

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 избранной темы

Работа посвящена применению нестехиометрических полиэлектролитных комплексов для управления структурно-механическими характеристиками увлажненных глинистых почв. Актуальность работы обусловлена очевидными потребностями в создании надежных методов предотвращения эрозии почв, укрепления грунтов при строительстве различных объектов, укрепления оснований хранилищ отходов и мусорных полигонов с целью предотвращения ущерба окружающей среде при чрезвычайных ситуациях. Представляет интерес предложенная в работе методика обогащения почв гуматами, которая, вероятно, может быть распространена и на иные полезные компоненты. Помимо этого, весьма актуальными являются и чисто научные задачи, поставленные и разрешенные в работе А.А. Киушова, в частности, исследование особенностей адсорбции полиэлектролитов и нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, обобщенное описание реологического поведения различных грунтов, модифицированных полиэлектролитами и нестехиометрическими полиэлектролитными комплексами.

Степень обоснованности положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Выносимые на защиту положения представляются вполне обоснованными, они непосредственно следуют из полученных экспериментальных данных и отражают основные этапы проведенных исследований. Автором были использованы современные разнообразные

надежные методы исследований, совокупность которых придает уверенность в достоверности полученных результатов, что дополнительно подтверждается взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных.

Новизна

К факторам, обуславливающим новизну данной работы, можно отнести:

- успешное использование для управления структурно-механическими свойствами почв нестехиометрических комплексов, растворимых в воде, в весьма небольших концентрациях;

- использование в качестве объектов исследования увлажненных минеральных субстратов в сочетании с полиэлектролитными комплексами;

- разработанный на основе анализа поведения большой выборки различных грунтов метод экспресс-оценки их реологических свойств.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы (152 наименования) и приложения. Работа изложена на 124 страницах, содержит 43 рисунка, 8 таблиц и 1 приложение.

Во **Введении** сформулированы актуальность темы исследования, степень ее разработанности, цель и задачи работы, объекты и предмет исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном участии автора в работе, степени достоверности и апробации результатов.

В **литературном обзоре** представлена информация о современных методах механической стабилизации увлажненных субстратов (почв и грунтов), методах оценки их эффективности, приведены данные о примененных в дальнейшем в работе полиэлектролитах их строении и физико-химических свойствах, рассмотрены современные взгляды на

формирование и строение полиэлектролитных комплексов с фокусом на комплексах с нестехиометрическим соотношением компонентов, описан опыт применения полиэлектролитных комплексов для контроля механических характеристик грунтов и почв. Приведены основные сведения о строении основных минералов, содержащихся в почвах, в том числе, глинистых, рассмотрены основные типы почв и их особенности. Сделаны выводы о перспективности применения нестехиометрических полиэлектролитных комплексов для механической стабилизации субстратов. Указано, что важнейшим преимуществом комплексов по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами является устойчивость к вымывающему действию воды.

Обзор литературы представляется достаточно полным и подробным, освещающим проблематику работы. Значительная часть цитируемых источников опубликована в течение последних 5 лет.

Вторая глава диссертации содержит описание объектов и методов исследования. В целом, описание методов является достаточно полным и подробным. Для реологических измерений используется узел плоскость-плоскость с зазором 3 мм, что существенно превышает характерный размер частиц минералов, использованных в работе. В качестве поликатионов автор использует поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ) и природный полисахарид хитозан. В качестве анионов выбраны синтетический гидролизованный полиакрилонитрил (ГИПАН) и природные отрицательно заряженные макроионы - гуминовые соли калия (ГумК). Для поддержания оптимального для растворения значения рН автор использует буферные системы — фосфатный и ацетатно-фосфатный буферы. Природные дисперсные минералы представлены кварцевым песком с размером фракции 0,05 — 0,25 мкм, каолинитом и монтмориллонитом. Почвенные субстраты представляли из себя чернозем и дерново-подзолистую почву (ДПП).

В **третьей главе** диссертационной работы рассмотрены физико-химические основы получения дисперсионно устойчивых поликомплексов

«гуматы калия – поликатион». Установлены соотношения компонентов поликомплексов, при которых поликомплексы являются водорастворимыми и не наблюдается значимой мутности. Отмечена роль заряда в обеспечении стабильности этих поликомплексов.

