – макро размерный сополимер акрилата калия, акриламида и крахмала (с содержанием сшивающего агента 0,04 или 0,08, 0,14, 0,2, 0,4, 1 вес.% соответственно)

АМГ# – анионный микрогель сополимера N-изопропилакриламида и акриловой кислоты

АПЭК#0,1 и **АПЭК#0,3** – анионные поликомплексы макро размерного сополимера акрилата калия, акриламида и крахмала с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом с соотношением ионогенных групп катионного и анионного полиэлектролитов $Z = [RN^+]/[COOH] = 0,1$ и $0,3$, соответственно.

ВЗ – влажность завядания (влага субстрата, недоступная для извлечения корневой системой растений)

ДДВ – диапазон доступной для растений влаги

ИПЭК (ИПЭК#) – интерполиэлектролитный комплекс на основе сетчатого полианиона

ИПЭК#(-) и **ИПЭК#(+)** – анионный и катионный интерполиэлектролитные комплексы микро размерного сополимера N-изопропилакриламида и акриловой кислоты с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом

КВУ – кривые влагоудерживания

НПЭК – нестехиометрический интерполиэлектролитный комплекс

МО – микроорганизмы

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПАК – линейная полиакриловая кислота

ПАК# - сшитый сополимер акрилата калия, акриламида и крахмала, формирующий при набухании анионный микрогель

ПАМ – полиакриламид

ПВ – полевая влагоемкость (влага в субстрате после гравитационного стока)

ПДАДМАХ – полидиаллилдиметиламмоний хлорид

ППК – полимер-минеральная или полимер-(органоминеральная) корка

ПЭ# – сетчатые полиэлектролиты

СПЭК – стехиометрический интерполиэлектролитный комплекс

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭФП – электрофоретическая подвижность

α (**α_{\max}** или **α_{\lim}**) – степень набухания сетчатых сополимеров (равновесная в свободном состоянии или равновесная в условиях пространственных ограничений)

G' и **G''** – модуль накопления и модуль потерь, соответственно

M_w – средневесовая молекулярная масса

rF – логарифм давления, действующего на увлажнённый образец при центрифугировании.

P₁ – пенетрационная прочность

Q – весовое содержание сшивающего агента в сополимерах, формирующих при набухании макрогели

R_h – гидродинамический радиус

W – влажность

Z – соотношение ионогенных аммонийных и карбоксильных групп в смеси полиэлектролитов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. A. Mann, C. Holm, K. Kremer / Swelling of polyelectrolyte networks // *J Chem Phys.* – 2005. – V. 122, № 15. – P. 154903.
2. E. Y. Kramarenko, O. E. Philippova, A. R. Khokhlov / Polyelectrolyte networks as highly sensitive polymers // *Polymer Science Series C.* – 2006. – V. 48, № 1. – P. 1-20.
3. M. A. Qureshi, N. Nishat, S. Jadoun, M. Z. Ansari / Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: A review // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications.* – 2020. – V. 1. – P. 100014.
4. S. K. Gulrez, S. Al-Assaf, G. O / Hydrogels: Methods of preparation, characterisation and applications // *Progress in molecular and environmental bioengineering - from analysis and modeling to technology applications.* – London, 2011. – P. 35.
5. B. Grabowska-Polanowska, T. Garbowski, D. Bar-Michalczyk, A. Kowalczyk / The benefits of synthetic or natural hydrogels application in agriculture: An overview article // *Journal of Water and Land Development.* – 2021. № No 51. – P. 208-224.
6. F. M. Cheng, H. X. Chen, H. D. Li / Recent progress on hydrogel actuators // *J Mater Chem B.* – 2021. – V. 9, № 7. – P. 1762-1780.
7. Z. Sun, C. Song, C. Wang, Y. Hu, J. Wu / Hydrogel-based controlled drug delivery for cancer treatment: A review // *Mol Pharm.* – 2020. – V. 17, № 2. – P. 373-391.
8. H. Ibrahim, E. Ali, H. Sabry / Haloperidol-loaded chitosan nanocomposites improve liver and kidney functions and lipid profile of male rats // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* – 2017. – V. 8. – P. 1135-1145.
9. P. Sacco, S. Paoletti, M. Cok, F. Asaro, M. Abrami, M. Grassi, I. Donati / Insight into the ionotropic gelation of chitosan using tripolyphosphate and pyrophosphate as cross-linkers // *Int J Biol Macromol.* – 2016. – V. 92. – P. 476-483.
10. T. K. Giri / Nanoarchitected polysaccharide-based drug carrier for ocular therapeutics // *Nanoarchitectonics for smart delivery and drug targeting.* – NY, 2016. – P. 119-141.
11. W. Fan, W. Yan, Z. Xu, H. Ni / Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2012. – V. 90. – P. 21-27.

12. F. Abasalizadeh, S. V. Moghaddam, E. Alizadeh, E. Akbari, E. Kashani, S. M. B. Fazljou, M. Torbati, A. Akbarzadeh / Alginate-based hydrogels as drug delivery vehicles in cancer treatment and their applications in wound dressing and 3d bioprinting // *J Biol Eng.* – 2020. – V. 14. – P. 8.
13. P. Patil, D. Chavanke, M. P. Wagh / A review on ionotropic gelation method: Novel approach for controlled gastroretentive gelspheres // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences.* – 2012. – V. 4. – P. 27-32.
14. C. Lee, J. Shin, J. S. Lee, E. Byun, J. H. Ryu, S. H. Um, D.-I. Kim, H. Lee, S.-W. Cho / Bioinspired, calcium-free alginate hydrogels with tunable physical and mechanical properties and improved biocompatibility // *Biomacromolecules.* – 2013. – V. 14, № 6. – P. 2004-2013.
15. S. Tang, J. Yang, L. Lin, K. Peng, Y. Chen, S. Jin, W. Yao / Construction of physically crosslinked chitosan/sodium alginate/calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal // *Chemical Engineering Journal.* – 2020. – V. 393. – P. 124728.
16. S. Vieira, A. da Silva Morais, E. Garet, J. Silva-Correia, R. L. Reis, A. Gonzalez-Fernandez, J. Miguel Oliveira / Self-mineralizing ca-enriched methacrylated gellan gum beads for bone tissue engineering // *Acta Biomater.* – 2019. – V. 93. – P. 74-85.
17. O. E. Philippova, A. V. Shibaev, D. A. Muravlev, D. Y. Mityuk / Structure and rheology of solutions and gels of stiff polyelectrolyte at high salt concentration // *Macromolecules.* – 2016. – V. 49, № 16. – P. 6031-6040.
18. T. Agarwal, S. N. Narayana, K. Pal, K. Pramanik, S. Giri, I. Banerjee / Calcium alginate-carboxymethyl cellulose beads for colon-targeted drug delivery // *Int J Biol Macromol.* – 2015. – V. 75. – P. 409-17.
19. D. Qureshi, S. K. Nayak, S. Maji, D. Kim, I. Banerjee, K. Pal / Carrageenan: A wonder polymer from marine algae for potential drug delivery applications // *Curr Pharm Des.* – 2019. – V. 25, № 11. – P. 1172-1186.
20. V. N. Izmailova, S. Derkach, M. A. Sakvarelidze, S. M. Levachev, N. Voron'ko, G. P. Yampol'skaya / Gelation in gelatin and gelatin-containing multicomponent blends // *Polymer Science - Series C.* – 2004. – V. 46. – P. 73-92.

