

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук**  
**Киушова Александра Андреевича на тему: «Влияние полиэлектролитов и**  
**полиэлектролитных комплексов на структурно-механические свойства**  
**природных дисперсных минералов»**  
**по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

**Актуальность темы.** Исследования закономерностей механической устойчивости минеральных грунтов и различных типов почв чрезвычайно востребованы во многих сферах промышленности и сельскохозяйственного производства. Они диктуются требованиями контроля эксплуатационных характеристик природных грунтовых объектов в жилищном и дорожном строительстве, а также необходимостью предотвращения быстро развивающихся процессов эрозии и деградации плодородных почв. Особый интерес представляет развитие способов стабилизации глин и глинистых почв, которые в силу физико-химических особенностей составляющих их слоистых алюмосиликатных частиц, могут резко терять механическую устойчивость при насыщении водой. Решение отмеченных задач требует выявления закономерностей, лежащих в основе этих явлений, путем совершенствования существующих и разработки новых экспериментальных и теоретических методов исследований.

Диссертация Киушова А.А. направлена на разработку оригинального подхода, в основе которого лежит химическая стабилизация минеральных и почвенных частиц с использованием нетрадиционных модификаторов, к числу которых относятся такие водорастворимые полимеры, как полиэлектролиты и полиэлектролитные комплексы в водной среде. Подобные материалы являются перспективными вследствие их эффективности в качестве стабилизаторов грунтов и почв при высокой экономичности и экологической безопасности по сравнению с такими традиционными модификаторами, как известь, цемент и др.

Это свидетельствуют об **актуальности** выбранного научного направления и значительном научном и прикладном интересе к данной тематике.

### **Общая характеристика содержания диссертации.**

Диссертация Киушова А.А. состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, заключения, списка сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы из 152 наименований и 1 приложения. Работа изложена на 124 страницах, содержит 43 рисунка и 8 таблиц.

**Во введении** автором обоснованы актуальность выбранного направления исследований и степень разработанности темы. Сформулированы цель и задачи работы, кратко описаны объекты и методы исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, дано обоснование достоверности и приведены сведения об апробации полученных результатов.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором выполнен всесторонний анализ современных подходов и методов исследования путей стабилизации минеральных и почвенных систем. Дано обоснование выбора полиэлектролитов синтетического и природного происхождения и их комплексов для использования в качестве современных перспективных модифицирующих агентов, связывающих почвенные частицы в водной среде. Внимание акцентировано на описании строения двух типов поликатионов – синтетического поли(диаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) и природного полисахарида хитозана (ХТЗ) – и двух полианионов – синтетического гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) и природных гуминовых солей калия (ГумК). Подробно описаны свойства стехиометрических (сПЭК) и нестехиометрических (нПЭК) полиэлектролитных комплексов. Рассмотрены особенности строения природных дисперсных минералов с акцентом на исследуемые в диссертации каолинит, кварцевый песок, монтмориллонит и почвы, как многофазные органоминеральные системы. На основании проведенного анализа в заключительной части обзора сформулирован

ряд открытых вопросов, решение которых требует комплексных исследований структурно-механического поведения увлажненных минеральных и почвенных грунтов в присутствии различных полиэлектролитных модификаторов.

**Во второй главе** диссертации приведены характеристики используемых в работе поликатионов (ПДАДМАХ и ХТЗ) и полианионов (ГИПАН и ГумК), природных дисперсных объектов (глинистые минералы, кварцевый песок и ряд почвенных субстратов). Представлены физические основы экспериментальных методов (потенциометрическое титрование, динамическое светорассеяние, лазерный микроэлектрофорез, турбидиметрия, УФ-спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ и метод динамической амплитудной развертки), задействованных в проводимых исследованиях. Описаны методики приготовления полимерных растворов, принципы модификации минералов и почв, способ подготовки паст для реологических испытаний, а также условия проведения экспериментов. Особое внимание уделено детальному описанию физических принципов динамического механического анализа, в частности, измерения амплитудной развертки, проводимой в режиме осциллирующих деформаций заданной амплитуды, который находит применение в современных исследованиях механики почв. В диссертационной работе данный метод был расширен для оценки эффективности модифицирующего действия полиэлектролитов на увлажненные минералы и грунты.

