

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Киушов Александр Андреевич

**Влияние полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов
на структурно-механические свойства природных дисперсных
минералов**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена 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:

Пахомов Павел Михайлович
доктор химических наук, профессор
«Тверской государственный университет»,
химико-технологический факультет,
кафедра физической химии, заведующий
кафедрой

Патлажан Станислав Абрамович
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
лаборатория физики и механики полимеров,
главный научный сотрудник

Антонов Сергей Вячеславович
кандидат химических наук
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, лаборатория №27
полимерных композитов и адгезивов,
заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «25» февраля 2026 г. в 12 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, МГУ имени М.В.Ломоносова, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501

E-mail: dolgova2003@mail.ru (Долгова А.А., ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3719>

Автореферат разослан «___» ____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.9,
кандидат химических наук

А.А. Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Водорастворимые полиэлектролиты (ПЭ) – гидрофильные полимеры, содержащие способные к ионизации функциональные группы – в настоящее время рассматривают как перспективные модифицирующие агенты для контроля эксплуатационных характеристик различных дисперсных материалов, необходимых в геоинженерии, агротехнике, жилищном, авто- и железнодорожном строительстве, создании городской инфраструктуры, изготовлении искусственных почв, конструктоземов и т.д. Это связано со способностью ПЭ к кооперативным электростатическим взаимодействиям с заряженными частицами, что приводит к изменению их поверхностных свойств и механизма формирования межчастичных связей. Поэтому полиэлектролиты востребованы для оптимизации физико-механических свойств конструкционных материалов и дисперсных грунтов, в том числе для улучшения структурной стабильности и противоэрозионной защиты почв (многокомпонентных органоминеральных дисперсных систем) различной текстуры.

Актуальность использования химических соединений, способных в кратчайший срок улучшить структурно-механические свойства природных дисперсных объектов (субстратов), обусловлена целым рядом современных проблем, которые требуют быстрого и контролируемого решения. В их число входят: прогрессирующие темпы деградации и потери плодородных почв; необходимость упрочнения временных и долгосрочных геотехнических конструкций; высокий риск стихийных бедствий и аварийных ситуаций на промышленных предприятиях, хвостохранилищах и свалках, являющихся вторичными источниками загрязнения окружающей среды. При этом особую значимость представляет задача стабилизации нативных глин и экспансивных глинистых почв, которые характеризуются хорошей связностью и прочностью в сухих условиях, но чья стабильность резко ухудшается при контакте с водой. Это обусловлено слоистым строением анизотропных глинистых кристаллитов, способных проскальзывать относительно друг друга при деформациях в увлажненном состоянии. Устойчивость же почвенной структуры напрямую связана со строением и свойствами входящих в ее состав минеральных частиц. Поэтому обогащенные глинами грунты, как правило, эрозионно-опасны и наиболее часто подвержены оползням и размыву.

Степень разработанности темы. Химическая стабилизация дисперсного грунта традиционно достигается за счет введения вяжущих добавок, среди которых наиболее широко используются портландцемент и известь. Однако, такие цементирующие соединения являются экологически небезопасными, поскольку их производство и применение сопровождается выбросами оксидов азота и СО₂, усугубляющего парниковый эффект. Удачной и многообещающей альтернативой стало использование водорастворимых полимеров, которые получили название «нетрадиционных» связующих. В качестве стабилизаторов в академических и прикладных аспектах рассматриваются как синтетические полимеры (поливинилацетат, поливиниловый спирт, полиакрилаты, полиуретаны, латексы, производные полиакриламида), так и биополимеры (ксантановая камедь, лигносульфонаты, альгинаты, хитозан и проч.). Показано, что механические характеристики модифицированного дисперсного грунта контролируются следующими параметрами: природой и макромолекулярными характеристиками полимера, нормой внесения связующего; составом, плотностью, пористостью и влажностью почвенного субстрата; способом обработки субстрата. При этом более сложно организованные полимеры: с нескольким типом функциональных групп, с разветвленной структурой или содержащие гидрофобные сайты, демонстрируют более выраженное стабилизирующее влияние на инженерные свойства грунтов (неограниченную прочность на сжатие, стойкость к динамическому сдвигу) или противоэрозионную стойкость почвы.

В настоящее время в качестве перспективных мелиорирующих добавок все большее внимание привлекают полиэлектролитные комплексы (ПЭК), продукты взаимодействия полианиона и поликариона. Показано, что амфи菲尔ная и гетерофункциональная природа позволяет ПЭК выступать в качестве одних из наиболее эффективных связующих почвенных субстратов. Гидрофильные блоки связываются с противоположно заряженными

областями природных дисперсных частиц и склеивают их. Гидрофобные блоки вызывают тот же эффект в отношении гидрофобных участков почвенных коллоидов. Ряд исследований показал, что ПЭК по своим структурирующим мелиоративным свойствам превосходят индивидуальные ионные полимеры. Кроме того, переход от стехиометрических ПЭК к нестехиометрическим поликомплексам (нПЭК), варьирование их состава и заряда дают возможность подстраивать состав полимерной рецептуры под тип обрабатываемых грунтов/почв и контролировать механическую прочность и противоэрозионную стойкость сформированных на их основе полимер-почвенных защитных покрытий.

Однако, предыдущие исследования были сосредоточены на влиянии состава ПЭК на механическую прочность полимер-почвенных покрытий, формирующихся на поверхности почвы при обработке полимерной рецептурой и последующем высушивании, и их стойкость к действию водного или воздушного потока. Проведенные работы практически не касались изучения их эффективности в качестве модифицирующих конструкционных добавок для упрочнения увлажненных дисперсных систем, в том числе нативных глин и глинистых почв. Между тем в большинстве случаев целинные почвы находятся в контакте с водой и водяным паром, то есть в увлажненном состоянии. Выраженное водопоглощение и насыщение влагой приводят к преобразованиям свойств природных дисперсных частиц и радикальным изменениям их структурно-механического (реологического) поведения. Для развития этого научного и прикладного направления основное внимание в работе было сосредоточено на реологических исследованиях увлажненных модельных глинистых минералов и почвенных субстратов с акцентом на изучение влияния на их механические параметры перспективных в качестве современных мелиорантов полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов.

Цель настоящей работы заключалась в установлении структурных и физико-химических основ взаимодействия водорастворимых полиэлектролитов и нестехиометрических полиэлектролитных комплексов с природными дисперсными частицами минеральных и почвенных субстратов, а также в разработке принципов их модификации полимерами и анализе структурно-механического поведения увлажненных полимер-минеральных композиций.

Для достижения поставленной цели были поставлены **следующие задачи**:

1. Определить условия получения агрегативно устойчивых в слабо-солевой водной среде нестехиометрических полиэлектролитных комплексов разного химического состава и зарядового соотношения компонентов (анионных гуматов калия, катионных – полидиаллилдиметиламмоний хлорида и хитозана).
2. Установить особенности адсорбции нестехиометрических поликомплексов и составляющих их полиэлектролитов на частицах каолинита.
3. Проанализировать реологическое поведение увлажненных минералов, а также полимер-минеральных композиций.
4. Оценить влияние природы полиэлектролита, заряда и состава нПЭК на структурно-механические параметры вязкоупругих полимер-минеральных композиций.
5. Разработать методологию унифицированного анализа вязкоупругого поведения увлажненных нативных и модифицированных полимерами природных минеральных и почвенных субстратов.

Объекты исследования включали коммерческие полимеры: *поликатионы* – синтетический полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) с $M_w = 400-500$ кДа и природный полисахарид, хитозан (ХТЗ) с $M_\eta = 50-190$ кДа; *полианионы* – линейный синтетический гидролизованный полиакрилонитрил (ГИПАН) с $M_w = 300$ кДа и природные полианионы, гуминовые соли калия (ГумК) с $M_w = 9,9$ кДа; природные минеральные субстраты – глинистые минералы: каолинит (размер частиц от 100 нм до 50 мкм) и монтмориллонит (размер частиц от 100 нм до 1 мм), кварцевый песок (размер частиц 0,1-0,5 мм) и почвенные субстраты – чернозем и дерново-подзолистая почва (ДПП). В качестве растворителя или дисперсионной среды использовали (1) 10^{-3} М фосфатный буфер рН 6,5, (2) кислотно-солевой состава – 0,7% уксусная кислота (CH_3COOH), 0,07 М

дизамещенный фосфат натрия (Na_2HPO_4) $\text{pH} = 5,3$. Объектами исследования реологических испытаний служили увлажненные минеральные и почвенные субстраты, пасты.

Предмет исследования. Формирование агрегативно устойчивых нПЭК, адсорбция полиэлектролитов и нПЭК на частицах глинистого минерала, структурно-механическое поведение увлажненных нативных и модифицированных минеральных и почвенных субстратов.

Научная новизна. Впервые установлено, что модификация равновесно увлажненных минеральных субстратов малыми (не более 0,5 масс. %) добавками водорастворимых анионных гуматов калия, ПДАДМАХ и хитозана дает возможность варьировать реологические параметры данных систем в диапазоне нескольких порядков величины. Применение положительно заряженных полимерных модификаторов сопровождается увеличением силовых вязкоупругих характеристик, тогда как использование отрицательно заряженных гуматов приводит к их снижению. Впервые показано, что нестехиометрические ПЭК-рецептуры, полученные на основе гуматов калия и ПДАДМАХ (или хитозана), независимо от их состава и заряда, а также природы поликатиона оказывают упрочняющее действие на структурную сетку связей в насыщенных водой пастах каолинита. Ослабляющее действие отрицательно заряженного компонента ПЭК (гуматы) при этом полностью нивелируется. Установлены корреляции между вязкоупругими параметрами равновесно увлажненных нативных и полимер-модифицированных почв и почвообразующих минералов. Впервые проведен унифицированный анализ механически активированного перехода от линейной вязкоупругости к текучести.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что выявлены закономерности и особенности влияния полиэлектролитов на структурно-механические свойства увлажненных природных дисперсных объектов, установлена ведущая роль поликатиона в обеспечении механической устойчивости насыщенных водой паст каолинита, модифицированных поликомплексами, установлен общий характер вязкоупругого отклика нативных и модифицированных минералов и почв независимо от их природы, а также характеристики и количества полимерного модификатора, предложена структурно-механическая модель взаимодействия почвообразующих минералов с заряженными полимерными модификаторами. Полученные результаты фундаментально обосновывают возможности ионогенных полимеров как высокоэффективных инструментов контроля за реологическими параметрами композиционных материалов, сформированных из полимеров и минеральных (или органоминеральных) частиц, в водной среде.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективных рецептур на основе синтетических и природных ПЭ и анионных биологически-активных гуматов для контроля эксплуатационных свойств увлажненных минералов и почв, в обосновании преимуществ использования ПЭК для повышения прочностных характеристик увлажненных минералов и почв, в разработке алгоритма экспресс-анализа для прогнозирования реологического поведения увлажненных нативных и модифицированных минеральных и почвенных субстратов. Результаты работы представляют интерес для решения широкого круга прикладных задач в геотехнической инженерии и агротехнологиях, где необходим контроль реологических характеристик материалов и композитов, а также возможность прогнозирования поведения насыщенных влагой почв при механической деформации, например, при культивировании или ирригации. Использование гуминовых препаратов в качестве составляющих ПЭК в комбинации с поликатионом позволяет обеспечить одновременное повышение механической стабильности и плодородия отдельных почвенных субстратов.

