

На правах рукописи



Ильясов Леонид Олегович

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

1.4.7. Высокмолекулярные соединения,
химические науки

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории синтеза и изучения свойств полимеров Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Панова Ирина Геннадьевна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич
доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН), отдел полимерных конструкционных материалов, лаборатория термостойких термопластов, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией

Шулевич Юлия Владимировна
доктор химических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», химико-технологический факультет, кафедра «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров», профессор

Насимова Ирина Рашитовна
кандидат физико-математических наук
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», факультет фундаментальной физико-химической инженерии, доцент

Защита диссертации состоится «01» ноября 2023 г. в 15 час.00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501

E-mail: dolgova2003@mail.ru (Долгова А.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.9), illeo98@mail.ru (Ильясов Л.О., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.9/2623>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.9,
кандидат химических наук



А.А. Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

деструктировать 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 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-(органоминеральных) 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 влагоудерживающие 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 влагоудерживающие 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 макроразмерные полианионы сетчатого строения при взаимодействии с поликатионом линейного строения формируют интерполиэлектролитные 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 полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов.

4. Эффективность использования полиэлектролитов 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 макроразмерных полиэлектролитов 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.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (211 наименований). Работа изложена на 151 страницах, содержит 68 рисунков, 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы: обоснована актуальность направления исследования, обозначены практическая и теоретическая значимость результатов, полученных в работе, и продемонстрирована научная новизна; сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описаны объекты и методы исследования; выделены положения, выносимые на защиту, и приведены сведения о достоверности и апробации результатов.

Глава 1 является обзором литературы, в котором описаны методы синтеза сетчатых полиэлектролитов (ПЭ#), основные положения термодинамики набухания, особенности протекания интерполиэлектролитных взаимодействий в системах «линейный-линейный полиэлектролиты» и «сетчатый-линейный полиэлектролиты» и примеры применения полиэлектролитов в качестве связующих в модельных и природных дисперсных системах. На основе литературного обзора обоснован выбор объектов исследования и сформулированы задачи работы.

Глава 2 – экспериментальная часть, в которой описываются характеристики коммерческих реагентов, использованных в работе, методики синтеза ПЭ#, получения сетчатых интерполиэлектролитных комплексов, композиционных материалов на основе полиэлектролитов и песка или почвы, а также основные экспериментальные методы изучения свойств полиэлектролитов и композиционных материалов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 3 описывает результаты и их обсуждение. Она состоит из трех основных разделов. В первом описывается синтез и характеристика анионных ПЭ#, а также особенности формирования интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК#) на основе ПЭ# и линейного поликатиона, полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ). Во втором описывается получение и изучение свойств композитов на основе минерального и органо-минерального субстратов (песка и почвы, соответственно), характеризующихся разной степенью дисперсности, с различными полиэлектролитами. В третьем приводятся результаты тестов используемых ПЭ# на токсичность по отношению к растениям (фитотоксичность), их влияния на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, а также способность разрушаться под действием микроорганизмов.

3.1. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

3.1.1. Синтез и физико-химические свойства анионного микрогеля

Методом эмульсионной радикальной полимеризации получен анионный микрогабаритный сополимер N-изопропилакриламида и акриловой кислоты с 1 вес.% содержанием сшивателя, N, N-метиленабисакриламида (ПАК#). Средневесовая молекулярная масса ПАК#, определенная методом статического светорассеяния, составила 81.000 кДа. Содержание карбоксильных групп в сополимере, определенное методом потенциометрического титрования, составило $2,85 \times 10^{-3}$ моль/г. При набухании в фосфатном буфере с pH 6,5 ПАК# образовывал раствор узкодисперсных частиц микрогеля (АМГ#) со средним гидродинамическим радиусом, $R_h = 215 \pm 15$ нм (рис. 1А).

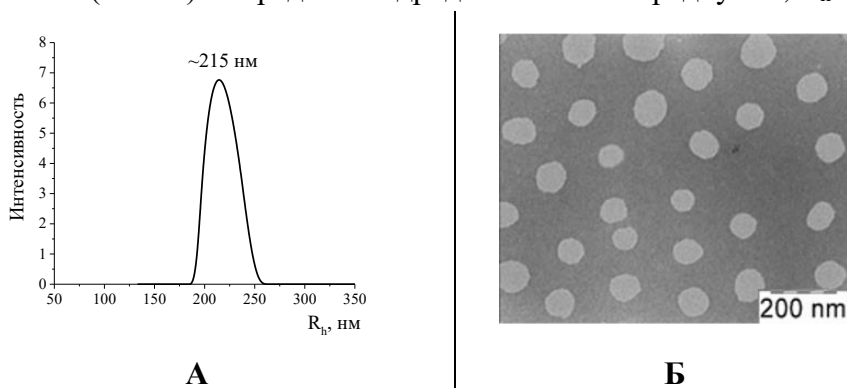


Рисунок 1. А) Распределение по размерам микрогеля по данным динамического светорассеяния. 10^{-3} М фосфатный буфер, pH 6,5; Б) Микрофотография частиц микрогабаритного сополимера в сухом состоянии.

В сухом состоянии средний радиус частиц по данным электронной микроскопии составил 35 ± 5 нм (рис. 1Б). Растворы микрогеля сохраняли коллоидную стабильность (не агрегировали) благодаря высокому отрицательному поверхностному заряду частиц, электрофоретическая подвижность (ЭФП) которых составила $-3,4$ (мкм/с)/(В/см). Степень набухания АМГ# определяли по формуле: $\alpha \approx \frac{R_h^3}{R_{\text{сухого геля}}^3}$: $\alpha = 232$ в 10^{-3} М фосфатном буфере с pH 6,5.

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

За формированием ИПЭК# между АМГ# и линейным катионным ПДАДМАХ следили по изменению ЭФП и размеров частиц в смесях полиэлектролитов (ПЭ) в зависимости от соотношения функциональных групп, аммонийных (для ПДАДМАХ) и карбоксильных (для АМГ#): $Z = [RN^+]/[COOH]$. Последовательное добавление раствора ПДАДМАХ к раствору АМГ# приводило к уменьшению абсолютного значения ЭФП; нейтрализация заряда микрогелевых частиц, ЭФП = 0, достигалась при соотношении $Z = 0,76$ (рис. 2А), которое описывает состав электронейтрального стехиометрического поликомплекса АМГ#/ПДАДМАХ при рН 6,5. Дальнейшее увеличение концентрации поликатиона придавало частицам ИПЭК# положительный заряд с ЭФП=3,3(мкм/с)/(В/см). Связывание АМГ# с линейным поликатионом сопровождалось уменьшением диаметра частиц (коллапсом) микрогеля, вплоть до $Z = 0,6$ (рис. 2Б), при котором радиус частиц ИПЭК# принимал значение 120 нм. В интервале $0,6 < Z < 1$ происходила агрегация поликомплексных частиц, и формировался осадок. При $Z = 1$ регистрировались частицы ИПЭК# с наименьшим радиусом 85 нм (максимально сколлапсированные), которые вновь приобретали растворимость за счет высокого положительного заряда, вносимого адсорбированным ПДАДМАХ. Они увеличивали свой радиус по мере повышения концентрации поликатиона с 85 нм вплоть до 125 нм при $Z = 4,5$.

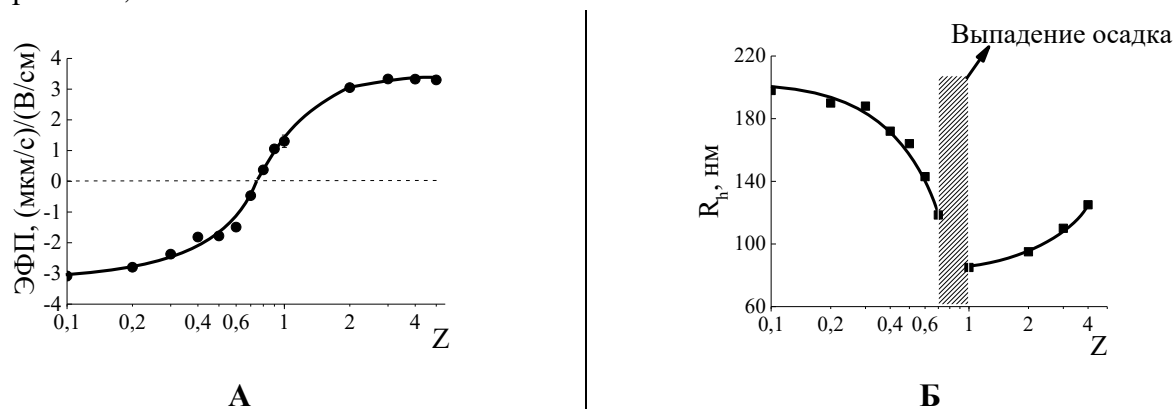


Рисунок 2. Зависимости электрофоретической подвижности (ЭФП) (А) и гидродинамического радиуса R_h (Б) частиц в 0,01 вес.% смеси микрогеля АМГ# и поликатиона ПДАДМАХ от соотношения функциональных групп $Z = [R_4N^+]/[COOH]$. 10^{-3} М фосфатный буфер, рН 6,5.

