

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Киушов Александр Андреевич

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Панова Ирина Геннадьевна

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	15
1.1. Механическая стабилизация увлажненных минералов и грунтов.....	15
1.1.1 Подходы и методы механической стабилизации почв и грунтов.....	15
1.1.2 Методы оценки эффективности модификации почв и грунтов.....	17
1.2. Полиэлектролиты	19
1.2.1 Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид)	21
1.2.2 Хитозан.....	22
1.2.3 Гидролизованный полиакрилонитрил.....	24
1.2.4 Гуматы калия	24
1.3. Полиэлектролитные комплексы. Получение и свойства.....	29
1.4. Получение нестехиометрических поликомплексов.....	31
1.5. Исторический опыт применения ПЭК.....	34
1.6. Природные дисперсные минералы и почвы	35
1.6.1 Кварцевый песок	35
1.6.2 Глинистые минералы	37
1.6.3 Каолинит	39
1.6.4 Монтмориллонит.....	40
1.6.5 Почва – природная органоминеральная система	41
Заключение.	43
Глава 2. Экспериментальная часть	45
2.1. Объекты исследования.....	45
2.1.1 Химические соединения.....	45
2.1.2 Природные минералы и почвы	45

2.2. Подготовка растворов полиэлектролитов	49
2.2.1 Фосфатный буфер, pH = 6,5	49
2.2.2 Ацетатно-фосфатный буфер, pH = 5,3	49
2.2.3 Подготовка растворов ПДАДМАХ и ГумК, pH = 6,5.....	49
2.2.4 Подготовка растворов хитозана и ГумК, pH = 5,3	49
2.3. Методы исследования	50
2.3.1 Потенциометрическое титрование	50
2.3.2 Динамическое светорассеяние	52
2.3.3 Лазерный микроэлектрофорез	52
2.3.4 Турбидиметрия	54
2.3.5 УФ-спектрофотометрия	54
2.3.6 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	56
2.3.7 Динамическая амплитудная развертка в осциллярном режиме деформации. Реологические испытания.	57
Глава 3. Результаты и обсуждение	66
3.1. Физико-химические основы получения дисперсионно устойчивых поликомплексов «гуматы калия – поликатион»	66
3.2. Взаимодействие полиэлектролитов и нПЭК с глинистыми минералами: каолинитом и монтмориллонитом.....	72
3.2.1 Адсорбция ПЭ и нПЭК на частицах глинистого минерала, каолинита ...	72
3.2.2 Влияние ПЭ и нПЭК на кристаллическую структуру глинистым минералов.....	77
3.3. Структурно-механическое поведение увлажненных минеральных и почвенных паст.....	79
3.3.1 Вязкоупругие характеристики увлажненного нативного и модифицированного ПЭ каолинита	81

3.4. Унифицированный анализ реологического поведения дисперсных минеральных и почвенных паст	88
3.4.1 Механические активированный переход от линейной вязкоупругости к вязкому течению	88
3.4.2 Алгоритм «экспресс-анализа» реологических параметров увлажненных дисперсных систем.....	93
Заключение.....	98
Основные итоги выполненного исследования	98
Выводы	99
Рекомендации по использованию полученных результатов	101
Перспективы дальнейшей разработки темы	101
Список сокращений и обозначений:	103
Список литературы.....	105
Приложение А. Реологические параметры.....	123

Введение

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, конструкторов 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 противозерозионной 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 CO_2 , 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 несколькими 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 поликатиона. Показано, что амфифильная 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 $M_n = 50-190$ кДа; *полианионы* – линейный синтетический гидролизированный 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 мкм), 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 pH 6,5, (2) кислотно-солевой буфер 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 поликомплексными, 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 почностных 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 методов 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». Используемый 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 вращающейся 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 $\gamma = 0,001-300 \%$ 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 полидиаллилдиметиламмоний 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 №149, 150 в списке литературы), определены адсорбционные характеристики каолинита по отношению к индивидуальным полиэлектролитам и поликомплексным рецептурам на их основе (статья №22 в списке литературы), установлена взаимосвязь между типом и количеством полимерного модификатора и вязкоупругими свойствами увлажненного природного глинистого минерала, каолинита (статьи №22, 152 в списке литературы), проанализирован крупный массив полученных реологических характеристик увлажненных минеральных и почвенных субстратов и описана методология унифицированного анализа вязкоупругого поведения таких систем (статья №151 в списке литературы).

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 воспроизводимостью экспериментальных результатов, полученных в разное время. Эксперименты проводили в трехкратной повторности и рассчитывали среднее значение и доверительный интервал полученной величины с помощью статистической обработки в программе Microsoft Excel.

Результаты данной диссертационной работы представлены на 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 «Агробιοтехнологии: 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Механическая стабилизация увлажненных минералов и грунтов

На сегодняшний день актуальной и востребованной задачей является разработка и внедрение подходов к механической стабилизации минеральных и почвенных систем, находящихся в контакте с водой или водяным паром. Это особенно критично для глинистых минералов и экспансивных глинистых почв [1-3]. Такого рода инженерные задачи ставятся во многих областях промышленности, сельского хозяйства и строительства [4-6]. Особенно это важно в контексте борьбы со все более интенсифицирующимися процессами эрозии почвы (в частности, водной), вызванной как естественными причинами, так и хозяйственной деятельностью человека [7-8]. Суммируя, конечной задачей методов стабилизации может являться как повышение устойчивости минеральных/почвенных систем к внешним нагрузкам, так и использование этих подходов для получения заданных физико-механических свойств дисперсного субстрата, которые не всегда направлены на достижение максимальных значений.