Методология и методы исследования основаны на применении комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач с использованием современных методик и высокоточного оборудования. Изучение взаимодействия разноименно заряженных полиэлектролитов (ПЭ), а также взаимодействия ПЭ с минеральными частицами проводилось методами лазерного микроэлектрофореза, турбидиметрии,

динамического светорассеяния и УФ-спектрофотометрии. Оценка влияния полимеров на структурные характеристики минералов осуществлялась с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА). Реологические свойства образцов изучены методом динамической амплитудной развертки в осциллярном режиме деформации с использованием модульных реометров *Physica MCR-301* и *MCR-302* (Anton Paar, Австрия) и измерительной ячейки «плоскость-плоскость». Использованный подход относится к группе методов динамических испытаний, заключающихся в том, что вместо приложения к образцу постоянного напряжения и измерения реологических характеристик в режиме установившегося течения образец подвергают осциллирующим напряжениям (синусоидальным деформациям). Метод широко используется для количественной характеристики устойчивости микроструктурного состояния вязкоупругих систем на основе дисперсных природных частиц, а также увлажненных почв к внешним механическим воздействиям. Параметры измерений: диаметр верхней врачающейся плоскости – 25 мм, зазор между плоскостями – 3 мм, угловая частота $\omega = 0,5$ Гц, деформация сдвига $\gamma = 0,001 \dots 100\%$ для «жестких» образцов (модифицированных катионными ПЭ и нПЭК) и $\gamma = 0,001\text{--}300\%$ для пластичных образцов (модифицированных гуматами калия). Испытания проводились в термостатируемой ячейке при $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Анионные гуматы калия при взаимодействии с поликатионами – синтетическим полидиаллидиметиламмоний хлоридом и природным хитозаном – формируют водорастворимые нестехиометрические полиэлектролитные комплексы с различным зарядом в широком диапазоне концентраций.
2. Отрицательно заряженные частицы каолинита необратимо связывают катионные полиэлектролиты, в то время как связывание анионных полиэлектролитов с частицами минералов происходит обратимо.
3. Структурно-механическая модель взаимодействия полиэлектролитов с глинистыми минералами обосновывает возможность варьирования их механических характеристик в пределах 1,5 – 2,0 порядков величины при модификации незначительными (не более 0,5 масс.%) добавками полимера.
4. Реологическое поведение нативных и модифицированных минеральных и почвенных субстратов описывается в терминах линейных корреляций их механических параметров и унифицированной кривой в области механически активированного перехода от линейной вязкоупругости к течению вне зависимости от природы субстрата, состава, типа и содержания модифицирующего агента.
5. Алгоритм «экспресс-анализа» механических характеристик нативных и модифицированных полиэлектролитами минеральных и почвенных паст позволяет прогнозировать их реологическое поведение на основе экспериментальной оценки только начального модуля накопления.

Личное участие автора. Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации, являлось основополагающим и заключалось в непосредственном участии на 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. Соискателем получены результаты по формированию дисперсионно устойчивых поликомплексов на основе поликатионов и анионных гуматов (статьи №1, 2 в списке публикаций), определены адсорбционные характеристики каолинита по отношению к индивидуальным полиэлектролитам и поликомплексным рецептурам на их основе (статья №3 в списке публикаций), установлена взаимосвязь между типом и количеством полимерного модifikатора и вязкоупругими свойствами увлажненного природного глинистого минерала, каолинита (статьи №3, 5 в списке публикаций), проанализирован крупный массив полученных реологических характеристик увлажненных минеральных и почвенных субстратов и описана методология унифицированного анализа вязкоупругого поведения таких систем (статья №4 в списке публикаций).

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности проведенных соискателем ученой степени исследований подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современного оборудования и методов исследования: динамическое светорассеяние и лазерный микроэлектрофорез проводили на приборе Brookhaven ZetaPlus (Brookhaven Instruments Company, США), УФ-спектроскопию проводили на спектрофотометрах UV Mini-1240 (Shimadzu, Япония) и Genesys 50 (Thermo FS, США), рентгенофазовый анализ проводили на приборе URD-6 (Германия), реометрия проводилась на реометрах Physica MCR-301 и MCR-302 (Anton Paar, Австрия), а также полной воспроизведимостью 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 7 российских и международных конференциях: международная конференция «XXV Докучаевские чтения «Почва-жизнь»» (2022, Санкт-Петербург), международная конференция «MACRO2022, The 49th World Polymer Congress» (2022, Виннипег, Канада), международная молодежная научная школа в рамках международного форума «Агробиотехнологии: достижения и перспективы развития» (2023, Москва), Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (2024, Москва), IV Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (2024, Москва), международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025» (2025, Москва), I Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (2025, Казань)

Публикации. Основные материалы диссертации изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли науки.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка цитируемой литературы (152 наименования) и 1 приложения. Работа изложена на 124 страницах, содержит 43 рисунка, 8 таблиц.

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 подходы механической стабилизации увлажненных минеральных и почвенных субстратов, дана общая характеристика полиэлектролитов, подчеркнута их перспективность и приведены примеры использования для механической стабилизации дисперсных почв и грунтов, рассмотрены основные свойства и методы получения стехиометрических и нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, а также преимущества их применения для химической модификации увлажненных минеральных и почвенных субстратов, дана общая характеристика минералов и почв, используемых в работе.

Глава 2 – экспериментальная часть, в которой описываются характеристики коммерческих химических соединений, использованных в работе, методики подготовки буферных и полимерных растворов, а также основные экспериментальные методы изучения свойств полиэлектролитов и систем «полиэлектролит-минерал/почва».

Глава 3 описывает **результаты и их обсуждение**. Она состоит из четырех основных разделов. В первом разделе описаны закономерности взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов и приведены основные характеристики, полученных в

результате полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Второй раздел посвящен описанию взаимодействия катионных и анионных полиэлектролитов (ПЭ), а также поликомплексов (ПЭК) на их основе с частицами глинистых минералов: каолинита и монтмориллонита, проведена оценка адсорбционных характеристик каолинита по отношению к используемым полимерным модификаторам. В третьем и четвертом разделах представлены результаты исследований структурно-механических свойств капиллярно увлажненных минеральных и почвенных субстратов, предложена методология унифицированного анализа реологического поведения увлажненных нативных и модифицированных полимерами почвенных и минеральных систем.

Обсуждение результатов

3.1. Физико-химические основы получения дисперсионно устойчивых поликомплексов «гуматы калия – поликатион»

Гуматы калия (ГумК) представляют собой ионогенные биомакромолекулы, состоящие из ароматического-гетероциклического каркаса и периферийных алифатических и гидрофильных ответвлений. В составе гуматов присутствуют различные по своей природе функциональные группы: фенольные, гидроксильные, первичные и вторичные аминогруппы, а также карбоксильные. Вследствие диссоциации многочисленных $-\text{COO}^-\text{K}^+$ групп, использованные водорастворимые ГумК во всем диапазоне pH несут отрицательный заряд, проявляют свойства полианиона, и способны к взаимодействию с поликатионами. В качестве последних были использованы 1) синтетический полидиалилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), 2) природный хитозан - сополимер N-глюкозамина и N-ацетил-глюкозамина. ПДАДМАХ содержит кватернизированные аминогруппы в каждом мономерном звене, ионизированные при любых значениях pH. Вследствие отсутствия ограничений комплексообразование в паре “ГумК-ПДАДМАХ” изучали в нейтральной среде при pH=6,5, что соответствует наиболее благоприятным условиям использования ПЭ в качестве структурообразователей. Хитозан, содержащий первичные аминогруппы, способен растворяться только в кислой среде за счет перехода $-\text{NH}_2$ групп в протонированное состояние. Поэтому комплексообразование в паре “ГумК-хитозан” изучали в слабокислой среде при pH=5,3, в условиях достаточно высокого содержания протонированных аминогрупп и депротонированных карбоксильных групп в составе использованных макромолекул.

Для исследований готовили две серии растворов с одинаковой концентрацией анионных гуматов (0,01 масс.%). Мольные концентрации ПДАДМАХ (концентрации аминогрупп, $[-\text{N}^+]$) варьировали от $0,04 \cdot 10^{-4}$ М до $6,1 \cdot 10^{-4}$ М (**серия 1**), а концентрация хитозана (концентрации $[-\text{NH}_3^+]$ групп) – от $0,44 \cdot 10^{-4}$ М до $4,8 \cdot 10^{-4}$ М (**серия 2**).

Последовательное увеличение содержания поликатионов в сериях сначала приводило к частичной, затем полной нейтрализации заряда ГумК, после чего частицы в системах приобретали положительный заряд (**рис. 1 А, Б**). Взаимная нейтрализация функциональных групп ПЭ (ЭФП=0) достигается при соотношениях ПДАДМАХ/ГумК $2,5 \cdot 10^{-4}$ М / 0,01 масс.% и хитозан/ГумК $2,25 \cdot 10^{-4}$ М / 0,01 масс.%. В смесях такого состава происходило формирование водонерастворимых стехиометрических поликомплексов «ГумК-ПДАДМАХ» и «ГумК-хитозан» (сПЭК).