На основании полученных данных для дальнейшей работы были выбраны два состава ИПЭК#: анионный комплекс при $Z = 0,3$, размер которого сопоставим с размером нативного микрогеля ($R_h=188$ нм, степень набухания 155, далее ИПЭК#(-)), а также “сколлапсированный” катионный комплекс при $Z = 3$ ($R_h=110$ нм, степень набухания 14, далее ИПЭК#(+)). 1 вес.% дисперсии АМГ# и ИПЭК# (рис. 3) сохраняли агрегативную устойчивость в течение полугода.

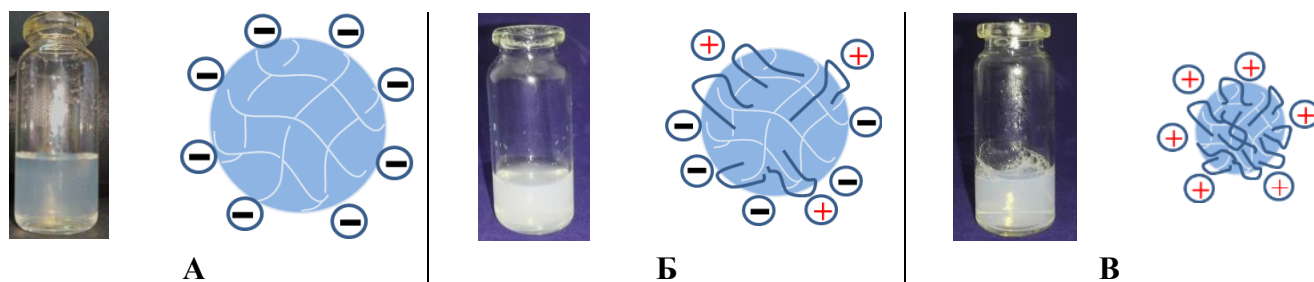


Рисунок 3. Фотографии 1 вес.% дисперсий и схематические изображения структуры: А) Исходного микрогеля ($Z = 0$); Б) Анионного поликомплекса ($Z = 0,3$); В) Катионного поликомплекса ($Z = 3$).

3.1.3. Синтез и характеристика анионных макрогелей

Радикальной графт-сополимеризацией в растворе синтезированы анионные сополимеры акрилата калия и акриламида, привитые к цепи крахмала (~3,5 вес.%), далее – АГГ#. Содержание сшивающего агента в реакционной смеси, Q, повышалось от 0,04 до 1 вес.%; соотношение остальных компонентов оставалось практически постоянным (табл. 1). Полученные при синтезе сополимеров гели сушили на воздухе, измельчали и фракционировали, пропуская через сита. В работе использовали фракцию частиц с размером менее 0,25 мм.

Таблица 1. Состав реакционной смеси при синтезе макроагрегатов анионных сополимеров.

Сополимер АГГ#	1	2	3	4	5	6
Содержание сшивки Q, вес.%	0,04	0,08	0,14	0,2	0,4	1
Весовое соотношение: акриламид / акрилат калия / крахмал / N,N'- метиленбисакриламид, вес.%	13,5 / 82,96 / 3,5 / 0,04	13,5 / 82,92 / 3,5 / 0,08	13,5 / 82,86 / 3,5 / 0,14	13,5 / 82,8 / 3,5 / 0,2	13,5 / 82,6 / 3,5 / 0,4	13,4 / 82,1 / 3,5 / 1

Состав сополимеров, очищенных от водорастворимых примесей многократным промыванием гранул в бидистиллированной воде, подтверждали методом ИК-спектроскопии: в спектрах поглощения присутствуют полосы, характерные для связей в акрилатных ($1576-1544\text{ см}^{-1}$ и 1330 см^{-1}), амидных (1672 см^{-1} и 1400 см^{-1}) группах, а также для связей С-ОН групп крахмала (широкие полосы при $1125-1000\text{ см}^{-1}$). Практически одинаковое число -COOH – групп в сополимерах, заданное при синтезе и подтвержденное методом потенциометрического титрования, составило $(6,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ моль на 1 г каждого из сополимеров. Содержание сшивающего агента, Q, являлось ключевым характеристическим параметром синтезированных АГГ#.

В водно-солевой среде гранулы сетчатых сополимеров набухали, формируя прозрачные взвеси. Зависимость степени набухания сополимеров, как отношение веса поглощенной воды к весу обезвоженного сополимера, α , от содержания сшивающего агента, Q, изучали гравиметрическим методом. Кинетические кривые набухания АГГ# показали, что все образцы достигали равновесной степени набухания менее чем за 2,5 часа (рис. 4А). При этом значение равновесной α_{max} падало с увеличением Q, составив 450 для АГГ#1 (максимум) и 90 для АГГ#6 (минимум) (рис. 4Б).

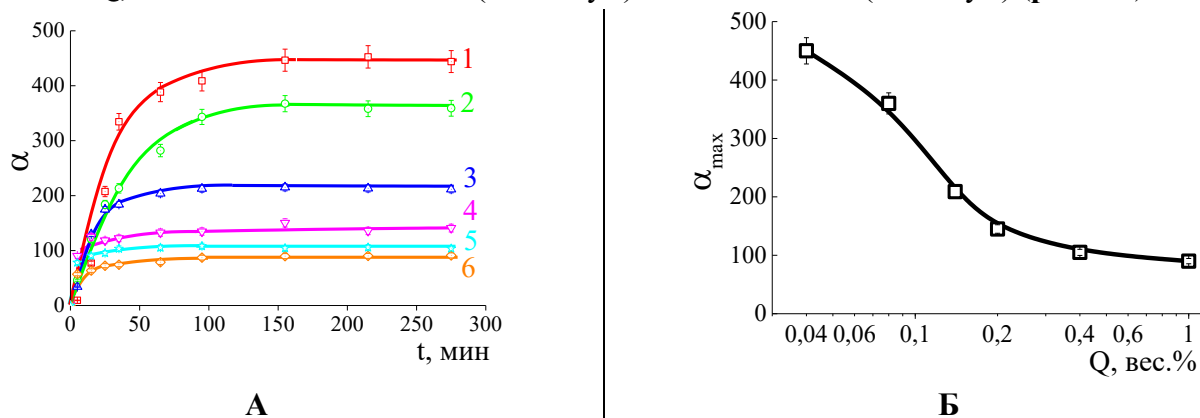


Рисунок 4. А) Зависимость степени набухания α АГГ# от времени t для макрогелей: 1 – АГГ#1, 2 – АГГ#2, 3 – АГГ#3, 4 – АГГ#4, 5 – АГГ#5, 6 – АГГ#6. Б) Зависимость равновесной степени набухания α макрогелей АГГ#1-6 от содержания сшивающего агента Q. 10^{-3} М фосфатный буфер, pH 6,5.

3.1.4. Формирование и характеристика свойств поликомплексов макрогель/полидиаллилдиметиламмоний хлорид

Для изучения особенностей взаимодействия гранул редко-сшитого АГГ#1 с линейным ПДАДМАХ готовили серию смешанных композиций с фиксированным содержанием макроразмерного гидрогеля и различным содержанием поликатиона. Состав композиций (Z) выражали в терминах отношения мольных концентраций аммонийных групп ПДАДМАХ к карбоксильным группам гидрогеля: $Z = [R_4N^+]/[COOH]$. Через сутки гидрогели с адсорбированным полимером отделяли центрифугированием и определяли ЭФП в надосадочной жидкости. Значения ЭФП супернатантов оставались равными нулю до $Z = 1,3$; при $Z > 1,3$ в супернатантах регистрировались положительно заряженные частицы (рис. 5). Полученный результат означал, что вплоть до $Z = 1,3$ поликатион количественно связывался с частицами гидрогеля.