21. K. Hajinasrollah, S. Habibi, H. Nazockdast / Fabrication of gelatin–chitosan–gum tragacanth with thermal annealing cross-linking strategy // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. – 2019. – V. 14. – P. 1558925019881142.
22. H. Zhang, F. Zhang, J. Wu / Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze–thaw technique // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – V. 73, № 7. – P. 923-928.
23. J.-Y. Shin, H. Jeong, Y. Lee Deuk / Synthesis and biocompatibility of pva/nacmc hydrogels crosslinked by cyclic freezing/thawing and subsequent gamma-ray irradiation // *대한의용생체공학회:의공학회지*. – 2018. – V. 39, № 4. – P. 161-167.
24. S. Bashir, M. Hina, J. Iqbal, A. H. Rajpar, M. A. Mujtaba, N. A. Alghamdi, S. Wageh, K. Ramesh, S. Ramesh / Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications // *Polymers (Basel)*. – 2020. – V. 12, № 11. – P. 2702.
25. D. Pasqui, P. Torricelli, M. De Cagna, M. Fini, R. Barbucci / Carboxymethyl cellulose-hydroxyapatite hybrid hydrogel as a composite material for bone tissue engineering applications // *J Biomed Mater Res A*. – 2014. – V. 102, № 5. – P. 1568-79.
26. H. Nur, V. T. Pinkrah, J. C. Mitchell, L. S. Benée, M. J. Snowden / Synthesis and properties of polyelectrolyte microgel particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 158, № 1. – P. 15-20.
27. F. A. Plamper, W. Richtering / Functional microgels and microgel systems // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – V. 50, № 2. – P. 131-140.
28. Y. V. Shulevich, J. A. Zakharova, M. V. Motyakin, E. G. Dukhanina, I. S. Ionova, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov / Surfactant micelles as a possible template for radical polymerization: Evaluation using esr spectroscopy // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – V. 71, № 8. – P. 1593-1603.
29. K. Ogawa, A. Nakayama, E. Kokufuta / Preparation and characterization of thermosensitive polyampholyte nanogels // *Langmuir*. – 2003. – V. 19, № 8. – P. 3178-3184.
30. E. Y. Kozhunova, G. A. Komarova, O. V. Vyshivannaya, I. R. Nasimova, A. E. Kuvarina, V. S. Sadykova / Antiseptic materials on the base of polymer interpenetrating

networks microgels and benzalkonium chloride // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23, № 8. – P. 4394.

31. V. Y. Grinberg, T. V. Burova, N. V. Grinberg, A. G. Buyanovskaya, A. R. Khokhlov, E. Y. Kozhunova, O. V. Vyshivannaya, I. R. Nasimova / Functionalized thermoresponsive microgels based on n-isopropylacrylamide: Energetics and mechanism of phase transitions // European Polymer Journal. – 2020. – V. 133. – P. 109722.

32. H. A. Essawy, M. B. M. Ghazy, F. A. El-Hai, M. F. Mohamed / Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – V. 89. – P. 144-151.

33. A. A. Berlin, V. N. Kislenko / Kinetics and mechanism of radical graft polymerization of monomers onto polysaccharides // Progress in Polymer Science. – 1992. – V. 17, № 5. – P. 765-825.

34. N. Pikel Bayramgil / Chapter 3 - grafting of hydrophilic monomers onto cellulosic polymers for medical applications // Biopolymer grafting. 2018. – P. 81-114.

35. D. Kumar, J. Pandey, V. Raj, P. Kumar / A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications // Open Med Chem J. – 2017. – V. 11. – P. 109-126.

36. S. G. Abd Alla, M. Sen, A. W. El-Naggar / Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on tara gum/acrylic acid synthesized by gamma radiation // Carbohydr Polym. – 2012. – V. 89, № 2. – P. 478-85.

37. Y.-C. Nho, J.-S. Park, Y.-M. Lim / Preparation of poly(acrylic acid) hydrogel by radiation crosslinking and its application for mucoadhesives // Polymers. – 2014. – V. 6, № 3. – P. 890-898.

38. P. J. Flory / Principles of polymer chemistry. // – Ithaca: Cornell university press, 1953. – 801 p.

39. P. J. Flory, J. Rehner / Statistical mechanics of cross-linked polymer networks i. Rubberlike elasticity // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – V. 11, № 11. – P. 512-520.

40. K. G. Wilcox, S. K. Kozawa, S. Morozova / Fundamentals and mechanics of polyelectrolyte gels: Thermodynamics, swelling, scattering, and elasticity // *Chemical Physics Reviews*. – 2021. – V. 2, № 4. – P. 041309.
41. X.-S. Jiang, M. P. Mathew, J. Du / Polyelectrolyte hydrogels: Thermodynamics // *Polyelectrolytes: Thermodynamics and rheology*. – Cham, 2014. – P. 183-214.
42. M. C. Arndt, G. Sadowski / Thermodynamic model for polyelectrolyte hydrogels // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – V. 118, № 35. – P. 10534-10542.
43. Y. Nishiyama, M. Satoh / Solvent- and counterion-specific swelling behavior of poly(acrylic acid) gels // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2000. – V. 38, № 21. – P. 2791-2800.
44. K. Kabiri, M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Mirzadeh, M. Kheirabadi / Solvent-, ion- and ph-specific swelling of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) superabsorbing gels // *Journal of Polymer Research*. – 2009. – V. 17, № 2. – P. 203-212.
45. M. Zhang, H. Wang, Z. Hou, Q. Chen, Z. Xie, J. Zhu, J. Xu, L. Zhang / Light-responsive bilayered hydrogel for freshwater production from surface soil moisture // *EcoMat*. – 2021. – V. 3, № 6. – P. e12144.
46. H. Lee, H. Choi, M. Lee, S. Park / Preliminary study on alginate/nipam hydrogel-based soft microrobot for controlled drug delivery using electromagnetic actuation and near-infrared stimulus // *Biomed Microdevices*. – 2018. – V. 20, № 4. – P. 103.
47. A. Thakur, R. Wanchoo, P. Singh / Structural parameters and swelling behavior of ph sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels // *Chem. Biochem. Eng. Q*. – 2011. – V. 25. – P. 181-194.
48. E. Jabbari, S. Nozari / Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution // *European Polymer Journal*. – 2000. – V. 36, № 12. – P. 2685-2692.
49. A. M. Romyantsev, A. Pan, S. Ghosh Roy, P. De, E. Y. Kramarenko / Polyelectrolyte gel swelling and conductivity vs counterion type, cross-linking density, and solvent polarity // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49, № 17. – P. 6630-6643.