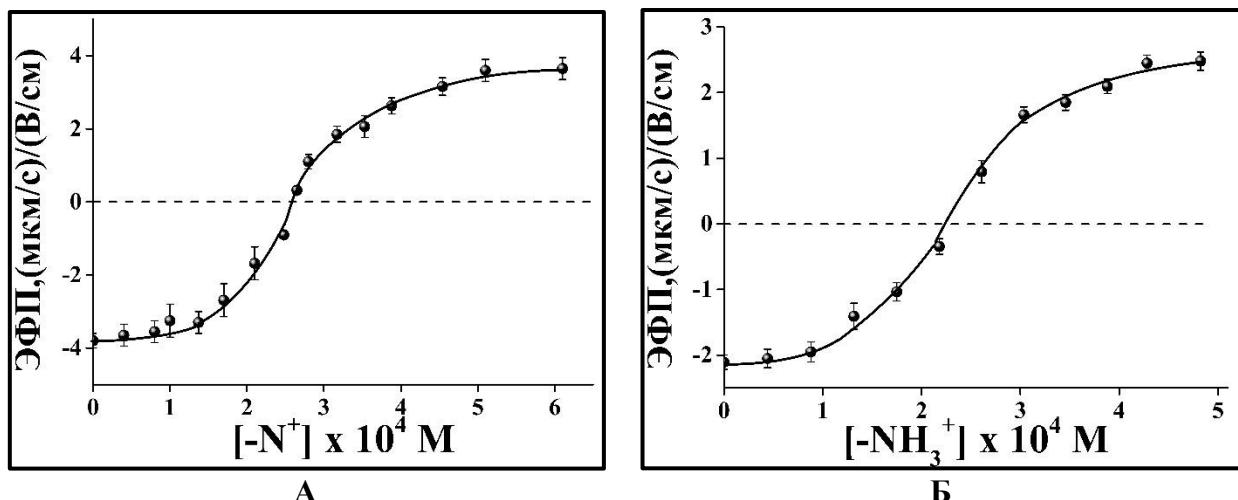


Рисунок 1. Зависимость ЭФП частиц в 0,01% растворе ГумК от концентрации добавленного ПДАДМАХ при pH=6,5 (А); от концентрации добавленного хитозана при pH=5,3 (Б).

В контексте данной работы интерес представляли водорастворимые или дисперсионно устойчивые поликомплексы. Эти требования могут быть реализованы при отклонении составов смесей от стехиометрического за счет избытка заряженных гидрофильных фрагментов ПЭ. Согласно принятой терминологии, компонент, взятый в избытке, называется лиофилизирующим, а в недостатке – блокирующим.

Экспериментально, фазовое состояние смесей, а также области существования дисперсионно устойчивых ПЭК изучали методом турбидиметрии и динамического светорассеяния. Составы смесей выражали в виде соотношения мольных концентрации функциональных групп гуматов, ПДАДМАХ и хитозана: $Q = [-N^+]/[COO^-]$ для пары «ПДАДМАХ-ГумК» (pH=6,5) и $Z = [-NH_3^+]/[COO^-]$ для пары «хитозан-ГумК» (pH=5,3). Очевидно, что состав $Q(Z) = 1$ соответствует точке стехиометрии. Нестехиометрические анионные поликомплексы (–) получали при $Q(Z) < 1$, катионные составы (+) – при $Q(Z) > 1$.

Проведенные исследования выявили следующие интервалы существования дисперсионно устойчивых нестехиометрических поликомплексов (нПЭК): $0,5 \geq Q = [-N^+]/[-COO^-] \geq 2$ и $0,3 \geq Z = [-NH_3^+]/[-COO^-] \geq 3$. В дальнейшей работе были использованы 6 нПЭК на основе «ПДАДМАХ-ГумК» (ИПК 1-6) и 4 нПЭК на основе «хитозан-ГумК» (ИПК 7-10) с избытком либо гуматов, либо поликатионов. Их массовые и мольные соотношения, а также электрофоретическая подвижность, образующихся частиц представлены в **таблицах 1,2**. Указанные нПЭК получали смешиванием рассчитанных объемов 0,01-1% растворов полианиона и поликатиона в соответствующем растворителе путем капельного добавления раствора блокирующего полимера к раствору лиофилизирующего полимера. Все приготовленные таким образом рецептуры были визуально гомогенны и сохраняли устойчивость к фазовому разделению как минимум в течение недели.

Таблица 1 – Характеристика состава смеси и заряда частиц в нестехиометрических композициях на основе пары “ПДАДМАХ-ГумК”.

| Поликомплекс (ПЭК) | | Массовое соотношение ПДАДМАХ/ГумК в нПЭК, % | $Q=[-N^+]/[COO^-]$ | ЭФП, (мкм/с)/(В/см) |
|--------------------|-------------|---|--------------------|---------------------|
| Тип | Обозначение | | | |
| Анионные | ИПК 1(–) | 3,3 / 96,7 | 0,1 | – 3,6 |
| | ИПК 2 (–) | 9,4 / 90,6 | 0,3 | – 3,5 |
| | ИПК 3 (–) | 14,7 / 85,3 | 0,5 | – 3,1 |
| Катионные | ИПК 4 (+) | 40,8 / 59,2 | 2 | 2,4 |
| | ИПК 5 (+) | 53,5 / 46,5 | 3,3 | 2,6 |
| | ИПК 6 (+) | 77,5 / 22,5 | 10 | 2,7 |

Таблица 2 – Характеристика состава смеси и заряда частиц в нестехиометрических композициях на основе пары “хитозан-ГумК”.

| Поликомплекс (ПЭК) | | Массовое соотношение хитозан/ГумК в нПЭК, % | $Z = [NH_3^+]/[COO^-]$ | ЭФП, (мкм/с)/(В/см) |
|--------------------|-------------|---|------------------------|---------------------|
| Тип | Обозначение | | | |
| Анионный | ИПК 7 (–) | 5,8 / 94,2 | 0,1 | – 2,12 |
| | ИПК 8 (–) | 15,5 / 84,5 | 0,3 | – 2,01 |
| Катионный | ИПК 9 (+) | 67 / 33 | 3,3 | 1,71 |
| | ИПК 10 (+) | 85,9 / 14,1 | 10 | 2,34 |

3.2. Взаимодействие полиэлектролитов с глинистыми минералами: каолинитом и монтмориллонитом

Частицы глинистых минералов обладают хорошо развитой поверхностью и приобретают в водной среде pH-зависимые поверхностные заряды за счет диссоциации (или протонирования) гидроксиалюминевых и силанольных групп, располагающихся на базальной поверхности, краях и сколах кристаллитов глины. Благодаря одновременному присутствию как катионных, так и анионных сайтов эти минералы способны эффективно связывать ионогенные макромолекулы. Однако в целом взаимодействие частиц глины с полимерами реализуется за счет широкого спектра механизмов: электростатических взаимодействий, образования водородных связей, формирования мостиковых связей, обусловленных двухвалентными обменными катионами (Mg^{2+} , Ca^{2+}), гидрофобных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

В данном разделе на примере каолинита и монтмориллонита рассмотрены наиболее важные аспекты взаимодействия глинистых минералов с заряженными полимерами: их адсорбция на частицах минерала и их влияние на кристаллическую структуру глинистых частиц.

3.2.1 Адсорбция ПЭ и нПЭК на частицах глинистого минерала, каолинита

Адсорбционные характеристики каолинита по отношению к положительно заряженным полиэлектролитам (ПДАДМАХ, хитозану и ИПК 4(+)) и отрицательно

заряженным ГумК и ИПК 3 (–) изучали методами лазерного микроэлектрофореза (ЛМ) и УФ-спектрофотометрии. В случае слабопоглощающих в УФ-области поликатионов использовали лазерный микроэлектрофорез, а для растворов, содержащих гуматы, хорошо поглощающих излучение при длине волны $\lambda = 300$ нм, применяли УФ-спектрофотометрию.

В случае ЛМ, эксперимент проводился следующим образом: образцы суспензий, содержащих минерал и полиэлектролит, выдерживали в течение суток, затем декантировали и центрифугировали, отделяя надосадочный раствор от выпавших в осадок минеральных частиц с адсорбированным на них полимером. Далее измеряли ЭФП надосадочной жидкости. Для УФ-спектроскопии соответствующие смеси выдерживали неделю при непрерывном перемешивании до достижения полного равновесия. Затем надосадочный раствор отделяли, центрифугировали при 4000 об/мин в течение 40 мин и на УФ-спектрофотометре определяли оптическую плотность. Концентрации полимеров, оставшихся в растворе, определяли по заранее построенным калибровочным зависимостям.

Анализ полученных данных показал, что для индивидуальных поликатионов и катионных нПЭК происходило необратимое (количественное) связывание сорбата с адсорбентом. Это выражалось в том, что до определенной концентрации полимера, соответствующей максимальной емкости сорбента, в надосадочном растворе по данным ЛМ не обнаруживалось присутствие катионного компонента. Для индивидуального поликатиона результаты представлены в виде зависимости ЭФП надосадочного раствора от исходной концентрации ПЭ в суспензии (рис. 2А), а для пары «каолинит-ИПК 4 (+)» в виде зависимости концентрации несвязанного сорбата от его исходной концентрации (рис. 2Б).

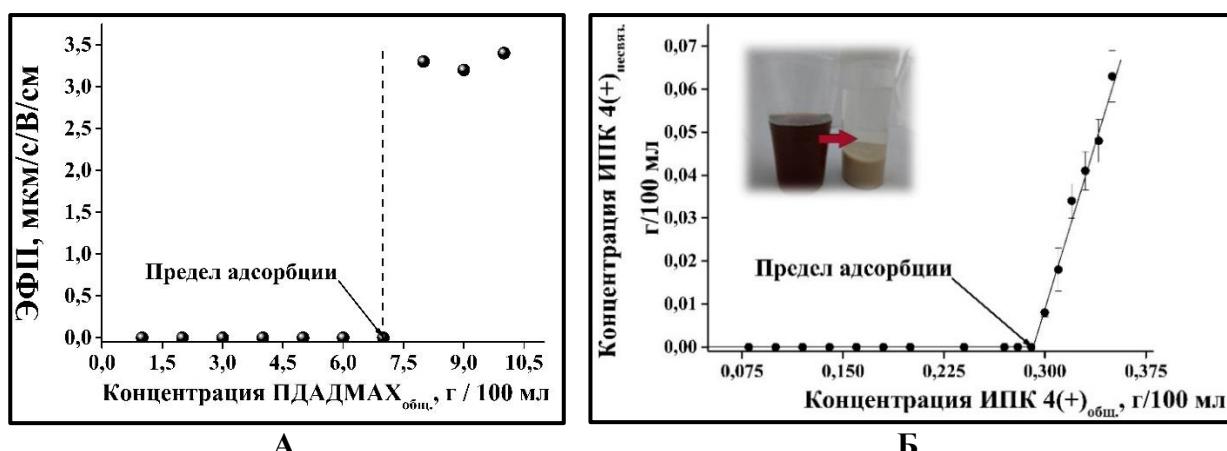


Рисунок 2. Зависимость ЭФП частиц в надосадочном растворе от общей концентрации ПДАДМАХ в суспензии «ПДАДМАХ-каолинит» (А), зависимость концентрации ИПК 4 (+) в надосадочном растворе от его концентрации в исходной суспензии «ИПК 4 (+)-каолинит» и фотография исходного раствора ИПК 4 (+) и глинистой суспензии после его добавления (Б)

Полученные зависимости позволили оценить удельную сорбционную емкость Γ^* , каолинита по отношению к положительно заряженным полимерным модификаторам (таблица 3).