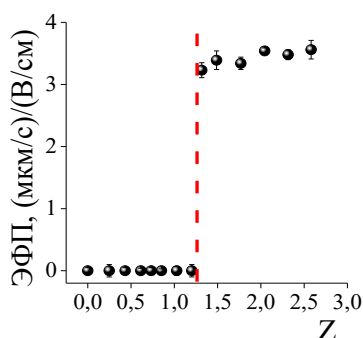


Рисунок 5. Зависимость электрофоретического подвижности ЭФП надосадочной жидкости, полученной после отделения поликомплексов из смеси макроразмерный АГГ#1/поликатион ПДАДМАХ, от отношения ионогенных групп полиэлектролитов Z .

Фазовое состояние систем макроразмерный гидрогель/поликатион наблюдали визуально (рис. 6). При небольшом содержании ПДАДМАХ вплоть до $Z = 0,25$ системы оставались визуально прозрачными.

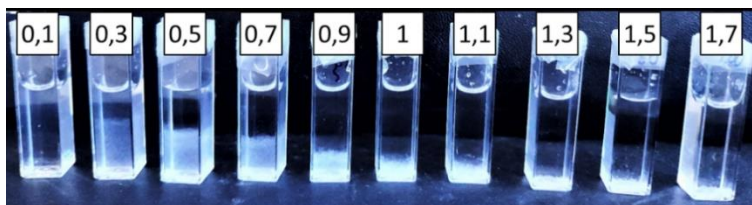


Рисунок 6. Фотографии смешанных композиций макроразмерного гидрогеля АГГ#1 и поликатиона ПДАДМАХ при разных соотношениях ионогенных групп: $Z = [R_4N^+]/[COOH]$, указанных сверху.

В дальнейшем связывание ПДАДМАХ с частицами АГГ#1 приводило к последовательному коллапсу набухших гранул, что проявлялось в зависимости от степени компенсации анионного заряда гидрогеля в выраженном фазовом разделении системы и уменьшении объема фазы гидрогеля в дисперсионном растворе вплоть до формирования осадка при $Z \geq 1,3$.

Таким образом, добавление ПДАДМАХ к набухшим сетчатым сополимерам приводит к связыванию поликатиона с анионными фрагментами гидрогелевых частиц. Согласно литературным данным, связывание начинается с периферии частиц и развивается как транспорт ПДАДМАХ внутрь полимерной сетки. Это позволяет вовлечь в электростатическое взаимодействие максимальное количество карбоксильных групп сополимеров. Перемещение катионных макромолекул внутрь геля сопровождается нейтрализацией зарядов ПЭ# и коллапсом гелевых частиц.

В последующей работе использовали два состава анионных поликомплексов с $Z = 0,1$ (АПЭК#0,1) и $Z = 0,3$ (АПЭК#0,3) с равновесной степенью набухания $\alpha_{\max} = 310$ и $\alpha_{\max} = 250$, соответственно.

3.2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для оценки эффективности использования ПЭ# в качестве связующих природных дисперсных частиц и влагоудерживающих агентов были выбраны следующие модельные субстраты:

1) мономинеральный - кварцевый песок с узким распределением частиц: 95,9 об.% 100-250 мкм и 4,1 об.% 250-1000 мкм (рис. 7А) и пор (диаметром 3-100 мкм) по размеру (рис. 7В). Площадь удельной гидрофильной поверхности составила $S = 3,3 \text{ м}^2/\text{г}$;

2) органо-минеральный - связно-песчаная почва (полидисперсный субстрат). В гранулометрическом составе преобладала фракция мелкого песка с размером частиц 50-1000 мкм (85,7 об.%); содержание «пылевидного песка» с размером частиц 0,01-50 мкм составило 12 об.% и тонкодисперсных частиц физической глины - 2,2 об.% (рис. 7Б). Размеры пор варьировались от 50 нм до 0,5 мм (рис. 7В), $S = 28,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание органического вещества составило 1,1 вес.%,

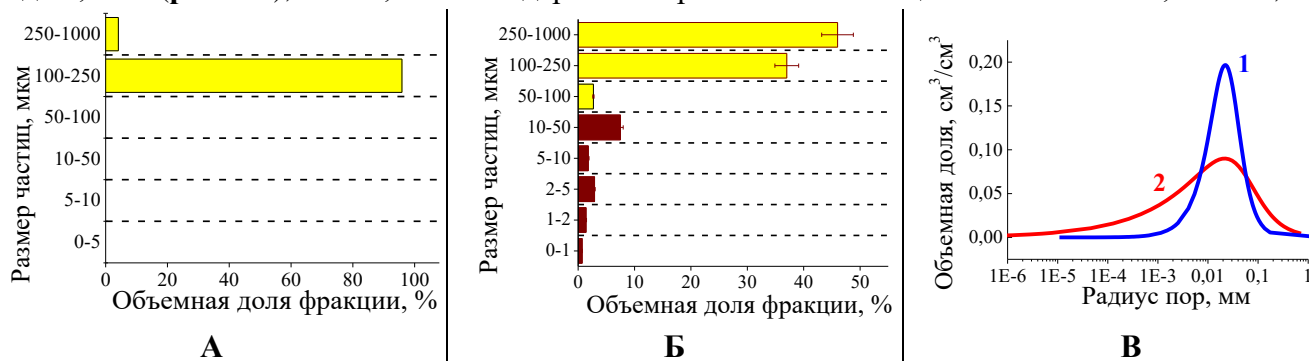


Рисунок 7. А) Гранулометрический состав кварцевого песка; Б) Гранулометрический состав почвы; В) Кривая распределения пор в субстратах по размерам: 1 – песчаный, 2 – почвенный.

По сравнению с хорошо структурированными суглинистыми почвами с высокими влагоудерживающими свойствами, оба описанных выше субстрата обладают низкой степенью связности отдельных частиц и не способны эффективно удерживать влагу в своем объеме.

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

Обработку поверхности субстратов с целью получения защитных композиционных покрытий проводили по ранее предложенному в литературе протоколу: путем разбрызгивания 1 вес.% растворов (или дисперсий) полиэлектролитов при норме расхода 2 л на 1 м² поверхности. Были использованы следующие ПЭ: микроразмерный АМГ#, а также, в качестве сравнения, образцы линейной полиакриловой кислоты (ПАК) с возрастающей молекулярной массой: $M_w = 2,1, 100, 250, 450, 1000, 4000 \text{ кДа}$. Во всех случаях нанесение полимеров и последующая сушка приводили к образованию сплошных покрытий: композиционных полимер-минеральных и полимер-(органоминеральных) корок (ППК), толщиной порядка 1-4 мм. На рис. 8 представлены фотографии типичных корок, сформировавшихся на поверхности песка (рис. 8А) и почвы (рис. 8Б).

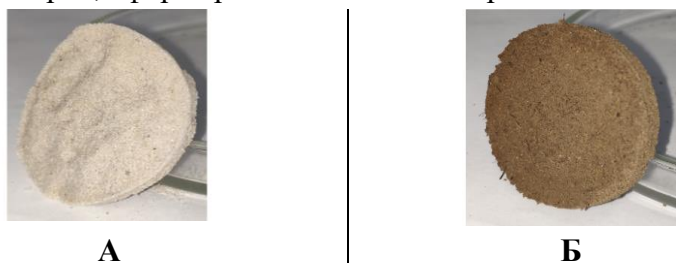


Рисунок 8. Фотографии композитных корок на основе микрогеля АМГ# и песка (А), а также микрогеля АМГ# и почвы (Б).

Механическая прочность композитов. Прочность ППК измеряли пенетрационным методом с использованием конического пластометра Ребиндера. Пенетрационная прочность позволяет количественно сопоставить эффективность полиэлектролитов в качестве полимерного связующего и хорошо отражает эффективность использования полимера для получения механически прочных

противоэрозионных покрытий. Сущность метода заключается в измерении глубины погружения металлического конуса (угол $\theta = 30^\circ$) при заданной нагрузке в образец. В качестве характеристики прочности 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). Значение P_l рассчитывается делением массы груза, действующей на образец, m , на горизонтальную проекцию погруженной площади конуса S_m : $P_l = \frac{m}{S_m}$.