**Третья глава** диссертации посвящена систематизации полученных результатов, их обсуждению и критическому анализу. Важным представляется изучение методами лазерного электрофореза и турбидиметрии свойств нестехиометрических комплексов на основе анионных ГумК и поликатионов – ПДАДМАХ и хитозана. Эта часть работы позволила определить взаимосвязь электрофоретической подвижности исследованных нПЭК с концентрацией поликатионов. Вместе с этим, по оптической плотности была построена зависимость фазового состояния таких смесей при разных мольных соотношениях анионных гуматов и рассматриваемых поликатионов. Это позволило выявить диапазон составов нестехиометрических водорастворимых

комплексов ГумК/ПДАДМАХ и ГумК/хитозан, пригодных для связывания дисперсных частиц грунтов и почв. Дисперсионная устойчивость таких комплексов была доказана на примере сохранения их размеров во времени, что было выявлено методом динамического светорассеяния.

В работе подробно изучено взаимодействие полученных катионных и анионных комплексов с каолинитом, который является одним из основных почвообразующих глинистых минералов. Показано, что сорбционная емкость каолинита по отношению к таким нестехиометрическим комплексам значительно превышает соответствующие значения индивидуальных полиэлектролитов ПДАДМАХ, хитозан и ГумК, что указывает на высокую эффективность сформированных нПЭК в качестве модификаторов глинистого минерала каолинита. Полученные оценки важны для понимания роли полиэлектролитов в укреплении увлажненных минеральных систем.

В заключительной части данной главы изучены реологические свойства нативных и модифицированных макромолекулами минеральных и почвенных паст. Использование метода динамического механического анализа позволило впервые выявить ряд интересных и важных закономерностей. В частности, в работе показано, что модификация каолинита малыми добавками водорастворимых полиэлектролитов и их нестехиометрических комплексов позволяет варьировать начальный модуль накопления полимер-модифицированной глины в диапазоне нескольких порядков. При этом добавление поликатионов приводит к росту модуля накопления, а анионных гуматов, напротив, к его уменьшению. В диссертации установлена ключевая роль поликатиона, входящего в состав нПЭК, в изменении реологических свойств глины. Показано, что сформированные поликомплексы ГумК/ПДАДМАХ и ГумК/хитозан, вне зависимости от своего состава и зарядового соотношения компонентов, оказывают такое же модифицирующее воздействие на реологические свойства минеральных паст, как индивидуальные поликатионы. Другими словами, диспергирующее действие анионных гуматов, играющих важную роль в качестве биостимулирующих добавок, полностью

нейтрализуется. Этот результат имеет важное **практическое значение** для повышения устойчивости почв без потери плодородных качеств.

Стоит особо выделить большой массив реологических параметров, полученных диссертантом для широкого спектра минеральных и почвенных систем, приведенных Приложении А. Приведены зависимости реологических характеристик увлажненных нативных и модифицированных субстратов, включающих помимо каолинита монтмориллонит, кварцевый песок, чернозем и дерново-подзолистую почву, от содержания модифицирующих ПЭ добавок.

Важным результатом диссертационной работы является установление корреляционной связи между начальным модулем накопления ( $G'_0$ ) и пороговым значением деформации для линейной вязкоупругости ( $\gamma_0$ ), модулем накопления ( $G'_{\text{кросс}}$ ) и деформации ( $\gamma_{\text{кросс}}$ ) в точке перехода от вязкоупругого отклика к вязкому течению. Анализ реологического поведения таких различных по своей природе композиций, как нативные и модифицированные минеральные и почвенные пасты, показал, что в области механически активированного перехода полученные экспериментальные данные могут быть сведены к унифицированной зависимости приведенного модуля накоплений от относительной деформации. Этот факт позволил автору разработать алгоритм экспресс-анализа реологических характеристик рассматриваемых увлажненных дисперсных систем, что существенно сокращает время, требуемое для оценки значений  $\gamma_0$ ,  $G'_{\text{кросс}}$  и  $\gamma_{\text{кросс}}$ , зная лишь начальный модуль накопления  $G'_0$ . В работе показано, что экспериментальные данные для смесей чернозем–ГумК и ДПП–ГИПАН с высокой точностью совпадает с теоретическими оценками, что подчеркивает **обоснованность положений, выносимых на защиту, научную новизну и достоверность** полученных в диссертации результатов и сформулированных рекомендаций. Разработанная методология оценки реологических параметров увлажненных природных дисперсных объектов представляет интерес для решения широкого круга прикладных задач и, таким образом, обладает **практической значимостью**. С другой стороны,

установленные в диссертации закономерности, связанные с решающей ролью поликатионов и нестехиометрических комплексов на их основе в стабилизации грунтов, а также предложенный метод оценки реологических свойств модифицированных почвообразующих минералов определяют **теоретическую значимость** рецензируемой работы.