50. S. Morozova, M. Muthukumar / Elasticity at swelling equilibrium of ultrasoft polyelectrolyte gels: Comparisons of theory and experiments // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, № 6. – P. 2456-2466.
51. G. Francius, J. Hemmerle, J. Ohayon, P. Schaaf, J. C. Voegel, C. Picart, B. Senger / Effect of crosslinking on the elasticity of polyelectrolyte multilayer films measured by colloidal probe afm // *Microsc Res Tech*. – 2006. – V. 69, № 2. – P. 84-92.
52. G. Nisato, R. Skouri, F. Schosseler, J.-P. Munch, S. J. Candau / Elastic behaviour of salt-free polyelectrolyte gels // *Faraday Discussions*. – 1995. – V. 101. – P. 133.
53. N. Orakdogan / Novel responsive poly(n,n-dimethylaminoethyl methacrylate) gel beads: Preparation, mechanical properties and ph-dependent swelling behavior // *Journal of Polymer Research*. – 2012. – V. 19, № 7. – P. 9914.
54. A. D. Drozdov, J. deClaville Christiansen / Modeling the effects of ph and ionic strength on swelling of polyelectrolyte gels // *J Chem Phys*. – 2015. – V. 142, № 11. – P. 114904.
55. G. S. Longo, M. Olvera de la Cruz, I. Szleifer / Molecular theory of weak polyelectrolyte gels: The role of ph and salt concentration // *Macromolecules*. – 2010. – V. 44, № 1. – P. 147-158.
56. G. R. Mahdavinia, A. Pourjavadi, H. Hosseinzadeh, M. J. Zohuriaan / Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and ph-responsiveness properties // *European Polymer Journal*. – 2004. – V. 40, № 7. – P. 1399-1407.
57. J. Li, Z. Suo, J. J. Vlassak / A model of ideal elastomeric gels for polyelectrolyte gels // *Soft Matter*. – 2014. – V. 10, № 15. – P. 2582-90.
58. M. Muthukumar / Double screening in polyelectrolyte solutions: Limiting laws and crossover formulas // *The Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105, № 12. – P. 5183-5199.
59. A. R. Khokhlov, K. A. Khachaturian / On the theory of weakly charged polyelectrolytes // *Polymer*. – 1982. – V. 23, № 12. – P. 1742-1750.

60. F. Horkay, P. J. Basser / Ionic and pH effects on the osmotic properties and structure of polyelectrolyte gels // *J Polym Sci B Polym Phys.* – 2008. – V. 46, № 24. – P. 2803-2810.
61. D. W. Yin, M. Olvera de la Cruz, J. J. de Pablo / Swelling and collapse of polyelectrolyte gels in equilibrium with monovalent and divalent electrolyte solutions // *J Chem Phys.* – 2009. – V. 131, № 19. – P. 194907.
62. H. G. B. de Jong, J. Bonner / Phosphatide auto-complex coacervates as ionic systems and their relation to the protoplasmic membrane // *Protoplasma.* – 1935. – V. 24, № 1. – P. 198-218.
63. H. A. Mattill / The protamines and histones (Kossel, Albrecht) // *Journal of Chemical Education.* – 1928. – V. 5, № 12. – P. 1709.
64. H. G. Jong, H. R. Kruyt / Coacervation (partial miscibility in colloid systems) // *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* – 1929. – V. 32. – P. 849-856.
65. A. B. Zezin, S. V. Mikheikin, V. B. Rogacheva, M. F. Zansokhova, A. V. Sybachin, A. A. Yaroslavov / Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // *Adv Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 226, № Pt A. – P. 17-23.
66. V. A. Kabanov / Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk // *Russian Chemical Reviews.* – 2005. – V. 74, № 1. – P. 3-20.
67. D. V. Pergushov, A. A. Zezin, A. B. Zezin, A. H. E. Müller / Advanced functional structures based on interpolyelectrolyte complexes // *Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state i.* – Berlin, 2013. – P. 173-225.
68. E. Tsuchida, Y. Osada, K. Sanada / Interaction of poly(styrene sulfonate) with polycations carrying charges in the chain backbone // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry.* – 1972. – V. 10, № 11. – P. 3397-3404.
69. D. V. Pergushov, A. H. E. Müller, F. H. Schacher / Micellar interpolyelectrolyte complexes // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – V. 41, № 21. – P. 6888-6901.
70. V. A. Izumrudov, B. K. Mussabayeva, Z. S. Kassymova, A. N. Klivenko, L. K. Orazzhanova / Interpolyelectrolyte complexes: Advances and prospects of application // *Russian Chemical Reviews.* – 2019. – V. 88, № 10. – P. 1046-1062.