Таблица 3 – Сорбционная емкость Γ^* каолинита по отношению к катионным модификаторам.

| Сорбент | Сорбат | Γ^* , мг/г |
|----------|-----------|-------------------|
| Каолинит | ПДАДМАХ | $14,6 \pm 0,2$ |
| | хитозан | $10,6 \pm 0,3$ |
| | ИПК 4 (+) | $54,5 \pm 0,5$ |

При добавлении к частицам глины растворов анионных гуматов или поликомплекса ИПК 3 (–) в композициях устанавливалось адсорбционное равновесие. Для оценки

адсорбционной емкости минерала были построены зависимости концентрации связанныго сорбата от исходной концентрации полиэлектролита (рис. 3).

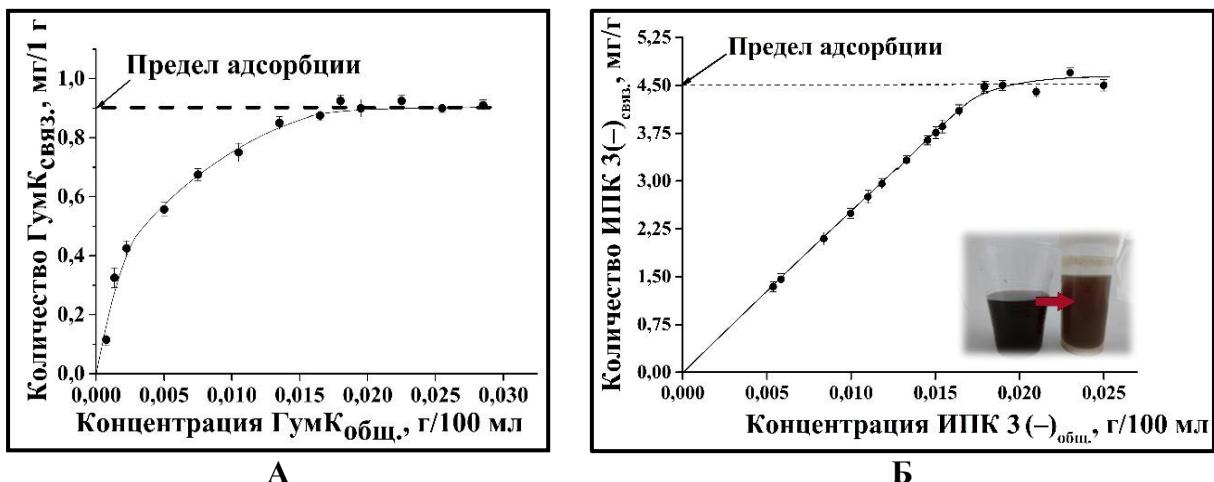


Рисунок 3. Зависимости количества адсорбированного полианиона от его концентрации в исходной суспензии “полианион-каолинит”: (А) – ГумК, (Б) – ИПК 3 (–), а также фотография исходного раствора ИПК 3 (–) и глинистой суспензии после его добавления.

Наблюдаемое равновесное связывание позволило определить сорбционную емкость каолинита по отношению к анионным полимерам и описать процесс адсорбции в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра описывает классическую мономолекулярную равновесную адсорбцию и не всегда применима к полимерным системам. Модель же Фрейндлиха достаточно хорошо описывает адсорбционное равновесие в гетерогенных и смешанных системах, содержащих энергетически неоднородные, многослойные или пористые поверхности с неограниченным числом адсорбционных центров. Данные модели описываются следующими уравнениями – (1) Ленгмюра, где Γ_m^* – удельная адсорбция в предельно заполненном монослое, A – константа адсорбционного равновесия, С – равновесная концентрация сорбируемого вещества, и (2) Фрейндлиха, где K_F – значение адсорбции при равновесной концентрации сорбата, равной единице ($C = 1$ М), q – константа, характеризующая отклонение от линейной зависимости, которую также рассматривают как показатель неоднородности адсорбционных центров (при возрастании неоднородности $q \rightarrow 0$, при увеличении однородности центров $q \rightarrow 1$).

$$\Gamma^* = \Gamma_m^* \times \frac{AC}{1+AC} \quad (1)$$

$$\Gamma^* = K_F \times C^q \quad (2)$$

Для определения параметров данных уравнений их линеаризуют и строят изотермы адсорбции. Полученные значения этих параметров для систем, изученных систем приведены в **таблице 4**. Относительные погрешности представленных величин не превышают 10%, то есть обе модели достаточно хорошо описывают адсорбцию на частицах глины.

Таблица 4 – Сорбционная емкость Γ^* каолинита по отношению к анионным ГумК и ИПК 3, а также параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

| Сорбент | Сорбат | Γ^* , мг/г | Ленгмюр | | Фрейндлих | |
|----------|--------|-------------------|---------------------|--------------|----------------------|-----------------|
| | | | Γ_m^* , мг/г | A г/л | $K_F \times 10^{-3}$ | q |
| Каолинит | ГумК | $0,92 \pm 0,02$ | $1,0 \pm 0,04$ | 444 ± 16 | $1,9 \pm 0,2$ | $0,21 \pm 0,02$ |
| | ИПК 3 | $3,82 \pm 0,02$ | $6,6 \pm 0,2$ | 553 ± 23 | $41,2 \pm 5$ | $0,51 \pm 0,05$ |

Подводя итог, можно выделить следующие особенности адсорбции использованных ПЭ на глинистых частицах: (1) каолинит на порядок лучше связывает катионные ПДАДМАХ и хитозан, чем анионные гуматы калия; (2) сродство к каолиниту повышается при переходе от ГумК к анионному ИПК 3(–); (3) адсорбционная емкость минерала в отношении гуматов увеличивается в ряду адсорбатов: ГумК < анионный ИПК 3(–) <

катионный ИПК 4(+), и, исходя из параметра Γ^* и состава ИПК, составляет 0,92, 3,26 и 32,3 мг/г, соответственно. Таким образом, использование поликомплексных рецептур позволяет повысить эффективность связывания биологически-активного анионного полиэлектролита с частицами глины.

3.2.2 Влияние ПЭ и нПЭК на кристаллическую структуру глинистых минералов

Для оценки влияния полимерных модификаторов на кристаллическую структуру глинистых минералов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) как нативных, так и модифицированных каолинита и монтмориллонита. В качестве модификаторов были использованы индивидуальные ГумК и ПДАДМАХ, а также катионный ИПК 4 (+). Дифрактограммы для образцов на основе каолинита и монтмориллонита представлены на **рисунке 4 А, Б**, соответственно.

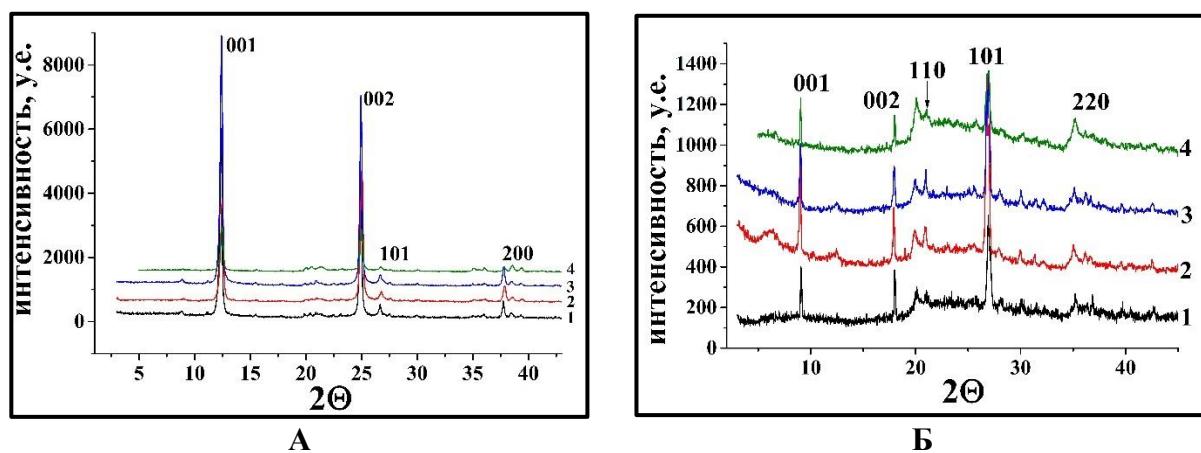


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов нативных и модифицированных полимерами глинистых минералов: каолинита (А) и монтмориллонита (Б). Нативный минерал – (1), модифицированный ПДАДМАХ (2), ГумК (3), ИПК 4 (+) (4).

Характеристические пики для каолинита и монтмориллонита наблюдались при 2Θ : 12,4; 24,9; 26,7; 37,7 (рис. 4А) и 9,0; 17,9; 26,7; 45,7 (рис. 4Б) соответственно, что согласуется с литературными данными. По первому порядку отражения был проведен расчет межплоскостных расстояний для исследуемых минералов, которые составили $d = 7,1$ Å для каолинита и $d = 9,8$ Å для монтмориллонита.

Отсутствие смещения пиков на дифрактограммах для образцов глин, модифицированных полимерами (рис. 4 А, Б, дифрактограммы 2-4) показало, что использованные полимеры не встраиваются в межслоевое пространство кристаллитов алюмосиликатов, то есть преимущественно взаимодействуют с поверхностью глинистых частиц.

3.3. Структурно-механическое поведение увлажненных минеральных и почвенных паст

3.3.1 Динамический механический анализ

Вязкоупругое поведение увлажненных минеральных и почвенных субстратов исследовали с помощью метода динамической амплитудной развертки в осциллярном режиме деформации. Образцы для реологических тестов готовили путем смешения порошка воздушно-сухого минерала (или почвы) с известной гигроскопической влажностью с буферным раствором или раствором полимера в буфере. Конечное содержание воды в полученных пастах поддерживалось постоянным для каждого из субстратов и соответствовало его влажности капиллярного насыщения. Образцы выдерживали в герметичной емкости при комнатной температуре в течение суток для достижения равновесного состояния. Содержание полимерного модификатора (ω , масс. %)

относительно массы абсолютно сухого субстрата варыировали в диапазоне от 0,05 до 1,3 масс.%. Приготовленные образцы тестировали только один раз, чтобы свести к минимуму ошибки, связанные с испарением воды. Для достижения статистически значимых результатов испытывали по три-четыре образца для каждой системы.

Массив полученных данных включал результаты реологического исследования более 50 образцов как нативных субстратов (каолинит, монтмориллонит, кварцевый песок, чернозем, дерново-подзолистая почва), так и субстратов, модифицированных ПЭ (ПДАДМАХ, ГумК, хитозан, ГИПАН) и нПЭК (ИПК 1-10).