Площадь проекции погруженной части конуса на плоскость (рис. 9) определяется по формуле $S_m = \pi R_m^2$, где R_m – радиус проекции (круга), связанный с глубиной погружения соотношением $R_m = h_m \operatorname{tg}(\frac{\theta}{2})$. Таким образом, пенетрационная прочность рассчитывается по формуле:

$$P_l = \frac{m}{\pi h_m^2 \operatorname{tg}^2(\frac{\theta}{2})} = \frac{ctg^2(\frac{\theta}{2})}{\pi} * \frac{m}{h_m^2 m}. \text{ С учетом } \theta = 30^\circ, \frac{ctg^2(15^\circ)}{\pi} = \frac{3,73^2}{\pi} = 4,4; P_l = 4,4 * \frac{m}{h_m^2 m}.$$

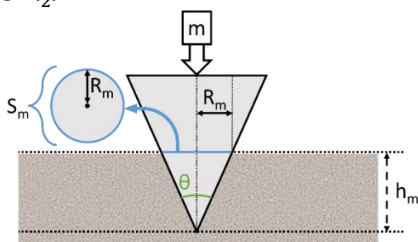


Рисунок 9. Схематическое изображение метода определения пенетрационной прочности композитной корки.

При сопоставлении полученных экспериментальных данных выделялись две особенности:

1) Зависимость прочности композиционных покрытий от молекулярной массы линейной ПАК носила экстремальный характер с максимумом при $M_w = 450$ кДа (рис. 10).

2) Прочность покрытий на основе АМГ# оказалась ~ в 4 раза выше самой прочной из корок на основе линейных макромолекул (рис. 10).

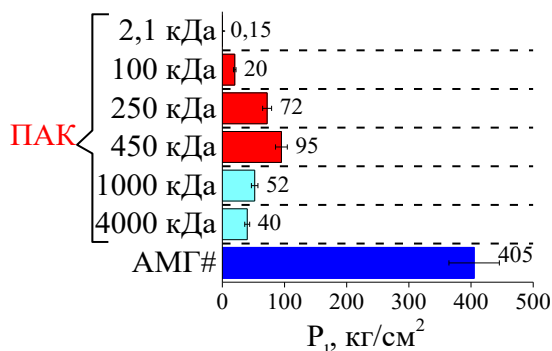


Рисунок 10. Значения пенетрационной прочности P_l композиционных корок “полимер-песок”, полученных на основе 1 вес.% растворов микрогеля АМГ# и образцов линейной полиакриловой кислоты различной молекулярной массы.

Можно предположить, что снижение прочности ППК при переходе от ПАК с $M_w = 450$ кДа к ПАК с $M_w = 1000$ кДа связано с тем, что 1 вес.% растворы высокомолекулярных полиэлектролитов в условиях низкой ионной силы являются слишком вязкими. В результате полимер плохо проникает в матрицу из концентрированных дисперсных частиц; формируется тонкое и относительно малопрочное покрытие. Действительно, динамическая вязкость 1 вес.% растворов линейных ПАК возрастала в ряду $M_w = 2,1/100/250/450/1000/4500$ кДа и составляла 3,2 / 3,4 / 3,9 / 8,4 / 480 / 8350 мПа·с. 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. Толщина ППК на основе АМГ# составляла около 4 мм.

Для объяснения полученного эффекта была проведена оценка концентрации кроссовера линейных полианионов, c^* , (то есть перехода из разбавленного в полуразбавленный концентрационный режим). И если для ПАК с $M_w = 450$ кДа она составила 2,2 вес.%, то есть выше

использованной в работе, то для ПАК с $M_w = 1000$ кДа – 0,9 вес.%, то есть ниже использованной в работе. Таким образом, сетка зацеплений макромолекул мешает проникновению и распределению полимера в порах субстрата, а также формированию прочного покрытия. С другой стороны, известно, что растворы микрогелей характеризуются значениями c^* в несколько раз превышающими концентрацию кроссовера сопоставимых им по молекулярной массе линейных полиэлектролитов вследствие более компактной структуры. 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.

При смене субстрата с песчаного на почвенный наблюдались аналогичные закономерности, но прочность ППК на основе полидисперсного субстрата, была значительно ниже, чем на основе узкодисперсного песчаного с размером частиц от 0,1 до 0,25 мм. Например, для АМГ# пенетрационная прочность упала с 405 до 31 кг/см², для ПАК с $M_w = 250$ кДа значение P_1 снизилось от 72,3 до 2,3 кг/см². Столь резкое падение можно объяснить с позиции микроструктуры ППК, изученной методом сканирующей электронной микроскопии. На **рис. 11** изображены микрофотографии ППК на основе АМГ# и песка (А, Б), а также почвы (В, Г).

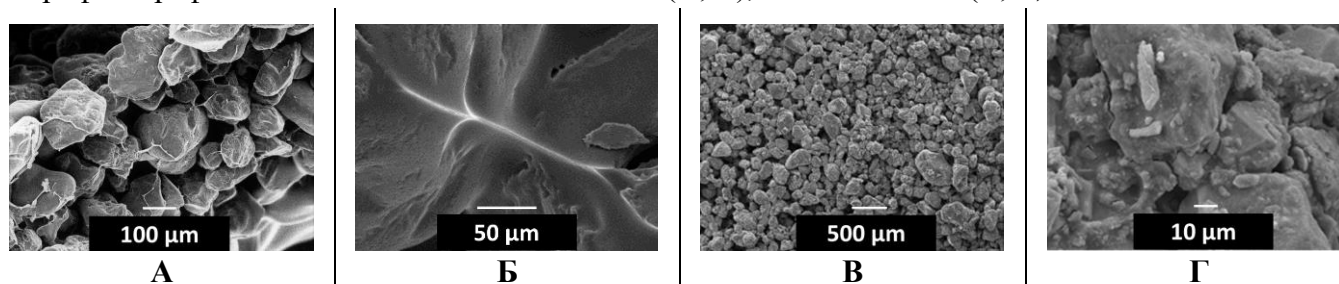


Рисунок 11. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, композитных корок на основе микрогеля АМГ# и песка (А, Б), а также почвы (В, Г).

Из полученных данных, прежде всего, следует, что в общем случае ППК представляют собой кластеры из дисперсных частиц, связанных между собой в областях контакта полимерными прослойками. 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 ($S = 28,5$ м²/г), то есть почти в 10 раз больше, чем для песка ($S = 3,3$ м²/г), и требующую, соответственно, большего количества полимерного связующего. Кроме того, мелкие частицы включаются в полимерную прослойку, объединяющую крупные частицы (**Рис. 11Г**). По-видимому, из-за этого в связующей прослойке образуются микротрещины (**Рис. 11Г**), снижающие прочность ППК.

Гидрофизические свойства композитов на основе микрогеля. Важнейшей характеристикой природных субстратов является водоудерживающая способность, отражающая, в том числе, накопление влаги в субстрате, доступной для растений. Для количественной оценки влагоудерживания песка и почвы до и после внесения полиэлектролитов использовали метод равновесного центрифугирования. Максимально насыщенный влагой образец центрифугировали при различных скоростях, то есть подвергали различному давлению, P (**рис. 12**). После каждого этапа центрифугирования измеряли количество влаги, удержанное субстратом, W вес. %.

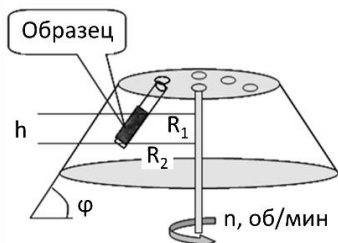


Рисунок 12. Схематическое изображение эксперимента по равновесному центрифугированию.

Приложенное давление рассчитывали из параметров центрифуги по формуле: $P = \{0,011 \cdot n^2 \cdot r \cdot \cos \varphi + g \cdot \sin \varphi\} \cdot h$, где n – количество оборотов в мин., r – усредненное расстояние от оси до образца, g – ускорение свободного падения, φ – угол наклона ячейки, h – высота образца. Полученные дискретные зависимости « P от W » перестраивали в координатах « pF от W », где pF – логарифм давления P , и аппроксимировали по традиционной модели Ван-Генухтена кривыми влагоудерживания (КВУ), которые связывают потенциал влаги в образце (pF), соответствующий приложенному давлению, и количество влаги, удержанное образцом. В общем случае, чем выше полученное значение W при том же значении pF , тем выше способность субстрата накапливать и удерживать воду.

Как можно видеть из **рис. 13**, смешанный с субстратами микрогель заметно сместил КВУ вправо по сравнению с контролями, в то время как линейная ПАК практически не оказала влияния на положение КВУ как в песке, так и в почве. При этом разница между положением КВУ контрольного образца и субстрата с добавлением АМГ# значительно более выражена в песке, чем в почве.