71. V. A. Kabanov, A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, T. V. Panova, E. V. Bykova, J. G. H. Joosten, J. Brackman / Self-organization of cationic dendrimers in polyanionic hydrogels // *Faraday Discussions*. – 2005. – V. 128, № 0. – P. 341-354.
72. M. Miyake, K. Ogawa, E. Kokufuta / Light-scattering study of polyelectrolyte complex formation between anionic and cationic nanogels in an aqueous salt-free system // *Langmuir*. – 2006. – V. 22, № 17. – P. 7335-41.
73. E. A. Karpushkin, A. S. Kechek'yan, A. B. Zezin / Interpolyelectrolyte reaction between the particles of oppositely charged microgels // *Polymer Science Series B*. – 2006. – V. 48, № 6. – P. 301-303.
74. O. A. Novoskol'tseva, V. D. Astakhova, E. V. Chernikova, V. B. Rogacheva, A. B. Zezin / Sorption of anionic amphiphilic block copolymers by a network polycation // *Polymer Science Series A*. – 2011. – V. 53, № 12. – P. 1141-1149.
75. M. Andersson, P. Hansson / Binding of lysozyme to spherical poly(styrenesulfonate) gels // *Gels*. – 2018. – V. 4, № 1. – P. 9.
76. B. Zhang, B. Sun, X. Li, Y. Yu, Y. Tian, X. Xu, Z. Jin / Synthesis of pH- and ionic strength-responsive microgels and their interactions with lysozyme // *Int J Biol Macromol*. – 2015. – V. 79. – P. 392-7.
77. K. Ogawa / Effects of salt on intermolecular polyelectrolyte complexes formation between cationic microgel and polyanion // *Adv Colloid Interface Sci*. – 2015. – V. 226, № Pt A. – P. 115-21.
78. Y. Li, R. de Vries, M. Kleijn, T. Slaghek, J. Timmermans, M. C. Stuart, W. Norde / Lysozyme uptake by oxidized starch polymer microgels // *Biomacromolecules*. – 2010. – V. 11, № 7. – P. 1754-62.
79. S. Tang, L. Zhao, J. Yuan, Y. Chen, Y. Leng / Physical hydrogels based on natural polymers // *Hydrogels based on natural polymers*. – Amsterdam, 2020. – P. 51-89.
80. Y. Luo, Q. Wang / Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2014. – V. 64. – P. 353-367.

81. M. Ishihara, S. Kishimoto, S. Nakamura, Y. Sato, H. Hattori / Polyelectrolyte complexes of natural polymers and their biomedical applications // *Polymers*. – 2019. – V. 11, № 4. – P. 672.
82. L. Zhang, Y. Ma, X. Pan, S. Chen, H. Zhuang, S. Wang / A composite hydrogel of chitosan/heparin/poly (gamma-glutamic acid) loaded with superoxide dismutase for wound healing // *Carbohydr Polym.* – 2018. – V. 180. – P. 168-174.
83. M. P. da Costa, I. L. de Mello Ferreira, M. T. de Macedo Cruz / New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay // *Carbohydr Polym.* – 2016. – V. 146. – P. 123-30.
84. D. J. Maciel, I. L. d. M. Ferreira / Properties evaluation of polyelectrolyte complex based on iota carrageenan and chitosan in acidic and basic media // *Materials Letters*. – 2018. – V. 229. – P. 142-147.
85. Y. Chen, X. Yan, J. Zhao, H. Feng, P. Li, Z. Tong, Z. Yang, S. Li, J. Yang, S. Jin / Preparation of the chitosan/poly(glutamic acid)/alginate polyelectrolyte complexing hydrogel and study on its drug releasing property // *Carbohydr Polym.* – 2018. – V. 191. – P. 8-16.
86. R. Gobinath, G. P. Ganapathy, E. Gayathiri, A. A. Salunkhe, H. R. Pourghasemi / Ecoengineering practices for soil degradation protection of vulnerable hill slopes // *Computers in earth and environmental sciences*. – Amsterdam, 2022. – P. 255-270.
87. T. Gomiero / Soil degradation, land scarcity and food security: Reviewing a complex challenge // *Sustainability*. – 2016. – V. 8, № 3. – P. 281.
88. R. Tetteh / Chemical soil degradation as a result of contamination: A review // *Journal of Soil Science and Environmental Management*. – 2015. – V. 6. – P. 301-308.
89. W. Amelung, D. Bossio, W. de Vries, I. Kögel-Knabner, J. Lehmann, R. Amundson, R. Bol, C. Collins, R. Lal, J. Leifeld, B. Minasny, G. Pan, K. Paustian, C. Rumpel, J. Sanderman, J. W. van Groenigen, S. Mooney, B. van Wesemael, M. Wander, A. Chabbi / Towards a global-scale soil climate mitigation strategy // *Nature Communications*. – 2020. – V. 11, № 1. – P. 5427.

90. E. Tsoraeva, P. Alborova, L. Bazaeva, D. Khanaeva, B. Kozyrev / Modern innovative and unconventional methods to combat soil erosion // E3S Web Conf. – 2021. – V. 284. – P. 02003.
91. J. H. Quastel, D. M. Webley / The effects of the addition to soil of alginic acid and of other forms of organic matter on soil aeration // The Journal of Agricultural Science. – 2009. – V. 37, № 3. – P. 257-266.
92. R. M. Hedrick, D. T. Mowry / Effect of synthetic polyelectrolytes on aggregation, aeration, and water relationships of soil // Soil Science. – 1952. – V. 73, № 6.
93. J. H. Quastel / 'Krilium' and synthetic soil conditioners // Nature. – 1953. – V. 171, № 4340. – P. 7-10.
94. S. D. Nelson / Krilium: The famous soil conditioner of the 1950s // Handbook of soil conditioners. – Boca Raton, 2020. – P. 385-398.
95. J. S. Tingle, J. K. Newman, S. L. Larson, C. A. Weiss, J. F. Rushing / Stabilization mechanisms of nontraditional additives // Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board. – 2007. – V. 1989-2, № 1. – P. 59-67.
96. E. Wade, R. Zowada, R. Foudazi / Alginate and guar gum spray application for improving soil aggregation and soil crust integrity // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2021. – V. 2. – P. 100114.
97. O. Yakimenko, A. Ziganshina, V. Terekhova, I. Panova, M. Gladkova, M. Timofeev, A. Yaroslavov / Ecotoxicity of polyelectrolyte formulations in water and soil matrices // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – V. 29, № 43. – P. 65489-65499.
98. W. J. Orts, A. Roa-Espinosa, R. E. Sojka, G. M. Glenn, S. H. Imam, K. Erlacher, J. S. Pedersen / Use of synthetic polymers and biopolymers for soil stabilization in agricultural, construction, and military applications // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2007. – V. 19, № 1. – P. 58-66.
99. R. E. Sojka, D. L. Bjorneberg, J. A. Entry, R. D. Lentz, W. J. Orts / Polyacrylamide in agriculture and environmental land management // Advances in Agronomy. – 2007. – V. 92. – P. 75-162.
100. R. A. Ruehrwein, D. W. Ward / Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes // Soil Science. – 1952. – V. 73, № 6. – P. 485-492.