Реологическое поведение образца в этом случае описывается в терминах комплексного модуля $G^* = G' + G''i$, где $G' = \tau'/\gamma$ и $G'' = \tau''/\gamma$ (Па) – модули накопления (упругости) и потерь (вязкости) соответственно, γ – деформация (%), а τ' и τ'' (Па) – действительная и мнимая часть комплексного напряжения (τ^*).

Результаты испытаний представляли в виде логарифмических зависимостей $\lg G'$, $\lg G''$ и $\lg \tau$ от деформации $\lg \gamma$ с использованием внедренного программного обеспечения RHEOPLUS/32 V3.60. В качестве примера на **рисунке 5** приведены соответствующие кривые для увлажненного каолинита, модифицированного ПДАДМАХ. Их вид типичен для всех изученных образцов.

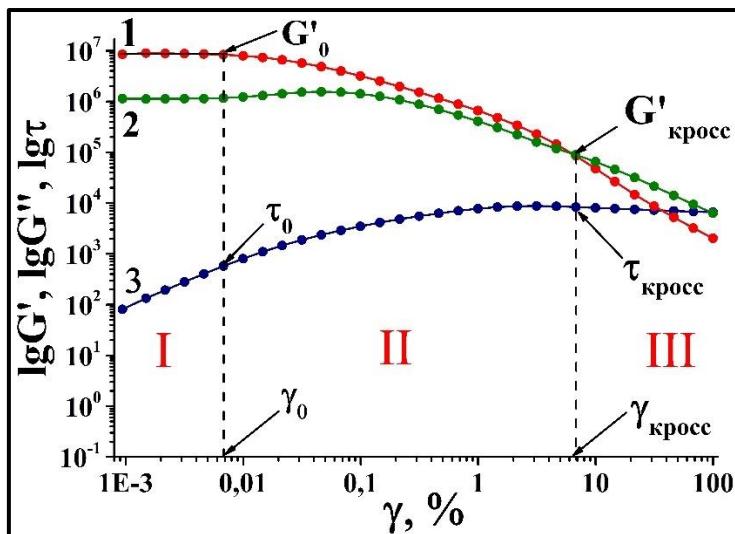


Рисунок 5. Реологические зависимости $\lg G' = f(\gamma)$ (кривая 1), $\lg G'' = f(\gamma)$ (кривая 2) и $\lg \tau = f(\gamma)$ (кривая 3) для увлажненного каолинита, модифицированного ПДАДМАХ.

Полученные результаты позволяют выделить на реологических кривых три характеристические области:

- При малых деформациях, $\gamma \leq \gamma_0$ (**Область I, рис. 5**) постоянство модуля накопления G' и модуля потерь G'' свидетельствует, что в материале под действием приложенной нагрузки не наблюдается структурных перестроек. Данная область соответствует диапазону линейной вязкоупругости (ДЛВ).
- В **Области II (рис. 5)**, лежащей в интервале деформаций $\gamma_0 < \gamma < \gamma_{\text{кросс}}$ наблюдается снижение G' и G'' , связанное с необратимым разрушением исходной микроструктурной сетки связей в минеральных и органоминеральных пастах.
- В точке кроссовера $\gamma = \gamma_{\text{кросс}}$ наблюдается пересечение деформационных зависимостей G' и G'' ($G'_{\text{кросс}} = G''_{\text{кросс}}$). Иными словами, при $\gamma < \gamma_{\text{кросс}}$ в системе превалирует упругий отклик ($G' > G''$), а при $\gamma > \gamma_{\text{кросс}}$ – вязкостная компонента. Подобное поведение интерпретируют с точки зрения макроскопического разрушения кооперативной физической сетки, что обуславливает развитие в материале механически активированного вязкого течения (**Область III, рис. 5**).

Таким образом, реологическое поведение изученных нативных и модифицированных паст характеризуется (1) областью линейной вязкоупругости, ограниченной величиной γ_0 и характеризующейся постоянными величинами начальных модулей G'_0 и G''_0 (**Область I, рис. 5**), также (2) областью вязкого течения при деформация $\gamma > \gamma_{\text{кросс}}$ (**Область III, рис. 5**). В **Области II** при деформациях $\gamma_0 < \gamma < \gamma_{\text{кросс}}$ наблюдается механически активированный переход (МАП) от линейной вязкоупругости к вязкому течению.

С инженерной точки зрения, переход из **Области I** в **Область II** происходит при достижении величины напряжения τ_0 (рис. 5), инициирующей начало разрушения исходной структурной сетки связей. Согласно принятой терминологии, данную точку обозначают как «предел текучести» дисперсной системы. Дальнейший рост напряжения до величины $\tau_{\text{кросс}}$ (переход из **Области II** в **Область III**) вызывает макроскопическое разрушение структуры с полной потерей несущей способности образца и развитием вязкого течения пасты. В литературе эту точку обозначают как «точку течения» и интерпретируют как прочность материала.

Таким образом, конструкционные свойства увлажненных нативных и модифицированных паст полностью описывается четырьмя силовыми параметрами: G'_0 , $G'_{\text{кросс}}$, τ_0 и $\tau_{\text{кросс}}$. Первичный анализ полученных данных показал, что модификация использованных почв и их субстратов незначительными (не более 0,5 масс.%) добавками ПЭ и нПЭК позволяет варьировать силовые характеристики (G'_0 и $G'_{\text{кросс}}$) данных систем в пределах 1 – 2 порядков величины, понижая или повышая их в соответствие с требованиями. Так, для каолинита интервал полученных величин $\lg G'_0$ лежит в пределах от 0,7 до 3,3 кПа; для монтмориллонита – от 0,4 до 2,2 кПа.

Для более глубокого анализа эффективности влияния полимерных модификаторов на механические характеристики природных почвенно-минеральных субстратов в следующем разделе рассмотрено структурно-механическое поведение модельной системы на основе каолинита.

3.3.2 Вязкоупругие характеристики увлажненного нативного и модифицированного ПЭ каолинита

Каолинит представляет собой один из основных почвообразующих минералов, во многом определяющий структурно-механические свойства широкого круга грунтов. Кроме того, это соединение широко используется в качестве материала во многих областях геоинженерии, жилищном, авто- и железнодорожном строительстве, для изготовления искусственных почв, конструктоземов и т.д. Этим обусловлен его выбор в качестве базовой модели для детального исследования возможностей структурно-механической модификации природных дисперсных субстратов полимерными реагентами.

В первую очередь в качестве полимерных модификаторов использовали индивидуальные ПЭ: катионные ПДАДМАХ и хитозан, и анионные ГумК. Содержание ПЭ в минеральной пасте ($\omega_{\text{ПЭ}}$) варьировали от 0,05 до 1,3 масс.%.

На рисунке 6 приведены зависимости начального модуля накопления G'_0 от содержания полимерного модификатора $\omega_{\text{ПЭ}}$. Аналогичный профиль кривых наблюдался и для других силовых механических параметров: $G'_{\text{кросс}}$, τ_0 и $\tau_{\text{кросс}}$.

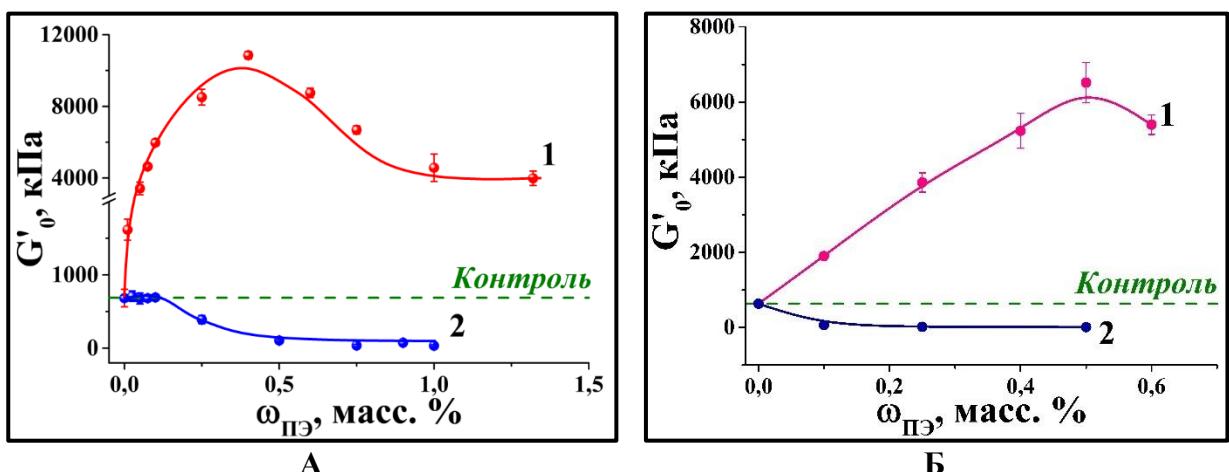


Рисунок 6. Зависимости начального модуля накопления G'_0 от массового содержания (ω) полиэлектролита в увлажненном каолините: кривая 1 – поликатион (А – ПДАДМАХ, Б – хитозан), кривая 2 – анионные гуматы калия (на обоих рисунках).

Анализ полученных зависимостей показал, что модификация каолинита незначительными (не более 0,5 масс.%) количествами катионных ПДАДМАХ и хитозана

приводит к росту силовых параметров материала на 1-1,5 порядка (**кривые 1 на рис. 6 А, Б**). Наблюдаемый эффект объясняется тем, что в результате электростатического взаимодействия положительно заряженных функциональных групп протяженных макромолекул поликатионов с анионными сайтами глинистых частиц в системе образуется единная кооперативная сеть связей, где поликатион выступает в роли связующего «мостика» между частицами минерала (**рис. 7, Схема 1**). Снижение силовых характеристик при росте содержания поликатиона выше 0,5 масс.% связано с проявлением эффекта электростатического отталкивания избыточных нескомпенсированных положительных зарядов на макромолекулах полимера.