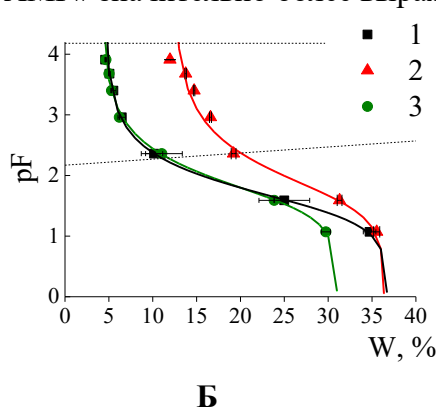
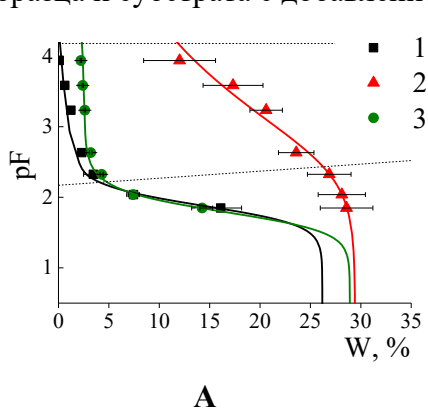


Рисунок 13. Кривые влагоудерживания для песка (А) и почвы (Б): 1) контроль; 2) субстрат с 1 вес.% содержанием микрогеля АМГ#; 3) субстрат 1 вес.% содержанием линейной полиакриловой кислоты, $M_w = 250$ кДа.

Для количественной оценки эффективности геля были рассчитаны значения диапазона доступной влаги (ДДВ), то есть, количества влаги, которое усваивается растениями. Из литературных данных известно, что недоступной для растений является вода, с потенциалом, лежащим ниже гравитационного, заданного *уравнением 1*: $pF = 2,17 + W/100$, при котором вода стекает под действием силы тяжести, и выше предела $pF = 4,18$ (*уравнение 2*), превышающего сосущую силу корневой системы. На графиках КВУ были построены секущие, заданные *уравнениями 1* и *2*, и определены значения W в точках пересечения секущих с КВУ (**рис. 13**). ДДВ соответствует разнице между этими значениями. Оказалось, что АМГ# существенно повысил ДДВ (с 3 вес.% до 16 вес.%) лишь в случае песка. В почве микрогель практически не повлиял на ДДВ. Это свидетельствует о высокой эффективности микрогеля как влагоудерживающего агента только в крупнозернистом субстрате.

Данный факт можно связать с ингибированием 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. Действительно, 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.%. Присутствие таких частиц привело и к наличию в почве пор с объемом меньше 1 мкм. В песке, размер частиц и пор которого существенно превышали размеры микрогеля, микрочастицы сетчатых

полиэлектролитов, по всей вероятности, набухают без пространственных ограничений, то есть в свободных условиях. В таких условиях степень набухания достигает своего максимума.

Таким образом, АМГ# демонстрирует высокую эффективность в качестве связующего дисперсных частиц, а также превосходно удерживает влагу в грубозернистом субстрате с узким распределением частиц по размеру. В полидисперсном субстрате АМГ# не проявляет себя как эффективный влагоудерживающий агент.

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

Особенности набухания гранулированных сополимеров в дисперсных субстратах. При помещении гранул АГГ# в субстраты с частицами, сопоставимыми с ними по размеру, произошло резкое понижение степени набухания сополимеров, α_{lim} , по сравнению с набуханием в отсутствие ограничений, создаваемых твердыми частицами, α_{max} (рис. 14). Например, регистрируемые в свободных условиях значения $\alpha_{max} = 450, 360, 209, 145, 105$ и 90 , в песчаном субстрате снизились до $\alpha_{lim} = 70, 76, 107, 90, 73$ и 59 для АГГ#1, АГГ#2, АГГ#3, АГГ#4, АГГ#5 и АГГ#6, соответственно.

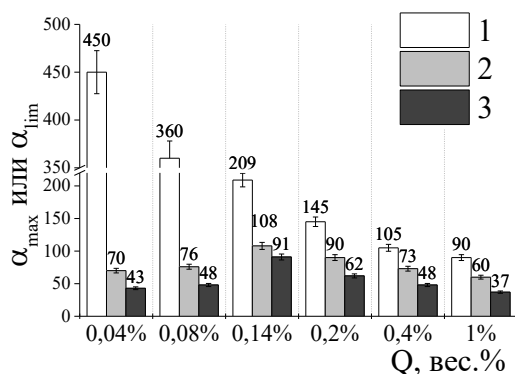


Рисунок 14. Зависимость равновесной степени набухания макрогелей АГГ#1-6 в свободном состоянии, α_{max} , и ограниченной степени набухания сополимеров, α_{lim} , от содержания сшивающего агента, Q, при набухании до (1) и после смешивания с песком (2) или с почвой (3). Содержание полиэлектролитов составило 1 % от веса субстрата, 10^{-3} М фосфатный буфер с pH 6,5.

Представленные на рис. 14 данные характеризуются еще двумя особенностями: 1) набухание в почве привело к большему снижению степени набухания по сравнению с песком. Значения α_{lim} снизились до 43, 48, 91, 62, 48 и 37 для АГГ#1, АГГ#2, АГГ#3, АГГ#4, АГГ#5 и АГГ#6, соответственно. 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 ингибирование набухания полимерных сеток.

2) Ограниченная степень набухания АГГ#, α_{lim} , в обоих субстратах зависит от содержания сшивающего агента в сополимерах, Q, по экстремальному закону, а не характеризуется ожидаемым монотонным снижением, характерным для свободного набухания. Максимум степени набухания и в песке, и в почве достигается для АГГ#3 с $Q = 0,14$ вес. %.

В специальных экспериментах с использованием модельной ячейки было показано, что аналогичную экстремальную зависимость от параметра Q демонстрирует давление, которое оказывают частицы АГГ# в процессе набухания на стенки ограничивающей их ячейки (рис. 15А).

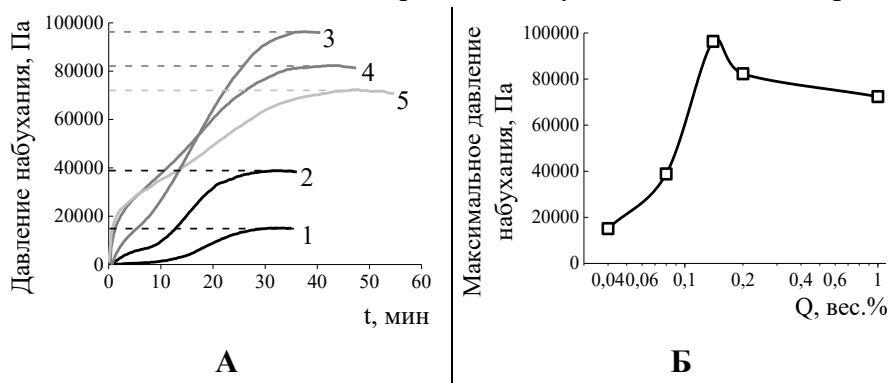


Рисунок 15. А) Зависимость давления набухания сополимеров АГГ#1, 2, 3, 4 и 6 (кривые 1, 2, 3, 4 и 5, соответственно) на стенки ограничивающей ячейки от времени. Б) Зависимость максимального давления набухания от содержания сшивающего агента, Q.

Реологические свойства макрогелей. Важнейшей характеристикой полимерной сетки является модуль упругости, параметр, непосредственно связанный с плотностью сшивки. Реологические исследования показали, что все набухшие АГГ# ведут себя как вязкоупругие материалы. На **рис. 16А** представлены типичные экспериментальные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' от частоты сдвига в области упругого отклика образцов на механическую нагрузку.

Значения модуля накопления, иначе модуля упругости, сначала линейно росли при увеличении Q , что хорошо коррелировало с теорией, затем вышли на плато (**рис. 16Б**). Подобный эффект согласуется с литературой и связывается с появлением высокого количества неоднородностей и физических зацеплений в структуре сетки при увеличении концентрации сшивателя во время синтеза.