101. S. S. Dryabina, M. S. Rudenko, Y. V. Shulevich, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov / Specifics of kaolin dispersion flocculation due to a polyelectrolyte complex formation on particle surface // *Colloid and Polymer Science*. – 2020. – V. 298, № 6. – P. 519-533.
102. W. A. F. Deer, R. A. Howie, J. Zussman / *An introduction to the rock-forming minerals*. // – London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013. – 506 p.
103. A. M. Palomino, S. E. Burns, J. C. Santamarina / Mixtures of fine-grained minerals – kaolinite and carbonate grains // *Clays and Clay Minerals*. – 2008. – V. 56, № 6. – P. 599-611.
104. E. Tombácz, M. Szekeres / Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite // *Applied Clay Science*. – 2006. – V. 34, № 1-4. – P. 105-124.
105. B. K. G. Theng / Clay-polymer interactions: Summary and perspectives // *Clays and Clay Minerals*. – 1982. – V. 30, № 1. – P. 1-10.
106. M. Ben-Hur, M. Malik, J. Letey, U. Mingelgrin / Adsorption of polymers on clays as affected by clay charge and structure, polymer properties, and water quality // *Soil Science*. – 1992. – V. 153, № 5. – P. 349-356.
107. R. L. Parfitt, D. J. Greenland / Adsorption of polysaccharides by montmorillonite // *Soil Science Society of America Journal*. – 1970. – V. 34, № 6. – P. 862-866.
108. A. S. Michaels, O. Morelos / Polyelectrolyte adsorption by kaolinite // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1955. – V. 47, № 9. – P. 1801-1809.
109. M. F. De Boodt / Applications of polymeric substances as physical soil conditioners // *Soil colloids and their associations in aggregates*. – Boston, MA, 1990. – P. 517-556.
110. D. L. Bouranis, A. G. Theodoropoulos, J. B. Drossopoulos / Designing synthetic polymers as soil conditioners // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 2008. – V. 26, № 9-10. – P. 1455-1480.
111. M. Ben-Hur / Using synthetic polymers as soil conditioners to control runoff and soil loss in arid and semi-arid regions—a review // *Soil Research*. – 2006. – V. 44, № 3. – P. 191-204.

112. J. Huang, R. B. Kogbara, N. Hariharan, E. A. Masad, D. N. Little / A state-of-the-art review of polymers used in soil stabilization // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 305. – P. 124685.
113. C. A. Seybold / Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 2008. – V. 25, № 11-12. – P. 2171-2185.
114. R. Lentz, R. Sojka, C. Ross / Polymer charge and molecular weight effects on treated irrigation furrow processes // *International Journal of Sediment Research*. – 2000. – V. 15. – P. 17-30.
115. Z. Tang, T. Lei, J. Yu, I. Shainberg, A. I. Mamedov, M. Ben-Hur, G. J. Levy / Runoff and interrill erosion in sodic soils treated with dry pam and phosphogypsum // *Soil Science Society of America Journal*. – 2006. – V. 70, № 2. – P. 679-690.
116. J. Yu, T. Lei, I. Shainberg, A. I. Mamedov, G. J. Levy / Infiltration and erosion in soils treated with dry pam and gypsum // *Soil Science Society of America Journal*. – 2003. – V. 67, № 2. – P. 630-636.
117. A. I. Mamedov, L. E. Wagner, C. Huang, L. D. Norton, G. J. Levy / Polyacrylamide effects on aggregate and structure stability of soils with different clay mineralogy // *Soil Science Society of America Journal*. – 2010. – V. 74, № 5. – P. 1720-1732.
118. C.-Y. Dou, F.-H. Li, L. S. Wu / Soil erosion as affected by polyacrylamide application under simulated furrow irrigation with saline water // *Pedosphere*. – 2012. – V. 22, № 5. – P. 681-688.
119. A. Inbar, M. Ben-Hur, M. Sternberg, M. Lado / Using polyacrylamide to mitigate post-fire soil erosion // *Geoderma*. – 2015. – V. 239-240. – P. 107-114.
120. Z. Chen, W. Chen, C. Li, Y. Pu, H. Sun / Effects of polyacrylamide on soil erosion and nutrient losses from substrate material in steep rocky slope stabilization projects // *Science of The Total Environment*. – 2016. – V. 554-555. – P. 26-33.
121. S. H. Sadeghi, M. Kiani-Harchegani, Z. Hazbavi, P. Sadeghi, R. Angulo-Jaramillo, L. Lassabatere, H. Younesi / Field measurement of effects of individual and combined application of biochar and polyacrylamide on erosion variables in loess and marl soils // *Science of The Total Environment*. – 2020. – V. 728. – P. 138866.

122. B. Aldabbagh, J. B. Auda, H. Alesa, N. Adnan, O. Hmaizah / Managing the soil erosion through the use of polyacrylamide: An empirical study // The food security, biodiversity, and climate nexus. – Cham, 2022. – P. 479-485.
123. R. Mukhopadhyay, P. R. Gajri, M. R. Chaudhary / Synthesis of a soil conditioner from acrylic waste and its effect on aggregate stability and moisture retention in two soils // Arid Soil Research and Rehabilitation. – 1994. – V. 8, № 2. – P. 179-186.
124. A. S. Michaels, T. W. Lambe / Soil flocculants and stabilizers, laboratory evaluation of polyelectrolytes as soil flocculants and aggregate stabilizers // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – V. 1, № 13. – P. 835-843.
125. Y. Liang, T.-C. J. Yeh, C. Ma, J. Zhang, W. Xu, D. Yang, Y. Hao / Experimental investigation on hole erosion behaviors of chemical stabilizer treated soil // Journal of Hydrology. – 2021. – V. 594. – P. 125647.
126. I. Chang, M. Lee, A. T. P. Tran, S. Lee, Y.-M. Kwon, J. Im, G.-C. Cho / Review on biopolymer-based soil treatment (bpst) technology in geotechnical engineering practices // Transportation Geotechnics. – 2020. – V. 24. – P. 100385.
127. N. Hataf, P. Ghadir, N. Ranjbar / Investigation of soil stabilization using chitosan biopolymer // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 170. – P. 1493-1500.
128. N. Latifi, S. Horpibulsuk, L. Meehan Christopher, Z. Abd Majid Muhd, M. Tahir Mahmood, T. Mohamad Edy / Improvement of problematic soils with biopolymer—an environmentally friendly soil stabilizer // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2017. – V. 29, № 2. – P. 04016204.
129. I. Chang, J. Im, S.-W. Lee, G.-C. Cho / Strength durability of gellan gum biopolymer-treated korean sand with cyclic wetting and drying // Construction and Building Materials. – 2017. – V. 143. – P. 210-221.
130. T. Berninger, N. Dietz, Ó. González López / Water-soluble polymers in agriculture: Xanthan gum as eco-friendly alternative to synthetics // Microbial Biotechnology. – 2021. – V. 14, № 5. – P. 1881-1896.
131. O. Belous, D. Ambrazaitienė, A. Zukauskaitė, G. Shulga / Utilisation of lignin waste for preventing soil erosion // Environmental Research, Engineering and Management. – 2006. – V. 1, № 35. – P. 43-51.