Положения, выносимые на защиту, а также выводы и рекомендации, приводимые автором в **Заключении** диссертации, полностью соответствуют поставленным в работе цели и задачам, емко описывают полученные автором результаты. **Достоверность** полученных результатов и выводов обусловлена хорошим соответствием экспериментальных данных и теоретических оценок, а также комплексным подходом к проведенным исследованиям, выполненным с использованием современных методик приготовления образцов и высокоточной инструментальной базы.

Результаты диссертационных исследований изложены в 5 научных статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

При ознакомлении с диссертационной работой Киушова А.А. возникли следующие вопросы и замечания:

1. На рис. 27 и 28 приведены зависимости относительной оптической плотности смесей ГумК/ПДАДМАХ и ГумК/хитозан от их относительных составов  $Q = [-N^+]/[-COO^-]$  и  $Z = [-NH_3^+]/[-COO^-]$  в условиях мольных избытков полианионов ГумК или поликатионов ПДАДМАХ и хитозана. Отмечается, что при больших избытках одного из компонентов мутность смесей не превышает 10% от максимальной, что свидетельствует об образовании водорастворимых комплексов при  $Q \leq 0,4$  и  $Q \geq 2,5$  для ПДАДМАХ и  $Z \leq 0,3$  и  $Z \geq 3$  для хитозана, соответственно. С другой стороны, автор пишет, что дисперсионно устойчивые нестехиометрические поликомплесы в указанных смесях образуются в области составов  $0,5 \geq Q \geq 2$  для ПДАДМАХ и  $0,3 \geq Z \geq 3$  для хитозана. Каким образом можно объяснить это противоречие?

2. В разделе 3.2.1 при оценке адсорбции ПДАДМАХ и ИПК 4(+) приводятся данные в разных форматах: ЭФП надосадочного раствора для ПДАДМАХ и концентрация несвязанного сорбата для ИПК 4(+). Это затрудняет сопоставление результатов. В связи с этим, было бы желательно привести данные к единому стандарту.

3. При построении динамической амплитудной развертки модулей накоплений и потерь в режиме осциллирующей деформации использовалось только одно значение частоты 0.5 Гц. Чем обусловлен выбор данной частоты? Как изменится начальный модуль накопления по сравнению с полученными в работе значениями при увеличении частоты осцилляций?

4. Внимание в работе в основном было сосредоточено на изучении взаимодействия полианионов, поликатионов и их нестехиометрических комплексов с глинистым минералом каолинитом. С другой стороны, в Приложении А приведены значения соответствующих реологических параметры для более широкого круга увлажненных нативных и модифицированных минеральных и почвенных субстратов, включая монтмориллонит, кварцевый песок, чернозем и дерново-подзолистую почву. Было бы желательно прокомментировать эффективность используемых модифицирующих полиэлектролитных комплексов применительно к таким минералам, в частности, различие их сорбционной ёмкости и диапазон оптимальных составов нПЭК.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Киушова А.А. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части п.п. 7-9 паспорта специальности, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на

соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Киушов Александр Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, лаборатория физики и механики  
полимеров, главный научный сотрудник

Патлажан Станислав Абрамович

---

16.02.2026

Контактные данные:

тел.: ; e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
02.00.06. Высокомолекулярные соединения.

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Федеральный исследовательский центр  
химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ФИЦ ХФ РАН),  
тел.: +7(495)939-72-35; e-mail: sapat@chph.ras.ru

Подпись главного научного сотрудника Федерального исследовательского  
центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, д.ф.-м.н. Патлажана С.А.  
удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.

Михалёва М.Г.

16.02.2026