В следующем разделе автором изучено взаимодействие полиэлектролитов и нПЭК с глинистыми минералами: каолинитом и монтмориллонитом. Показано, что адсорбция полиэлектролитов на этих минералах может быть успешно описана уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Достаточно ожидаемо обнаружено, что глинистые минералы лучше адсорбируют поликатионы, чем полианионы. При этом большее количество полианиона гумата калия может быть адсорбировано на глинистых минералах в составе положительно заряженного полиэлектролитного комплекса. Менее ожидаемо то, что использованные полимеры не интеркалируют межслоевое пространство глинистых минералов.

При изучении влияния адсорбированных полиэлектролитов и поликомплексов на реологические свойства увлажненных глинистых минералов было отмечено, что поликатионы существенно повышают их модуль накопления в то время, как введение полианионов приводит к некоторому их снижению. Если же вводился поликомплекс, вне зависимости от его заряда наблюдалось повышение значение модуля системы. Это позволило сформулировать предположения о механизме влияния полиэлектролитов и поликомплексов на реологические свойства.

Наконец, заключительный раздел третьей главы описывает разработанный автором на основе большого экспериментального материала обобщенный подход к описанию реологических свойств увлажненных почв и грунтов в присутствии полиэлектролитов и поликомплексов.

В Заключении работы представлены основные итоги выполненного исследования, выводы, рекомендации по использованию полученных результатов, перспективы дальнейшей разработки темы.

В Приложении А к диссертации приведены реологические параметры увлажненных нативных и модифицированных минеральных и почвенных субстратов.

В ходе ознакомления с диссертацией возник ряд вопросов:

1) Несколько неожиданно отсутствие интеркаляции поликатионов в структуру глинистых материалов. В то же время в литературе имеются многочисленные публикации, в которых описана интеркаляция глины ПДАДМАХ. Как это можно объяснить?

2) Судя по всему, помимо полиэлектролитов в состав поликомплексов входят буферные системы. Какое влияние на эффективность полиэлектролитов или поликомплексов оказывают компоненты буферных систем? Можно ли обойтись без них?

3) Какова устойчивость исследованных полиэлектролитных комплексов к вымыванию водой? Насколько стоек будет эффект от модификации почв предлагаемыми компонентами в реальных условиях (дожди, зимнее время года)?

4) Чем обусловлен выбор для реологических исследований угловой скорости 3,14 рад/с? Что изменится, если ее изменить? Изменятся ли реологические зависимости, если использовать другую геометрию рабочего узла реометра — например, взять плоскость с большим диаметром?

Помимо данных вопросов, имеется и ряд небольших замечаний редакционного порядка:

– на ряде рисунков, где используется логарифмическая шкала (напр., рис. 25, 36 диссертации, рис. 5, 8 автореферата), подпись по вертикальной оси должна быть G' , не $\lg G'$.

– Математически некорректна запись условий полной растворимости поликомплексов $0,3 \geq Z = [-\text{NH}_3]/[-\text{COO}^-] \geq 3$ (имелось в виду, вероятно, $Z \leq 0,3$ И $Z \geq 3$).

– Представляется не вполне обоснованным применение термина «предел текучести» к точке, соответствующей границе области линейной вязкоупругости и «точка течения» к точке кроссовера. Неудачна ее интерпретация как прочности материала.

– Представляются не вполне удачными выражения «силовые параметры» применительно к G'_0 , $G'_{\text{кросс}}$, τ_0 и $\tau_{\text{кросс}}$, «дисперсионно устойчивые» применительно к водорастворимым поликомплексам.

Представленные выше вопросы и замечания, впрочем, отнюдь не снижают общее хорошее впечатление о выполненной работе и не умаляют ее научной и практической значимости.

Соответствие материала диссертации специальности

Материал диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно следующим ее направлениям:

7. «Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов»;

9. «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Диссертация 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), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена 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:

кандидат химических наук,
заведующий лабораторией № 27 полимерных композитов и адгезивов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук

Антонов Сергей Вячеславович

19.02.2026

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальности, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06. Высокомолекулярные соединения

05.17.06. Технология и переработка полимеров и композитов

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Лаборатория № 27
полимерных композитов и адгезивов

Тел.: 8(495)6475927, доб. 265; e-mail:

Подпись заведующего лабораторией Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской
академии наук, к.х.н. Антонова С.В. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н

Ю.В. Костина