132. A. H. Vakili, M. Salimi, Y. Lu, M. Shamsi, Z. Nazari / Strength and post-freeze-thaw behavior of a marl soil modified by lignosulfonate and polypropylene fiber: An environmentally friendly approach // *Construction and Building Materials*. – 2022. – V. 332. – P. 127364.
133. I. G. Panova, A. V. Sybachin, V. V. Spiridonov, K. Kydralieva, S. Jorobekova, A. B. Zezin, A. A. Yaroslavov / Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: Promising candidates for protection of soils // *Geoderma*. – 2017. – V. 307. – P. 91-97.
134. I. Panova, A. Drobyazko, V. Spiridonov, A. Sybachin, K. Kydralieva, S. Jorobekova, A. Yaroslavov / Humics-based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: Model investigation // *Land Degradation & Development*. – 2019. – V. 30, № 3. – P. 337-347.
135. A. Zinchenko, T. Sakai, K. Morikawa, M. Nakano / Efficient stabilization of soil, sand, and clay by a polymer network of biomass-derived chitosan and carboxymethyl cellulose // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10, № 1. – P. 107084.
136. O. A. Novoskoltseva, A. A. Belov, N. G. Loiko, Y. A. Nikolaev, I. G. Panova, A. A. Yaroslavov / Biodegradable interpolycomplexes for anti-erosion stabilization of soil and sand // *Polymers (Basel)*. – 2022. – V. 14, № 24. – P. 5383.
137. B. K. Mussabayeva, Z. S. Kassymova, L. K. Orazzhanova, A. N. Klivenko, A. N. Sabitova, B. B. Bayakhmetova / Interpolyelectrolyte complex chitosan – alginate for soil structuring // *Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series*. – 2022. – V. 107, № 3. – P. 102-114.
138. L. K. Orazzhanova, Z. S. Kassymova, B. K. Mussabayeva, A. N. Klivenko / Soil structuring in the presence of the chitosan–polyacrylic acid interpolymer complex // *Eurasian Soil Science*. – 2020. – V. 53, № 12. – P. 1773-1781.
139. K. S. Kazanskii, S. A. Dubrovskii / Chemistry and physics of “agricultural” hydrogels // *Polyelectrolytes hydrogels chromatographic materials*. – Berlin, 1992. – P. 97-133.
140. M. R. Guilherme, F. A. Aouada, A. R. Fajardo, A. F. Martins, A. T. Paulino, M. F. T. Davi, A. F. Rubira, E. C. Muniz / Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides

for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review // *European Polymer Journal*. – 2015. – V. 72. – P. 365-385.

141. M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian, S. Doroudiani, K. Kabiri / Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45, № 21. – P. 5711-5735.

142. T. A. Adjuik, S. E. Nokes, M. D. Montross, O. Wendroth / The impacts of bio-based and synthetic hydrogels on soil hydraulic properties: A review // *Polymers*. – 2022. – V. 14, № 21. – P. 4721.

143. W. Abobatta / Impact of hydrogel polymer in agricultural sector // *Advances in Agriculture and Environmental Science: Open Access (AAEOA)*. – 2018. – V. 1, № 2. – P. 59-64.

144. M. Rizwan, S. Rubina Gilani, A. Iqbal Durani, S. Naseem / Materials diversity of hydrogel: Synthesis, polymerization process and soil conditioning properties in agricultural field // *Journal of Advanced Research*. – 2021. – V. 33. – P. 15-40.

145. J. F. Louf, N. B. Lu, M. G. O'Connell, H. J. Cho, S. S. Datta / Under pressure: Hydrogel swelling in a granular medium // *Sci Adv*. – 2021. – V. 7, № 7. – P. eabd2711.

146. J. Misiewicz, K. Lejcuś, J. Dąbrowska, D. Marczak / The characteristics of absorbency under load (aul) for superabsorbent and soil mixtures // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9, № 1. – P. 18098.

147. K. Lejcuś, M. Śpitalniak, J. Dąbrowska / Swelling behaviour of superabsorbent polymers for soil amendment under different loads // *Polymers*. – 2018. – V. 10, № 3. – P. 271.

148. S. A. Dubrovskii, M. V. Afanas'eva, M. A. Lagutina, K. S. Kazanskii / Comprehensive characterization of superabsorbent polymer hydrogels // *Polymer Bulletin*. – 1990. – V. 24, № 1. – P. 107-113.

149. A. Maghchiche, A. Haouam, B. Immirzi / Use of polymers and biopolymers for water retaining and soil stabilization in arid and semiarid regions // *Journal of Taibah University for Science*. – 2010. – V. 4. – P. 9-16.

150. А. Кульман / Искусственные структурообразователи почвы. // – Москва: Колос, 1982. – 158 с.

151. M. M. E. Zumrawi, A. E. Mohammed / Effects of poly vinyl acetate on characteristics of expansive soil // *Journal of Materials and Engineering Structures*. – 2019. – V. 6, № 2. – P. 167-176.
152. L. Ekebafé, D. Ogbeifun, F. Okieimen / Polymer applications in agriculture // *Biokemistri*. – 2011. – V. 23. – P. 81-89.
153. D. Jhurry. Agricultural polymers // *Second Annual Meeting of Agricultural Scientists – Réduit, Mauritius: Food and Agricultural Research Council, 1997*. – C. 109-113.
154. A. Akelah / Polymers in plantation and plants protection // *Functionalized polymeric materials in agriculture and the food industry*. – NY, 2013. – P. 65-131.
155. Wallace, A. Wallace, R. E. Terry / *Handbook of soil conditioners*. // – Boca Raton: CRC Press, 2020. – 616 p.
156. A. Saha, S. Sekharan, U. Manna / Superabsorbent hydrogel (sah) as a soil amendment for drought management: A review // *Soil and Tillage Research*. – 2020. – V. 204. – P. 104736.
157. M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemand / Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polymer: Effect of polymer in the drying of the soil and the quality of certain plants // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 83, № 2. – P. 234-243.
158. S. S. Dorraji, A. Golchin, S. Ahmadi / The effects of hydrophilic polymer and soil salinity on corn growth in sandy and loamy soils // *Clean Soil Air Water*. – 2010. – V. 38. – P. 584-591.
159. O. Mohawesh, W. Durner / Effects of bentonite, hydrogel and biochar amendments on soil hydraulic properties from saturation to oven dryness // *Pedosphere*. – 2019. – V. 29, № 5. – P. 598-607.
160. R. D. Lentz / Long-term water retention increases in degraded soils amended with cross-linked polyacrylamide // *Agronomy Journal*. – 2020. – V. 112, № 4. – P. 2569-2580.