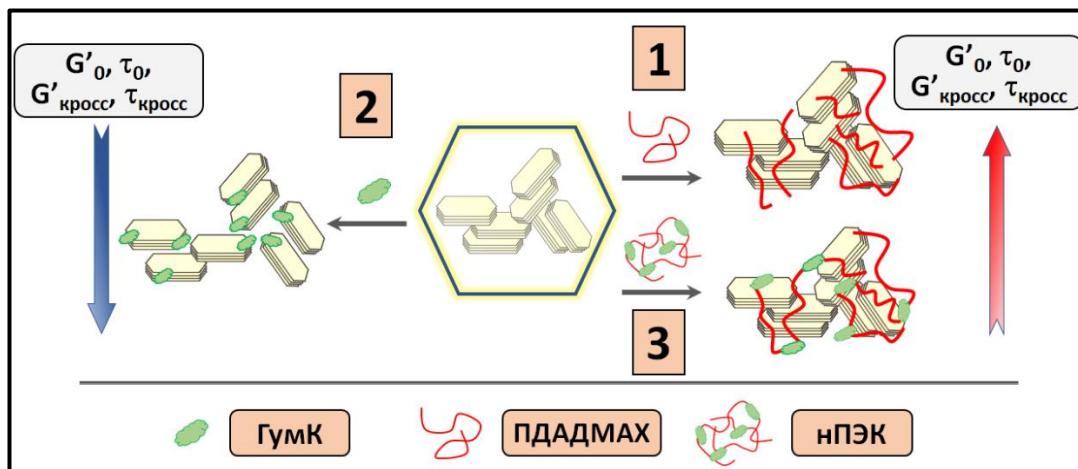


Рисунок 7. Схематичное изображение возможных механизмов взаимодействия ПДАДМАХ (1), ГумК (2) и нПЭК (3) с частицами каолинита.

Введение в каолинит анионных гуматов (**кривые 2 на рис. 6 А, Б**) приводит к снижению силовых параметров каолинита на 0,5-1 порядок, что свидетельствует о снижении устойчивости микроструктуры минеральной пасты к внешним нагрузкам.

Согласно литературным данным, наблюдаемый эффект может быть связан со следующим фактором: гуматы, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц за счет реализации комплекса взаимодействий (лигандного обмена, формирования водородных связей, Ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий, связывания через катионы поливалентных металлов), увеличивают их суммарный отрицательный заряд, вызывая более интенсивное отталкивание частиц друг от друга. Сорбированные массивные макромолекулы обеспечивают также стерические препятствия, препятствующие слипанию кристаллитов глины, что в совокупности приводит к снижению прочности межчастичных связей, и механической дестабилизации каолинитовой пасты при деформации (**рис. 7, схема 2**).

Таким образом, модификация каолинита незначительными (не более 0,5 масс. %) добавками ПЭ позволяет варьировать силовые параметры глины в пределах 2 порядков величины. Синтетические и природные поликатионы (ПДАДМАХ и хитозан) эффективно (на 1,0 – 1,5 порядка величины) повышают прочностные характеристики каолинита, тогда как введение анионных гуматов сопровождается их снижением на 0,5 – 1,0 порядок. При этом ослабляющее действие гуматов сочетается с их известным биостимулирующим действием, повышающим плодородие почвы, и поэтому крайне затребованным в сельском хозяйстве. В связи с этим, насущной проблемой является разработка рецептур с комбинацией упрочняющего и биоактивного действия на почвенные субстраты.

Для решения этой задачи в качестве модификаторов были использованы нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (нПЭК), подготовка которых описана в п. 3.1. Содержание нПЭК в каолините было строго фиксировано и составляло 0,5 масс.% для рецептур на основе пары «ПДАДМАХ-ГумК» и 0,25 масс.% для рецептур на основе «хитозан-ГумК». Эти величины отвечали оптимальному содержанию модификатора и обеспечивали приготовление устойчивых к фазовому разделению растворов нПЭК в

нужной для модификации концентрации. При фиксированном общем содержании нПЭК их состав варьировали за счет мольного соотношения $Q(Z)$.

Сравнение силовых параметров каолинита, модифицированного индивидуальными поликатионами (образцы 2 и 4, **таблица 5**) и нПЭК (образцы 5-14, ИПК 1-10, **таблица 5**), свидетельствует о том, что аналогично ПДАДМАХ и хитозану поликомплексы оказывают усиливающие воздействие на глинистый субстрат вне зависимости от природы поликатиона и избытка того или иного компонента. Этот результат означает, что поликатион в составе нПЭК способен вступать в кооперативные электростатические взаимодействия с отрицательно заряженными сайтами на поверхности глинистых частиц (**рис. 7, схема 3**). При этом входящие в состав нПЭК анионные ГумК не оказывают дестабилизирующего влияния на каолинитовую пасту. По-видимому, гуматы при внесении в глину в составе нПЭК связываются с частицами алюмосиликата не напрямую, но лишь опосредованно, через цепочки поликатиона, характеризующегося очевидно более высокой аффинностью к частицам каолинита (см. пункт 3.2.1).

Такой эффект вполне правомерен, учитывая предварительное связывание гуматов с поликатионом с образованиемnano- и субмикронных ассоциатов, а также высокую лабильность полиэлектролитных комплексов и их способность адаптироваться к внешним условиям. Можно предположить, что в результате многоточечного мостикового связывания формируется единая сетка каолинит – поликатион – ассоциаты гуматов с повышенным сопротивлением внешнему силовому воздействию.

Таблица 5 – Силовые механические параметры нативного и модифицированного каолинита. Составы нПЭК (ИПК 1-10) приведены в **таблицах 1, 2**.

| № | Образец | Реологический параметр, кПа | | | |
|----|-----------------------|-----------------------------|---------------------|---------|-----------------------|
| | | $G'₀$ | $G'_{\text{кресс}}$ | $\tau₀$ | $\tau_{\text{кресс}}$ |
| 1 | Каолинит | 684 | 0,88 | 0,02 | 0,28 |
| 2 | Каолинит + ПДАДМАХ | 10850 | 119 | 0,35 | 11,7 |
| 3 | Каолинит + ГумК | 105 | 0,11 | 0,004 | 0,16 |
| 4 | Каолинит + хитозан | 3860 | 68,3 | 0,20 | 5,40 |
| 5 | Каолинит + ИПК 1 (-) | 1133 | 0,57 | 0,053 | 0,21 |
| 6 | Каолинит + ИПК 2 (-) | 3730 | 21,3 | 0,198 | 1,85 |
| 7 | Каолинит + ИПК 3 (-) | 5863 | 38,4 | 0,287 | 3,88 |
| 8 | Каолинит + ИПК 4 (+) | 7552 | 56,1 | 0,315 | 5,38 |
| 9 | Каолинит + ИПК 5 (+) | 9021 | 79,5 | 0,567 | 8,50 |
| 10 | Каолинит + ИПК 6 (+) | 12500 | 139 | 0,707 | 14,7 |
| 11 | Каолинит + ИПК 7 (-) | 819 | 2,00 | 0,063 | 0,45 |
| 12 | Каолинит + ИПК 8 (-) | 1134 | 2,30 | 0,065 | 0,58 |
| 13 | Каолинит + ИПК 9 (+) | 1315 | 12,4 | 0,090 | 0,82 |
| 14 | Каолинит + ИПК 10 (+) | 3131 | 45,3 | 0,164 | 3,16 |

Для более глубокого понимания влияния нПЭК на механические свойства каолинита данные, приведенные на **рисунке 6** и в **таблице 5**, были обработаны следующим образом. На концентрационных зависимостях $\lg G'₀$ абсцисса представляет собой содержание ПДАДМАХ или хитозана в каолините (**рис. 8 А, Б**, соответственно). При этом поликатион вводили в каолинит двумя путями: либо обработкой глины раствором индивидуального поликатиона определенной концентрации (**кривые 1, рис. 8**), либо обработкой раствором нПЭК определенного состава (**кривые 2, рис. 8**). В этом случае, одинаковые количества поликатиона могут присутствовать в каолините либо в виде индивидуального вещества (**кривые 1, рис. 8**), либо в составе нПЭК (**кривые 2, рис. 8**).

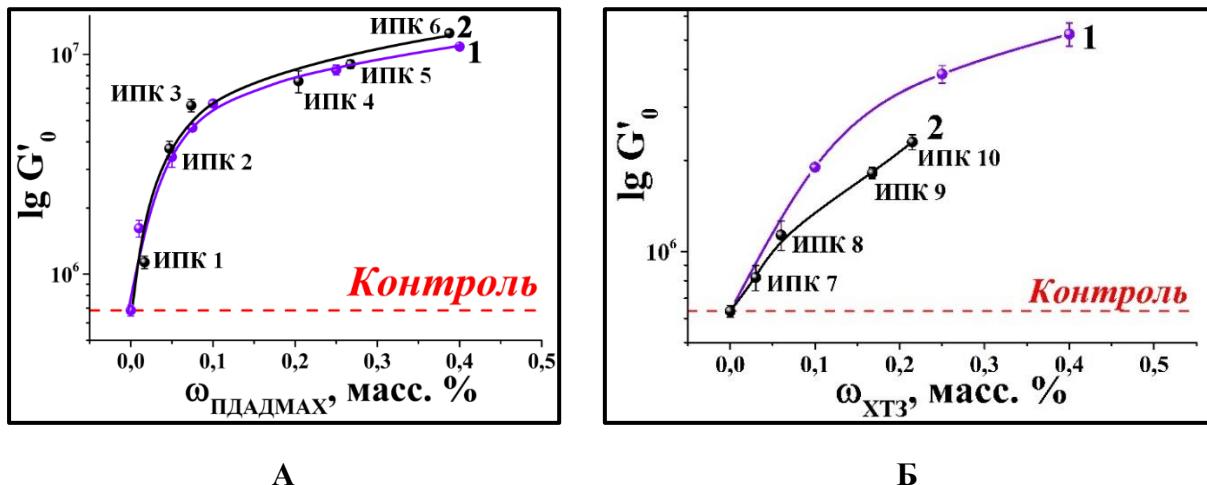


Рисунок 8. Зависимости $\lg G'_0$ от содержания поликатиона в системе (А – ПДАДМАХ, Б – хитозан), опрк: **кривая 1** – для индивидуального поликатиона, **кривая 2** – для поликатиона, вносимого в составе нПЭК.

При использовании ПДАДМАХ в качестве поликатиона, совпадение кривых 1 и 2 (рис. 8А) свидетельствует о том, что величина начального модуля накопления модифицированного каолинита определяется только содержанием ПДАДМАХ независимо от того, в какой форме он находится в глине – в форме индивидуального агента (**кривая 1**, рис. 8А) или в составе нПЭК (**кривая 2**, Рис. 8А). ГумК в виде анионного компонента нПЭК не оказывает никакого влияния на механические характеристики каолинита. Для хитозана наблюдается аналогичная тенденция, хотя эффективность его влияния на механические свойства глины в форме индивидуального агента (**кривая 1**, рис. 8Б) на 40 – 50 % выше по сравнению с таковой в составе поликомплекса (**кривая 2**, Рис. 8Б).

Наблюдаемые различия в реологическом поведении каолинита, обработанного модификаторами на основе ПДАДМАХ и хитозана (рис. 8 А, Б, соответственно), могут быть объяснены следующим образом.