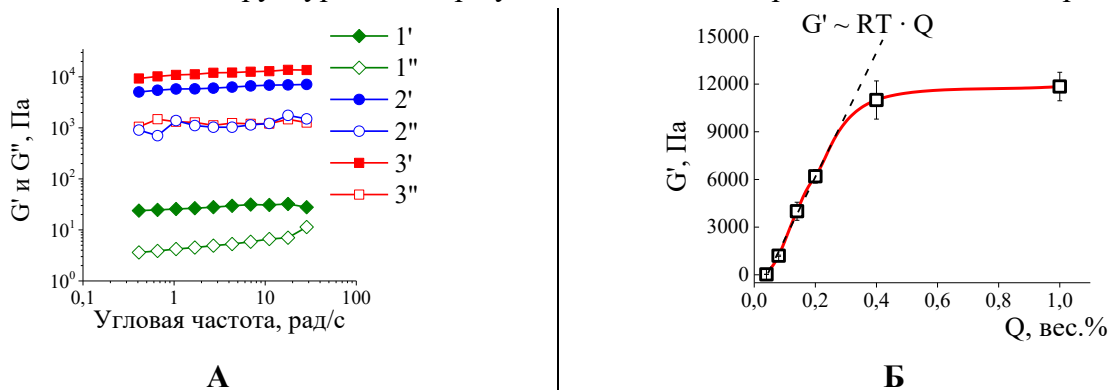


Рисунок 16. А) Зависимость модуля накопления G' и модуля потерь G'' максимально набухших гидрогелей от частоты воздействия сдвига: макрогели АГГ#1 (1' и 1''), АГГ#4 (2' и 2''), АГГ#6 (3' и 3''). Амплитуда сдвига 0,005. Б) Зависимость модуля накопления G' гидрогелей, от содержания сшивающего агента Q . 10^{-3} М фосфатный буфер, pH 6,5.

Известно, что в свободных условиях равновесие набухания гидрогеля соответствует ситуации, когда осмотическое давление растворителя компенсируется упругостью сетки. Таким образом падение свободной степени набухания АГГ# с ростом Q , представленное на **рис. 4Б** (раздел 3.1.3), отражает более высокую устойчивость 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 между дисперсными частицами контролируется балансом между упругостью сетки гидрогеля и давлением, действующим на гель окружающими частицами. 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.%.

Гидрофизические свойства композитов на основе макрогелей. Очевидно, что способность гидрогелей к набуханию определяет и их возможность способствовать накоплению и удерживанию влаги в субстратах. Зависимость ДДВ, рассчитанных по кривым влагоудерживания образцов как песка (**рис. 17А**), так и почвы с 1 вес.% содержанием АГГ#1-6, от Q ожидаемо носила экстремальный характер. Максимальное значение ДДВ регистрировалось при $Q = 0,14$ вес.% (**рис. 17Б**). При этом стоит отметить, что по сравнению с контролем все сетчатые сополимеры значительно улучшили влагоудерживающие свойства обоих субстратов: повысив ДДВ для песка от ~ 3% до 18-31%; для связно-песчаной почвы от ~8% до 22-33%, то есть до достижения и даже превышения ДДВ, соответствующего плодородным суглинистым почвам (16%).

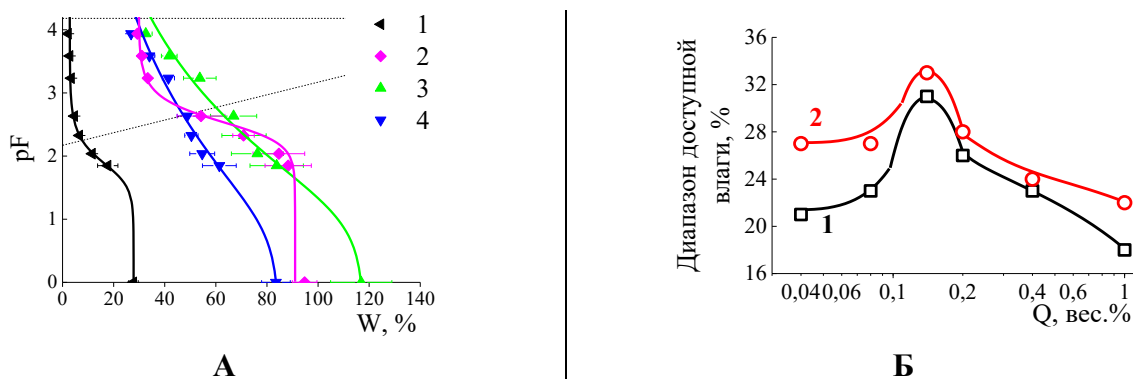


Рисунок 17. А) Кривые влагоудерживания песчаного субстрата: 1) без добавления полиэлектролитов (контроль) и с 1 вес.% содержанием макрогелей АГГ#1 (2); АГГ#4 (3); АГГ#6. (4). Б) Зависимость диапазона доступной для растений влаги песчаного (кривая 1) и почвенного (кривая 2) субстрата с 1 вес.% содержанием сетчатых сополимеров, от содержания сшивающего агента Q.

Макрогели как связующие дисперсных частиц. Для обработки субстратов готовили 1 вес.% гидрогели. Норма внесения: 2 л на 1 м² поверхности. Однако разбрызгивался только АГГ#1 с Q=0.04 вес.%. Малоупругие и легко деформируемые частицы геля легко проходили через поры пульверизатора. Остальные образцы АГГ#2-6 распределяли вручную в приповерхностном слое субстратов. После высыхания формировались композиты, но только композиты на основе АГГ#1 представляли собой ППК (рис. 18А, Б). АГГ#2-6 формировали отдельные агрегаты (рис. 18 В, Г).



Рисунок 18. Композиционные материалы, полученные на основе песка (А, В) или почвы (Б, Г) и макрогелей АГГ#1 (А, Б), АГГ#6 (В, Г).

Пенетрационная прочность ППК на основе АГГ#1 и песка составила 1060 кг/см², АГГ#1 и почвы – 76 кг/см². То есть, прочность корок на основе АГГ#1 более чем в 2 раза превышала прочность корок на основе АГГ# (P₁ = 405 кг/см² для песка и P₁ = 31 кг/см² для почвы). Вероятнее всего это связано с тем, что гранулы АГГ#1 гораздо больше частиц микрогеля, то есть обеспечивают большую площадь контакта связующих полимерных прослоек с дисперсными частицами.

Изучение микроструктуры ППК показало, что легко деформируемые частицы редкосшитого гидрогеля способны образовывать покрытия на поверхности сразу нескольких частиц субстрата, подстраиваясь под их рельеф, что свидетельствует и о хорошей адгезии АГГ#1 (рис. 19А).

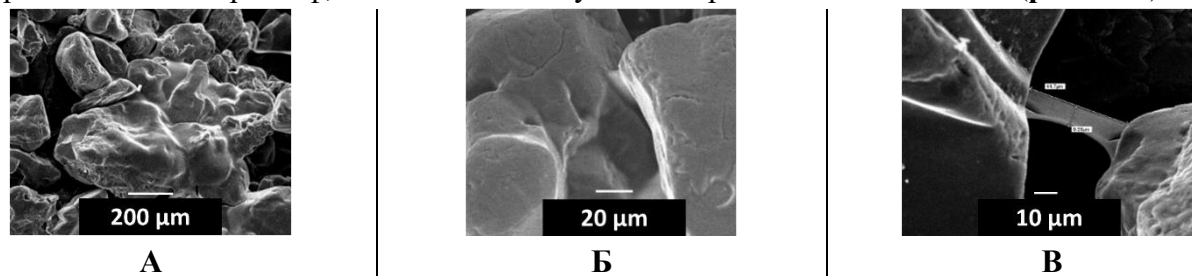


Рисунок 19. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, композитной корки из песка и макрогеля АГГ#1, демонстрирующие: А) склеивание сразу нескольких частиц; Б) межчастичную прослойку; В) межчастичные мостики.

Одновременно, формируются связующие полимерные прослойки – и не только в областях контакта твердых дисперсных частиц (**рис. 19Б**), как в случае микрогеля, но и мостики между частицами, расположенными на расстоянии друг от друга (**рис. 19В**). Можно предположить, что появление новых связей между частицами субстрата способствует увеличению прочности ППК.

Таким образом, АГГ#1 с самым низким содержанием сшивающего агента в отличие от своих более сшитых аналогов способен справиться сразу с двумя задачами: эффективно связывать минеральные и органо-минеральные частицы и способствовать удерживанию влаги в их объеме.

3.2.3. Физико-химические свойства композитов на основе поликомплексов

Композиты на основе микроразмерных поликомплексов. Для обработки субстратов (2 л/м²) были использованы 1 вес.% дисперсии анионного ИПЭК#(-) и сколлапсированного катионного ИПЭК#(+). Значения прочности сформированных ППК приведены на **рис. 20**.