161. S. Kim, G. Iyer, A. Nadarajah, J. M. Frantz, A. L. Spongberg / Polyacrylamide hydrogel properties for horticultural applications // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2010. – V. 15, № 5. – P. 307-318.
162. A. V. Smagin, N. B. Sadovnikova, E. I. Nikolaeva / Thermodynamic analysis of the effect of strongly swelling polymer hydrogels on the physical state of soil and sediment samples // *Eurasian Soil Science*. – 2014. – V. 47, № 2. – P. 78-88.
163. A. V. Smagin / Column-centrifugation method for determining water retention curves of soils and disperse sediments // *Eurasian Soil Science*. – 2012. – V. 45, № 4. – P. 416-422.
164. L. M. Schwarte, K. Podual, N. A. Peppas / Cationic hydrogels for controlled release of proteins and other macromolecules // *Tailored polymeric materials for controlled delivery systems*. – Washington, 1998. – P. 56-66.
165. D.-C. Hwang, S. Damodaran / Chemical modification strategies for synthesis of protein-based hydrogel // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1996. – V. 44, № 3. – P. 751-758.
166. B. Song, H. Liang, R. Sun, P. Peng, Y. Jiang, D. She / Hydrogel synthesis based on lignin/sodium alginate and application in agriculture // *Int J Biol Macromol*. – 2020. – V. 144. – P. 219-230.
167. L. Sartore, G. Vox, E. Schettini / Preparation and performance of novel biodegradable polymeric materials based on hydrolyzed proteins for agricultural application // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2013. – V. 21, № 3. – P. 718-725.
168. M. M. Iftime, G. L. Ailiesei, E. Ungureanu, L. Marin / Designing chitosan based eco-friendly multifunctional soil conditioner systems with urea controlled release and water retention // *Carbohydr Polym*. – 2019. – V. 223. – P. 115040.
169. C. Demitri, F. Scalera, M. Madaghiele, A. Sannino, A. Maffezzoli / Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture // *International Journal of Polymer Science*. – 2013. – V. 2013. – P. 1-6.

170. M. Mohamady Ghobashy / Chapter 12 - the application of natural polymer-based hydrogels for agriculture // *Hydrogels based on natural polymers.* – Amsterdam, 2020. – P. 329-356.
171. W. E. Rudzinski, A. M. Dave, U. H. Vaishnav, S. G. Kumbar, A. R. Kulkarni, T. M. Aminabhavi / *Hydrogels as controlled release devices in agriculture // Designed Monomers and Polymers.* – 2012. – V. 5, № 1. – P. 39-65.
172. K. Sharma, V. Kumar, B. S. Kaith, V. Kumar, S. Som, S. Kalia, H. C. Swart / *A study of the biodegradation behaviour of poly(methacrylic acid/aniline)-grafted gum ghatti by a soil burial method // RSC Advances.* – 2014. – V. 4, № 49. – P. 25637-25649.
173. H. Ismail, M. Irani, Z. Ahmad / *Starch-based hydrogels: Present status and applications // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.* – 2013. – V. 62, № 7. – P. 411-420.
174. X. Hou, Y. Li, Y. Pan, Y. Jin, H. Xiao / *Controlled release of agrochemicals and heavy metal ion capture dual-functional redox-responsive hydrogel for soil remediation // Chem Commun (Camb).* – 2018. – V. 54, № 97. – P. 13714-13717.
175. F. Etemadi Baloch, D. Afzali, F. Fathirad / *Design of acrylic acid/nanoclay grafted polysaccharide hydrogels as superabsorbent for controlled release of chlorpyrifos // Applied Clay Science.* – 2021. – V. 211. – P. 106194.
176. R. A. Ramli / *Slow release fertilizer hydrogels: A review // Polymer Chemistry.* – 2019. – V. 10, № 45. – P. 6073-6090.
177. F. L. Buchholz / *Superabsorbent polymers // Encyclopedia of polymer science and technology.* – New Jersey, 2006. – P. 1-17.
178. F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H. M. Akil / *Classification, processing and application of hydrogels: A review // Materials Science and Engineering: C.* – 2015. – V. 57. – P. 414-433.
179. N. Thombare, S. Mishra, M. Z. Siddiqui, U. Jha, D. Singh, G. R. Mahajan / *Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications // Carbohydrate Polymers.* – 2018. – V. 185. – P. 169-178.

180. A. Alkhasha, A. Al-Omran / Evaluating the effects of biochar and sap polymer on soil physical quality indices // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 2020. – V. 51, № 8. – P. 1123-1135.
181. Y. Yang, J. Wu, S. Zhao, C. Gao, X. Pan, D. W. S. Tang, M. van der Ploeg / Effects of long-term super absorbent polymer and organic manure on soil structure and organic carbon distribution in different soil layers // *Soil and Tillage Research*. – 2021. – V. 206. – P. 104781.
182. Y. Zhang, Q. Chen, Z. Dai, Y. Dai, F. Xia, X. Zhang / Nanocomposite adhesive hydrogels: From design to application // *J Mater Chem B*. – 2021. – V. 9, № 3. – P. 585-593.
183. A. Cholewinski, F. Yang, B. Zhao / Algae–mussel-inspired hydrogel composite glue for underwater bonding // *Materials Horizons*. – 2019. – V. 6, № 2. – P. 285-293.
184. Z. Li, C. Yu, H. Kumar, X. He, Q. Lu, H. Bai, K. Kim, J. Hu / The effect of crosslinking degree of hydrogels on hydrogel adhesion // *Gels*. – 2022. – V. 8, № 10. – P. 682.
185. J. P. O'Shea, G. G. Qiao, G. V. Franks / Solid-liquid separations with a temperature-responsive polymeric flocculant: Effect of temperature and molecular weight on polymer adsorption and deposition // *J Colloid Interface Sci*. – 2010. – V. 348, № 1. – P. 9-23.
186. T. Cosgrove, P. C. Griffiths, P. M. Lloyd / Polymer adsorption. The effect of the relative sizes of polymer and particle // *Langmuir*. – 1995. – V. 11, № 5. – P. 1457-1463.
187. S. Al-Hajri, S. M. Mahmood, S. Akbari, H. Abdulelah, N. Yekeen, N. Saraih / Experimental investigation and development of correlation for static and dynamic polymer adsorption in porous media // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – V. 189. – P. 106864.
188. C. G. T. Evans, D. Herbert, D. W. Tempest / Chapter xiii the continuous cultivation of micro-organisms: 2. Construction of a chemostat // *Methods in microbiology*. – NY, 1970. – P. 277-327.
189. A. A. Belov, V. S. Cheptsov, N. A. Manucharova, Z. S. Ezhelev / Bacterial communities of novaya zemlya archipelago ice and permafrost // *Geosciences*. – 2020. – V. 10, № 2. – P. 67.