Поликатион является ключевым участником взаимодействия со всеми частицами системы, несущими отрицательный заряд. Именно его сродство к анионным коллоидным частицам, растущее, согласно литературным данным, с увеличением плотности зарядов, определяет эффективность усиливающего действия на механические свойства материала. В этом случае следует ожидать, что для синтетического сильного ПЭ (ПДАДМАХ) степень воздействия на механические параметры будет выше, чем для слабого природного полисахарида (хитозан), у которого заряжены только 80 – 85 % функциональных групп (при $\text{pH}=5,3$ буфера).

Таким образом, модифицирующий эффект нПЭК «ПДАДМАХ-ГумК» и «хитозан-ГумК» определяется поликатионом. Анионный компонент (ГумК) рецептур не оказывает влияния на механические свойства увлажненного глинистого субстрата.

Полученный результат означает решение поставленной выше задачи, направленной на разработку рецептур, характеризующихся комбинацией упрочняющего и биоактивного действия на почвенные субстраты. Биостимулятор ГумК, будучи введен в минерально-почвенные системы в форме индивидуального вещества, приводит к снижению прочностных характеристик увлажненного материала. При введении в составе нПЭК этот эффект полностью подавлен при ожидаемом сохранении биоактивной функции данного соединения. Повышение прочностных характеристик субстрата определяется катионным компонентом нПЭК (ПДАДМАХ и хитозан).

3.4. Унифицированный анализ реологического поведения дисперсных минеральных и почвенных паст

Одной из насущных проблем современного материаловедения является поиск общих закономерностей физико-механического поведения материалов различной природы и состава с использованием широкого круга феноменологических, теоретических и

математических подходов и моделей. Очевидно, что решение этой задачи делает возможным прогнозирование механического отклика материалов, изделий и конструкций при заданных режимах нагружения, а также их направленный дизайн.

В данном разделе описана методология унификации реологического отклика для более, чем 50-ти увлажненных паст дисперсных природных объектов (каолинит, монтмориллонит, кварцевый песок, чернозем и дерново-подзолистая почва), как в нативном состоянии, так и модифицированных индивидуальными ПЭ (ПДАДМАХ, ГумК, ГИПАН) и поликомплексами на их основе.

3.4.1 Механически активированный переход от линейной вязкоупругости к вязкому течению

Общие закономерности реологического поведения нативных и модифицированных увлажненных минеральных и почвенных паст (раздел 3.3.1, **рис. 5**) сводятся к наличию механически активированного перехода (МАП) от области линейной вязкоупругости к вязкому течению. Данный переход реализуется при деформациях $\gamma_0 < \gamma < \gamma_{\text{крoss}}$ и сопровождается снижением величин модуля накопления от G'_0 до $G'_{\text{крoss}}$ (**рис. 9А**). При этом точку течения с координатами $(G'_{\text{крoss}}, \gamma_{\text{крoss}})$ рассматривают как прочностной параметр пасты. Размер области МАП записывается как $(G'_0 - G'_{\text{крoss}}) \times (\gamma_{\text{крoss}} - \gamma_0)$.

Таким образом, эксплуатационный интервал деформаций минеральных и почвенных паст ограничен величиной $\gamma_{\text{крoss}}$. Механическое поведение материала в этой области полностью описывается четырьмя характеристиками: G'_0 , $G'_{\text{крoss}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{крoss}}$. Отметим, что для изученных систем величины G'_0 , $G'_{\text{крoss}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{крoss}}$ различаются на 2 – 3 порядка величины, а размеры областей МАП – в несколько раз (**рис. 9Б**).

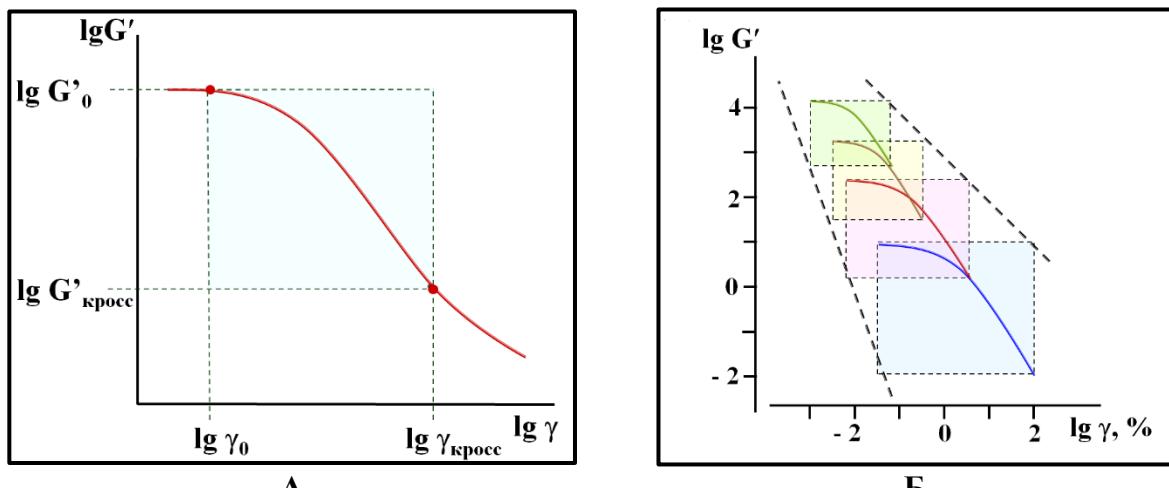


Рисунок 9. Схематичное изображение области МАП (А) и области МАП для экспериментальных кривых для ряда изученных образцов (Б).

Анализ реологических кривых изученных образцов выявил линейную корреляцию механических параметров G'_0 , $G'_{\text{крoss}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{крoss}}$. В качестве иллюстрации на **рисунке 10** показана зависимость $\lg G'_0$ от $\lg G'_{\text{крoss}}$. Аналогичные линейные корреляции наблюдаются для $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_0)$ и $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_{\text{крoss}})$.

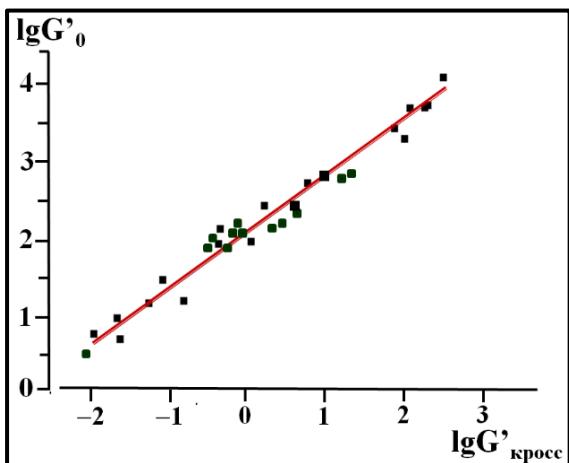


Рисунок 10. Зависимость G'_0 от $G'_{\text{кросс}}$

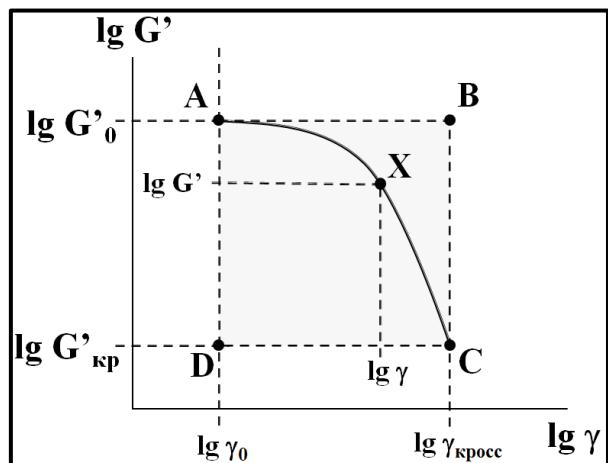


Рисунок 11. Схематичное изображение области МАП. Пояснение в тексте

Полученные результаты позволяют заключить, что параметры $G'_{\text{кросс}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{кросс}}$ определяются начальным модулем накопления G'_0 , который является макроскопической силовой характеристикой исходной микроскопической структурной сетки связей. Иными словами, (1) ширина области линейной вязкоупругости, задаваемая величиной γ_0 , и (2) «точка текучести» или предел прочности пасты, задаваемая парой ($G'_{\text{кросс}}$ и $\gamma_{\text{кросс}}$), диктуются исходным состоянием системы. Кроме того, обнаруженные корреляции свидетельствуют о геометрическом подобии прямоугольных областей МАП для нативных и модифицированных минеральных и почвенных паст (рис. 9Б), что означает возможность их геометрического преобразования.

Процедура геометрического преобразования прямоугольных областей МАП заключалась в следующем.

Для любой точки X в области МАП на реологической кривой с координатами ($\lg G'$, $\lg \gamma$) (рис. 11) рассчитывали отклонение текущей величины ординаты и абсциссы от координат точки А ($\lg G'_0$, $\lg \gamma_0$), ограничивающей область линейной вязкоупругости – ($\lg G' - \lg G'_0$) и ($\lg \gamma - \lg \gamma_0$). Данные разности нормировали на высоту ($\lg G'_0 - \lg G'_{\text{кпп}}$) и ширину ($\lg \gamma_{\text{кпп}} - \lg \gamma_0$) прямоугольника соответственно.

Реологические кривые, пересчитанные в координатах $\frac{\lg G' - \lg G'_0}{\lg G'_0 - \lg G'_{\text{кпп}}} = f \left(\frac{\lg \gamma - \lg \gamma_0}{\lg \gamma_{\text{кпп}} - \lg \gamma_0} \right)$

(рис. 12, синие кривые), удовлетворительно совпадают для всех изученных образцов независимо от природы минерального/почвенного субстрата, состава, типа и содержания модификатора.

Таким образом, реологическое поведение дисперсных увлажненных паст в области МАП описывается унифицированной кривой (УК) (рис. 12, красная кривая). Необходимо подчеркнуть, что предложенная унификация основана только на анализе экспериментальных данных без привлечения теоретических моделей.

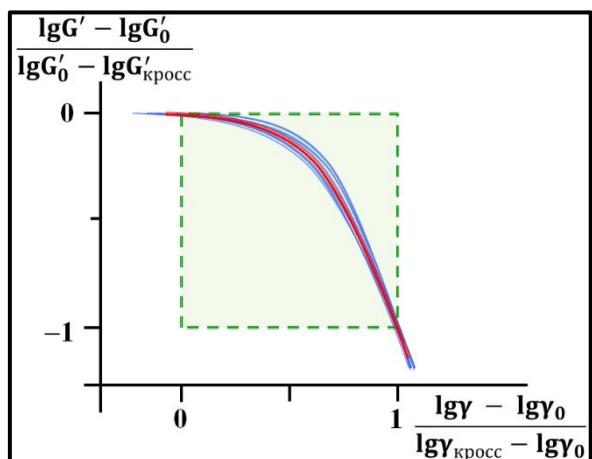


Рисунок 12. Экспериментальные реологические кривые в области МАП (синие) и унифицированная кривая (красная), построенные в приведенных координатах.