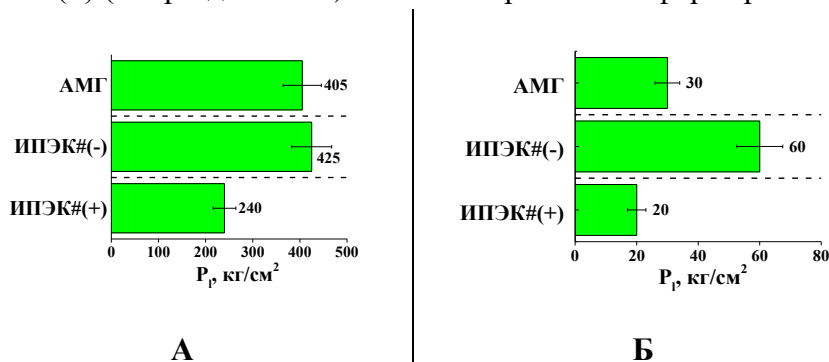


Рисунок 20. Пенетрационная прочность P_1 композитной корки, полученной на основе песка (А) и почвы (Б) из макрогеля АМГ# и его поликомплексов. 10^{-3} М фосфатный буфер, pH 6,5.

ИПЭК#(-) повысил прочность покрытий по сравнению с АМГ#, особенно выражено в случае почвы; ИПЭК#(+)- в 1,5-2 раза понизил. Это можно связать с тем, что ИПЭК#(-) с размером частиц не значительно меньшим, чем АМГ#, содержит как анионные и катионные заряды, так и гидрофобные фрагменты. Известно, что 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. Падение прочности в случае катионного ИПЭК#, вероятнее всего, обусловлено коллапсом микрогеля (гидродинамический радиус падает с 215 нм до 110 нм).

Из-за невысокой способности к набуханию ИПЭК#(+), оказал слабое влияние на водоудерживающие характеристики песка и почвы: КВУ в его случае мало отличаются от контроля (**рис. 21**). В то же время, ИПЭК#(-) демонстрировал водоудерживающие свойства, сопоставимые с нативным АМГ# (**рис. 21**).

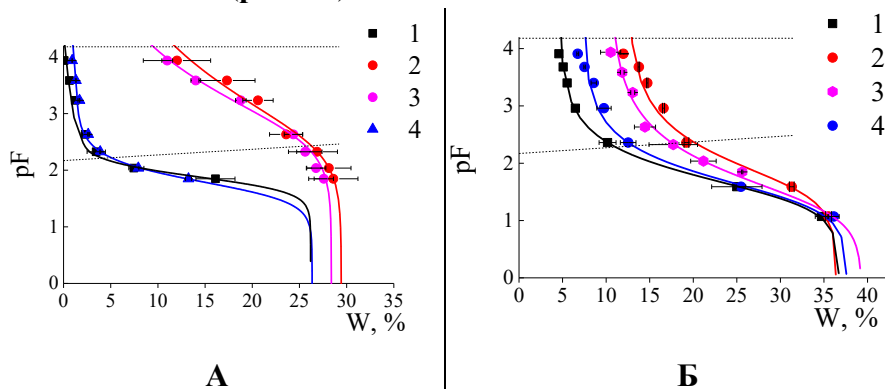


Рисунок 21. Кривые водоудерживания для песка (А) и почвы (Б): 1) контроль; 2) с 1 вес.% содержанием макрогеля АМГ#; 3) с 1 вес.% содержанием анионного поликомплекса; 4) с 1 вес.% содержанием катионного поликомплекса.

Таким образом ИПЭК#(-) является более универсальным и эффективным связующим природных дисперсных частиц, чем АМГ#, в два раза повышая прочность ППК на основе почвы. При этом, анионный поликомплекс практически не уступает нативному микрогелю во водоудерживании.

Композиты на основе макроразмерных поликомплексов. Для обработки субстратов были использованы 1 вес.% гели слабосколлапсированных анионных поликомплексов АПЭК#0,1 и АПЭК#0,3 (см. раздел 3.1.4). Однако связывание АГГ#1 в комплексы с поликатионом привело к понижению прочности ППК (рис. 22А) и способности АПЭК# к влагоудерживанию (рис. 22Б).

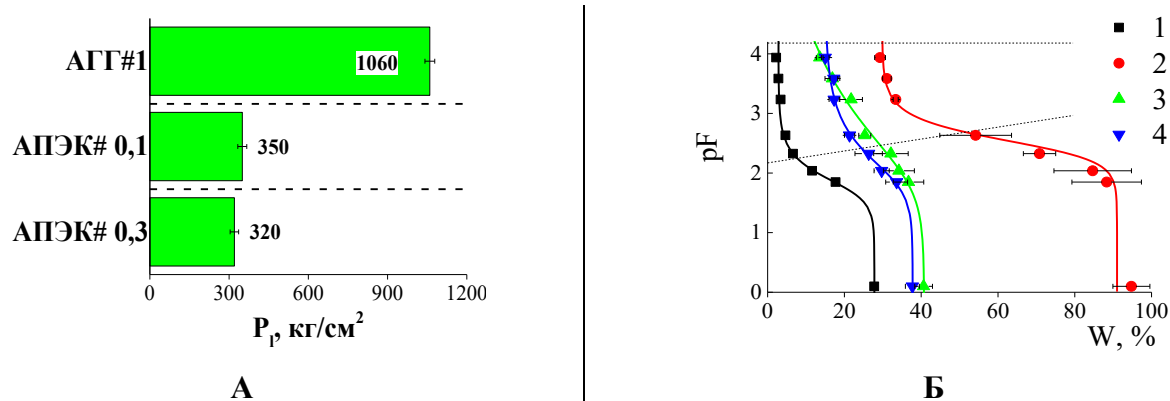


Рисунок 22. А) Прочность P_1 композитной корки на основе 1 вес.% гидрогеля АГГ#1 и его поликомплексов. Б) Кривые влагоудерживания для песка: 1) контроль; 2) с 1 вес.% содержанием макрогеля АГГ#1; 3) с 1 вес.% содержанием поликомплекса $Z = 0,1$; 4) с 1 вес.% содержанием поликомплекса $Z = 0,3$. 10^{-3} М фосфатный буфер, рН 6,5

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

Образцы песка или почвы с защитными ППК тестировали на предмет устойчивости к действию потоков воздуха и воды. Основные результаты представлены ниже.

Ветровая эрозия. Необработанные субстраты полностью выдувало ветром из чашек Петри в течение первых секунд при относительно низкой скорости воздушного потока, $v = 21$ км/ч.

Присутствие полимерно-песчаных корок на основе линейной ПАК, АМГ#, АГГ#1 и их поликомплексов на 100% предотвращало вынос песка при максимальной $v = 76$ км/ч. 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, защищенные линейной поликислотой, за первые секунды теряли 30-40% своего веса (рис. 23А). Ситуация резко изменилась при использовании составов на основе связующих ПЭ#. 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 (рис. 23Б).

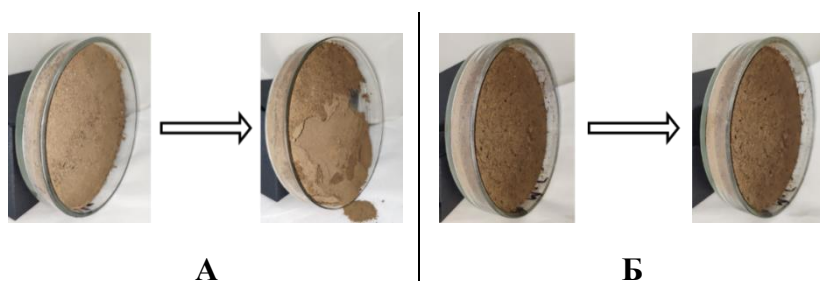


Рисунок 23. Результат воздействия ветра 76 км/ч на композитные покрытия на основе полиакриловой кислоты с $M_w = 250$ кДа (А) в течение 5 секунд и микрогеля АМГ# (Б) в течение часа.

Водная эрозия. Песок и почва практически полностью вымывались из чашек Петри под действием направленных из пульверизатора потоков воды (в чашках осталось $\sim 10 \pm 2\%$ субстрата). После обработки линейными ПАК композиционные структуры, сформировавшиеся на поверхности песка, не защитили субстрат от вымывания (не вымылось $\sim 11 \pm 4\%$ субстрата, что сопоставимо с контролем) (рис. 24А), тогда как ППК на поверхности почвы, повысили способность субстрата

противостоять действию воды (рис.24Б). В этом случае $35 \pm 10\%$ почвы осталось в чашках Петри. В то же время, ППК на основе АМГ#, АГГ#1 и ИПЭК# оказались устойчивы к размыванию водой: для песка и почвы после обработки в чашках осталось $99 \pm 1\%$ субстрата (рис. 24В).