190. J. Liu, Y. Bai, Z. Song, Y. Lu, W. Qian, D. P. Kanungo. Evaluation of strength properties of sand modified with organic polymers // *Polymers*. – 2018.
191. Д. Д. Хайдапова, Е. А. Пестонова / Прочность структурных связей в почвенных пастах и агрегатах в зависимости от влажности // *Почвоведение*. – 2007. № 11. – С. 1330-1335.
192. M. T. van Genuchten / A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils // *Soil Science Society of America Journal*. – 1980. – V. 44, № 5. – P. 892-898.
193. X. Yang, X. You / Estimating parameters of van genuchten model for soil water retention curve by intelligent algorithms // *Applied Mathematics & Information Sciences*. – 2013. – V. 7, № 5. – P. 1977-1983.
194. А. Д. Воронин / Структурно-функциональная гидрофизика почв. // – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 204 с.
195. А. В. Смагин, Н. Б. Садовникова, Е. И. Николаева / Термодинамический анализ влияния сильнонабухающих полимарных гидрогелей на физическое состояние образцов почв и грунтов // *Почвоведение*. – 2014. – Т. 2. – С. 192-202.
196. А. V. Smagin / Thermodynamic concept of water retention and physical quality of the soil // *Agronomy*. – 2021. – V. 11, № 9. – P. 1686.
197. E. V. Shein, D. I. Shcheglov, V. V. Moskvina / Simulation of water permeability processes in chernozems of the kamennaya steppe // *Eurasian Soil Science*. – 2012. – V. 45, № 6. – P. 578-587.
198. L. O. Ilyasov, K. Ogawa, I. G. Panova, A. A. Yaroslavov, Y. Adachi / Initial-stage dynamics of flocculation of cationic colloidal particles induced by negatively charged polyelectrolytes, polyelectrolyte complexes, and microgels studied using standardized colloid mixing // *Langmuir*. – 2020. – V. 36, № 29. – P. 8375-8383.
199. I. G. Panova, L. O. Ilyasov, D. D. Khaidapova, A. S. Bashina, A. V. Smagin, K. Ogawa, Y. Adachi, A. A. Yaroslavov / Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – V. 610. – P. 125635.

200. И. Г. Панова, Л. О. Ильясов, Д. Д. Хайдапова, К. Ogawa, Y. Adachi, A. A. Ярославов / Полиэлектrolитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии // Высокомолекулярные соединения Б. – 2020. – Т. 62, № 5. – С. 364-371.
201. Л. О. Ильясов, I. G. Panova, P. O. Kushchev, A. A. Belov, I. A. Maksimova, A. V. Smagin, A. A. Yaroslavov / Sparsely cross-linked hydrogel with starch fragments as a multifunctional soil conditioner // Journal of Composites Science. – 2022. – V. 6, № 11. – P. 347.
202. Л. О. Ильясов, A. V. Shibaev, I. G. Panova, P. O. Kushchev, O. E. Philippova, A. A. Yaroslavov / Relationship between swelling and mechanical properties of cross-linked polymers mixed with sand // Mendeleev Communications. – 2023. – V. 33, № 1. – P. 80-82.
203. Л. О. Ильясов, И. Г. Панова, Н. А. Храбров, П. О. Куцев, Н. Г. Лойко, Ю. А. Николаев, А. А. Ярославов / Редкосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противоэрозионным действием // Высокомолекулярные соединения Б. – 2021. – Т. 63, № 6. – С. 479-487.
204. А. Л. Смит / Прикладная ик-спектроскопия : Основы, техника, аналитическое применение. // – Москва: Мир, 1982. – 327 с.
205. A. Smagin, I. Panova, Л. Ильясов, К. Ogawa, Y. Adachi, A. Yaroslavov / Water retention in sandy substrates modified by cross-linked polymeric microgels and their complexes with a linear cationic polymer // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – V. 138, № 31. – P. 138:e50754.
206. E. A. Litmanovich, E. V. Kotova, V. V. Efremov / Dilute-semidilute regime crossover in aqueous solutions of poly(acrylic acid)-sodium poly(styrene sulfonate) mixtures // Colloid and Polymer Science. – 2019. – V. 297, № 3. – P. 371-385.
207. V. Y. Rudyak, A. V. Sergeev, E. Y. Kozhunova, V. S. Molchanov, O. E. Philippova, A. V. Chertovich / Viscosity of macromolecules with complex architecture // Polymer. – 2022. – V. 244. – P. 124622.

208. A. K. Denisin, B. L. Pruitt / Tuning the range of polyacrylamide gel stiffness for mechanobiology applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8, № 34. – P. 21893-21902.
209. B. Narjary, P. Aggarwal, A. Singh, D. Chakraborty, R. Singh / Water availability in different soils in relation to hydrogel application // *Geoderma*. – 2012. – V. 187-188. – P. 94-101.
210. R. Kostka-Rick, W. J. Manning / Radish (*raphanus sativus* l.): A model for studying plant responses to air pollutants and other environmental stresses // *Environmental Pollution*. – 1993. – V. 82, № 2. – P. 107-138.
211. P. Jin, L. Zhang, P. Yuan, Z. Kang, G. Du, J. Chen / Efficient biosynthesis of polysaccharides chondroitin and heparosan by metabolically engineered *bacillus subtilis* // *Carbohydr Polym*. – 2016. – V. 140. – P. 424-32.