3.4.2 Алгоритм «экспресс-анализа» реологических параметров увлажненных дисперсных систем

Определение механических характеристик грунтов и почв является одной из важнейших инженерных задач в агротехнике, геоинженерии, строительстве и других областях промышленности и сельского хозяйства. Оценка реологических характеристик природных дисперсных систем представляет собой трудоемкий процесс, который отнимает много времени и требует применения прецизионного лабораторного оборудования.

На основании результатов, приведенных в предыдущем разделе, разработан и апробирован алгоритм «экспресс-анализа» реологического поведения увлажненных нативных и модифицированных минеральных/почвенных субстратов в области МАП.

Данный алгоритм включает четыре шага (рис. 13): (1) определение величины начального модуля накопления (G'_0) в области линейной вязкоупругости (ДЛВ), при $\gamma < \gamma_0$; (2) расчет параметров $G'_\text{кресс}$, γ_0 и $\gamma_\text{кресс}$ с помощью линейных корреляций $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_0)$, $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_\text{кресс})$ и $\lg G'_0 = f(\lg G'_\text{кресс})$ (раздел 3.4.1, рис. 10); (3) подстановка полученных значений в координаты унифицированной кривой (рис. 12); (4) построение реологической кривой в координатах $\lg G' = f(\gamma)$.



Рисунок 13. Блок-схема алгоритма «экспресс-анализа» реологических кривых.

Данный подход был апробирован на двух независимых системах: «Чернозем – ГумК» и «Дерново-подзолистая почва – ГИПАН», незадействованных ранее в унифицированном анализе (раздел 3.4.1).

Практически полное совпадение кривых, построенных с использованием разработанного алгоритма (красные линии, рис. 14) с экспериментальными (черные линии, рис. 14), свидетельствует о правомерности разработанного подхода.

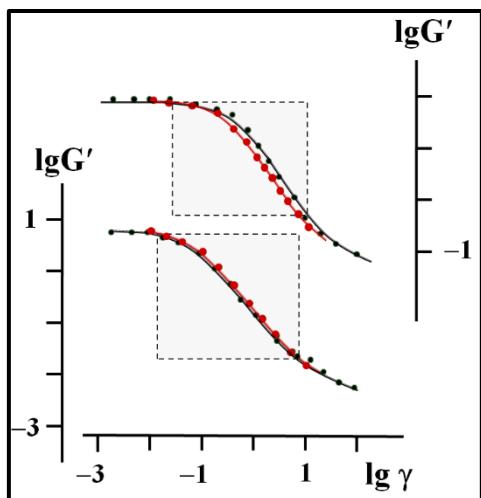


Рисунок 14. Реологические кривые для систем «Чернозем – ГумК» (сверху) и «ДПП – ГИПАН» (снизу), построенные по экспериментальным данным (черная кривая) и с помощью алгоритма «экспресс-анализа» (красная кривая).

Таким образом, предложенный подход позволяет (1) оценить ключевые реологические параметры (γ_0 , $\gamma_\text{кресс}$ и $G'_\text{кресс}$) увлажненных природных дисперсных систем, используя единственную экспериментальную характеристику – начальный модуль накопления G'_0 и (2) построить реологические кривые указанных материалов без проведения затратных и долговременных экспериментов.

Заключение

1. Впервые получены нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (нПЭК) на основе анионных природных гуматов калия (ГумК) и поликатионов синтетического и природного происхождения (полидиаллилдиметиламмоний хлорид и хитозан) и апробированы в качестве перспективных модификаторов почв и их минеральных субстратов. Установлены составы дисперсионно устойчивых нПЭК в слабо солевых растворах: $0,5 \geq [-N^+]/[-COO^-] \geq 2$ для пары “ГумК-ПДАДМАХ” (рН 6,5) и $0,3 \geq Z=[-NH_3^+]/[-COO^-] \geq 3$ для пары “ГумК-хитозан” (рН 5,3)), обеспечивающие их практическое использование.
2. Показано, что модификация каолинита, монтмориллонита, кварцевого песка, чернозема и дерново-подзолистой почвы незначительными (не более 0,5 масс. %) количествами синтетических и природных полиэлектролитов (ПДАДМАХ, ГумК, хитозан), а также нПЭК на их основе позволяет варьировать силовые механические параметры (начальный модуль накопления G'_0 , напряжение в точке предела текучести τ_0 , модуль накопления G' кросс и напряжение $\tau_{\text{кросс}}$ в точке течения) увлажненных минеральных и почвенных субстратов в пределах 1,5 – 2,0 порядков величины.
3. Предложена структурно-механическая модель, обосновывающая увеличение силовых параметров минеральных паст при модификации субстратов поликатионами (ПДАДМАХ и хитозан) и их снижение при введении биоактивных полианионов (ГумК).
4. Установлено, что, вне зависимости от заряда нПЭК и типа катионного компонента, поликомплексы повышают силовые параметры глинистых паст. В составе поликомплекса ослабляющее влияние анионных биостимулирующих ГумК на механические свойства материала полностью подавляется.
5. Показано, что реологическое поведение увлажненных минеральных и почвенных паст в области механически активированного перехода (МАП) описывается унифицированной кривой вне зависимости от природы субстрата, состава паст, типа и содержания модифицирующего агента. Разработан и апробирован алгоритм «экспресс-анализа» реологического поведения нативных и модифицированных полиэлектролитами минеральных и почвенных композиций при использовании единственного параметра материала – начального модуля накопления G'_0 .

Список работ, опубликованных по теме диссертации
Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях,
рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и
отрасли науки:

1. Панова И.Г., Хайдапова Д.Д., Ильясов Л.О., **Киушов А.А.**, Умарова А.Б., Сыбачин А.В., Ярославов А.А. Полиэлектролитные комплексы гуматов калия и поли(диаллидиметиламмоний хлорида) для закрепления песчаного грунта // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2019. – Т. 61, №6. – С. 411-416. EDN TZPKZJ. Импакт-фактор **0,71 (РИНЦ)**. Объем 0,75 п.л.
*Перевод: Panova I.G., Khaidapova D.D., Ilyasov L.O., **Kiushov A.A.**, Umarova A.B., Sybachelin A.V., Yaroslavov A.A. Polyelectrolyte complexes of potassium humates and poly(diallyldimethylammonium chloride) for fixing sand soils // Polymer Science, Series B. – 2019. – Vol. 61, No. 6. – P. 698-703. EDN NDSLXM. Импакт-фактор **0,23 (SJR)**. Объем 0,75 п.л.*
2. Якименко О.С., Грузденко Д.А., Степанов А.А., Бутылкина М.А., **Киушов А.А.**, Панова И.Г. Полиэлектролиты для конструирования искусственных почв // Высокомолекулярные Соединения. Серия С. – 2021. – Т.63, №2. – С. 245-252. EDN RUSSQE. Импакт-фактор **0,39 (РИНЦ)**. Объем 0,88 п.л.
*Перевод: Yakimenko O.S., Grusdenko D.A., Stepanov A.A., Butylkina M.A., **Kiushov A.A.**, Panova I.G. Polyelectrolytes for the construction of artificial soils // Polymer Science, Series C. – 2021. – Vol. 63, No. 2. – P. 249-255. EDN FUYKIE. Импакт-фактор **0,32 (SJR)**. Объем 0,88 п.л.*
3. Panova I.G., **Kiushov A.A.**, Khaydapova D.D., Zezin S.B., Arzhakov M.S., Yaroslavov A.A. A Dramatic Change in rheological behavior of a clay material caused by a minor addition of hydrophilic and amphiphilic polyelectrolytes // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 21. – P. 3662. EDN XHEZED. Импакт-фактор **0,92 (SJR)**. Объем 0,81 п.л.
4. Arzhakov M.S., Panova I.G., **Kiushov A.A.**, Khaydapova D.D., Yaroslavov A.A. Unified approach for describing rheological behavior of soil and mineral substrates modified with polymers // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 436. – P. 136926. EDN UNBJSC. Импакт-фактор **2,09 (SJR)**. Объем 1,13 п.л.
5. **Kiushov A.A.**, Panova I.G., Molchanov V.S., Arzhakov M.S., Philippova O.E., Yaroslavov A.A. The key role of the polycation in the mechanical resistance of wet kaolinite modified with interpolyelectrolyte complexes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2025. – Vol. 704. – P. 135473. EDN QECYWM. Импакт-фактор **0,94 (SJR)**. Объем 0,88 п.л.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ:

- ПЭ** – полиэлектролит;
- ПЭК** – полиэлектролитный комплекс;
- сПЭК** – стехиометрический полиэлектролитный комплекс;
- нПЭК** – нестехиометрический полиэлектролитный комплекс;
- ПДАДМАХ** – поли(диаллилдиметиламмоний хлорид);
- ГумК** – гуматы калия (калиевые соли гуминовых кислот);
- ХТЗ** – хитозан;
- ИПК 1-6** – поликомплексы на основе пары «ПДАДМАХ-ГумК»;
- ИПК 7-10** – поликомплексы на основе пары «хитозан-ГумК»;
- РФА** – рентгенофазовый анализ;
- ЛМ** – лазерный микроэлектрофорез;
- ДПП** – дерново-подзолистая почва;
- ДЛВ** – диапазон линейной вязкоупругости, в котором материал ведет себя как упругое тело, характеризуется тремя механическими параметрами: $G'0$, τ_0 и γ_0 ;
- МАП** – механически активированный переход;
- Точка кроссовера** – точка инверсии упругого и вязкого отклика материала ($G' = G''$), после которой тело полностью теряет свою механическую стабильность и переходит в состояние течения, характеризуется тремя механическими параметрами: $G'_{\text{кросс}}$, $\tau_{\text{кросс}}$ и $\gamma_{\text{кросс}}$;
- УК** – унифицированная кривая;
- G'** – модуль накопления;
- G''** – модуль потерь;
- $G'0$** – модуль накопления, отвечающий начальному участку реологической кривой (ДЛВ);
- $G'_{\text{кросс}}$** – модуль накопления в точке кроссовера;
- τ_0** – напряжение сдвига, при превышении значения которого в системе начинается постепенное разрушение исходной структурной сетки связей (ограничивает ДЛВ);
- $\tau_{\text{кросс}}$** – напряжение сдвига в точке кроссовера;
- γ_0** – деформация, характеризующая конец ДЛВ;
- $\gamma_{\text{кросс}}$** – деформация в точке кроссовера;