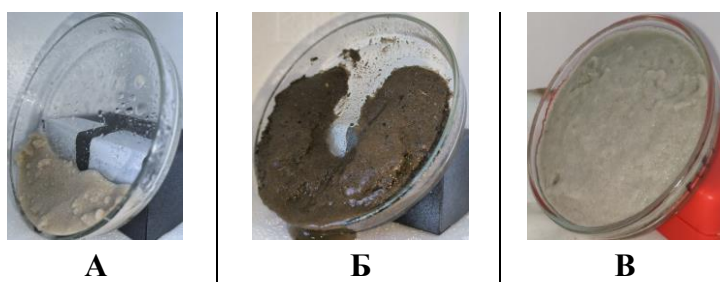


Рисунок 24. Образцы после обработки водными потоками композитной корки на основе: **А)** полиакриловой кислоты с $M_w = 250$ кДа и песка; **Б)** полиакриловой кислоты с $M_w = 250$ кДа и почвы; **В)** микрогеля АГГ#1 и песка.

3.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Тест на фитотоксичность. Сополимеры АМГ# или АГГ#1 не угнетали рост чувствительной тест-культуры, редиса (рис. 25): длина ростков и биомасса соответствовали контролю.

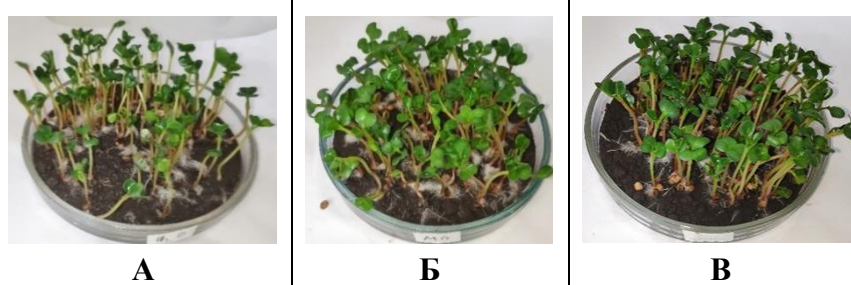


Рисунок 25. Ростки редиса после проращивания в течение 6 дней в почве: **А)** без полимера (контроль); **Б)** с 1 вес.% содержанием микрогеля АМГ#; **В)** с 1 вес.% содержанием макрогеля АГГ#1.

Влияние на микроорганизмы. Сополимер АГГ#1 не проявлял антимикробное действие в отношении широко распространенных в почве грамположительных (*Bacillus subtilis*) и грамотрицательных (*Pseudomonas putida*) бактерий и дрожжей (*Saitozyma podzolica*, *Limomyces lipofer* и *Candida albicans*). Более того, после инкубации микроорганизмов (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.

Тест на биоразлагаемость. Деструкцию АГГ#1, вызванную почвенными МО, исследовали путем мониторинга вязкости смешанной суспензии АГГ#1 - *Bacillus subtilis* во времени (рис. 26, кривая 1). В контрольном эксперименте было показано, что в системе параллельно росла численность бактерий (рис. 26, кривая 2), что согласуется с вышеописанными результатами.

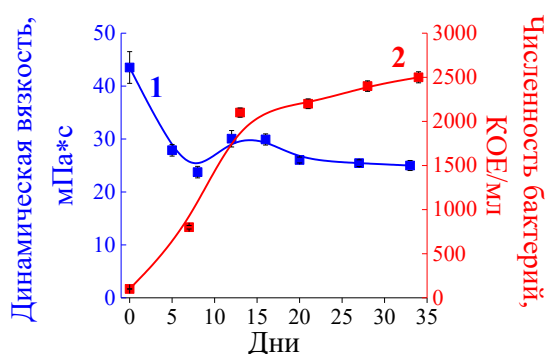


Рисунок 26. Изменение динамической вязкости 0,5 вес.% гидрогеля АГГ#1 после культивации *Bacillus subtilis* (кривая 1) и численности популяции бактерий (кривая 2) во времени.

Зависимость «вязкость - время» состоит из двух участков. Первый ярко отражает уменьшение вязкости из-за индуцированного МО расщепления АГГ#1. На втором участке регистрируется практически постоянная вязкость, что, вероятно, связано с одновременным протеканием в системе нескольких процессов, продолжающейся деградации АГГ#1 и накопления в результате активной жизнедеятельности МО полисахаридов.

Таким образом, по совокупности физико-химических и биологических свойств АГГ#1 может быть рекомендован в качестве эффективного мультифункционального почвенного кондиционера, способного решить несколько задач: (1) сформировать противоэрозионное покрытие (почвенно-полимерную корку) 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 противоэрозионных и водоудерживающих свойств.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Web of Science, а также изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки:

1. Panova I.G., Цыасов L.O., 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.

Авторский вклад – 1/2

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

2. 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. — 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**

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

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. **Авторский вклад – 1/2**

Русская версия: Ильясов Л.О., Панова И.Г., Храбров Н.А., Кушев П.О., Лойко Н.Г., Николаев Ю.А., Ярославов А.А. / Редкоосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противоэрозионным 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**

5. Smagin A. V., Panova I.G., Pyasov 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**

6. 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. — 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**

7. 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. — 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**

Иные публикации: Основные тезисы докладов на научных конференциях:

1. Pyasov L. O., Panova I. G., Yaroslavov A. A. Binders based on interpolyelectrolyte complexes of linear and sparsely cross-linked polyacrylic acid. 15th International Saint Petersburg Conference «Modern problems of polymer science», Saint Petersburg, Russia, October 28 – 31, 2019. Program and Abstract Book, P. 282. ISBN: 978-5-6042983-4-3

2. Ильясов Л.О., Панова И.Г. Микрогели для стабилизации грунтов против ветровой эрозии. XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, Россия, 10-27 ноября 2020. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017. ISBN 978-5-317-06417-4

3. Ильясов Л.О., Панова И.Г., Ogawa K., Adachi Y., Хайдапова Д.Д., Смагин А.В., Ярославов А.А. Влияние полиэлектролитов на основе полиакриловой кислоты различной архитектуры на механические и гидро-физические свойства кварцевого песка и связно-песчаной почвы. Восьмая Всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020», Химфак МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 9-13 ноября 2020. Сборник тезисов, С. 510. ISBN: 978-5-6043721-3-5.
4. Pyasov L.O., Khrabrov N.A., Panova I.G. Sparsely crosslinked biodegradable hydrogel as a multifunctional soil amendment. 3rd International Congress “Soils for Future Under Global Challenges”, Sokobanja, Serbia, 21–24 September 2021. Book of Abstracts, P. 84. ISBN: 978-86-912877-4-0
5. Pyasov L.O., Khrabrov N.A., Panova I.G. Multifunctional soil amendment based on ultra-rarely crosslinked biodegradable copolymer. 7th Congress of Federation of Asian Polymer Societies FAPS2021, Vladivostok, Russia, June 14-16, 2021. Abstract Book, P. 55.
6. Ильясов Л.О., Храбров Н.А. Комплексный подход к решению проблем деградации почв с помощью редкосшитого гидрогеля. Международная научная конференция XXV Докучаевские молодежные чтения «Почва – жизнь», Санкт-Петербург, Россия, 1–3 марта 2022. Материалы Международной научной конференции XXV Докучаевские молодежные чтения, С. 35-36.
7. Pyasov L.O., Panova I.G. Application of Synthetic Hydrogels As Novel Multifunctional Soil Amendments. 49th World Polymer Congress MACRO 2022, Winnipeg, Canada, July 17-21, 2022. Book of Abstracts, P. 296.
8. Ильясов Л.О., Панова И.Г. Влияние степени сшивки гидрогелей на их влагоудерживающие и связующие свойства в песчаном субстрате. 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 24-27 октября 2022. Сборник тезисов докладов 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием, С. 281.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ:

АГГ# (**АГГ#1** или **2,3,4,5,6**) – макроразмерный 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 макроразмерного 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.

ДДВ – диапазон доступной для растений влаги

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

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

КВУ – кривые влагоудерживания

МО – микроорганизмы

ПАК – линейная полиакриловая кислота

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

ПДАДМАХ – полидиаллилдиметиламмоний хлорид

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

ПЭ# – сетчатые полиэлектролиты

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

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

P_1 – 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