1.1.1 Подходы и методы механической стабилизации почв и грунтов

В общем представлении, подходы, направленные на улучшение физико-механических характеристик минеральных и почвенных систем, находящихся в контакте с водой, можно подразделить на три основные категории: *физические, химические и биологические*.

– Биологические подходы направлены преимущественно на решение проблем ремедиации (восстановление исходных свойств) почв. Достигается это за счет введения в почву микроорганизмов или выращивания тех или иных видов растений (лесополосы и т.д.). Главным достоинством данного подхода является относительная дешевизна, снижение нагрузки на экосистему, детоксикация системы за счет биологического разложения загрязняющих веществ. Тем не менее биологические методы имеют и ряд недостатков – необходим индивидуальный подход для каждой конкретной почвы, жизнедеятельность микроорганизмов

сильно зависит от внешних условий среды (температурного режима, pH, уровня влаги и т.д.), длительное время ожидания заметного эффекта [9-10].

— Физические методы в основном направлены на изменение гранулометрического состава системы, ее уплотнение и компактизацию. Такой подход не всегда может быть допустимым, так как это может приводить к потере минеральной/почвенной системой ее функциональных свойств [11-12]. Поэтому чаще отдают предпочтение другому подходу – физико-химическому. Он включает в себя использование традиционных конструкционных минеральных материалов, таких как известь, цемент, зола, геотекстильные материалы и др. [13-15] Данный подход хоть и требует немалое количество минеральной присадки, а также порой и наличия специализированной техники для осуществления модификации, все еще остается очень востребованным в строительстве.

Несмотря на свою относительную дешевизну, вышеописанные методы не всегда подходят для того или иного применения. Например, в агротехнологиях важно, чтобы вносимая добавка не оказывала серьезного влияния на основной комплекс физико-химических и структурно-механических свойств почвы, от которых зависит плодородие почвенного покрова (органоминеральный состав, пористость и т.д.) [16-17].

Отличной и перспективной альтернативой традиционным методам и добавкам могут стать нетрадиционные химические модификаторы. Среди них выделяют различные силикаты, ферменты, полимеры, природные каучуки, лигносульфонаты и гуминовые соединения [13]. Выбор одного из модификаторов, в этом случае, обусловлен тем, какого результата хотят добиться специалисты, проводящие модификацию. Более того, один модификатор может улучшать сразу комплекс свойств грунта или почвы. Отличным примером могут служить гуминовые соединения, которые при внесении в почву не только стабилизируют почвенные агрегаты, но и положительно влияют на плодородие [18]. Среди преимуществ таких модификаторов также можно называть: незначительное

количество требуемой добавки, возможность подбора нетоксичных, биосовместимых и биodeградируемых модификаторов [19].

Отдельное внимание заслуживают полимеры, использование которых для модификации минеральных и почвенных систем в настоящее время активно развивается. При этом используются как ионногенные (полиэлектролиты (ПЭ) – полимеры акриловой группы, ПДАДМАХ, хитозан и др.) [20-23], так и неионногенные (ПВС, ПАМ и др.) полимеры [24-26]. Среди полимерных модификаторов особый фокус в настоящее время сосредоточен на полиэлектролитах и поликомплексных рецептурах на их основе. Хорошая растворимость, наличие заряженных функциональных групп, не- или малотоксичность, биосовместимость и биodeградируемость, способность вступать во взаимодействие по широкому спектру механизмов с природными дисперсными частицами, делает эти соединения эффективными и перспективными модификационными агентами.

1.1.2 Методы оценки эффективности модификации почв и грунтов

Для ученых и инженеров, проводящих исследования в области механической стабилизации почв и грунтов, помимо поиска подходящего модификатора и подбора его оптимального количества, важно также оценить эффективность того или иного подхода. В этом случае, на помощь приходят физико-механические методы анализа, позволяющие определять отдельные механические параметры, например, модуль накопления (упругости), вязкость, предельные прочности (при сжатии, сдвиге или проникновении), пределы текучести и др. [27]

Активное развитие и разработка методов и подходов к определению физико-механических свойств почв, минералов и грунтов начались еще в середине XIX века [28, 29] и продолжается до сих пор [30, 31]. При чем одновременно развивались как полевые, так и лабораторные методы. В качестве примера можно привести группы методик, включающие в себя испытания на трехосное сжатие,

испытания на механический сдвиг, тестирование пенетрационной прочности [32-35].

Разнообразие методик и подходов обуславливается не только техническими условиями реализации, но и сложностью состава и строения почвенных и минеральных систем, уникальностью условий при которых проводится физико-механический анализ [27].

Минеральные, и в особенности почвенные системы в увлажненном состоянии представляют собой сложные многофазные системы (фазы: твердая, жидкая и газообразная) [36], которые при общем рассмотрении ведут себя как вязкоупругие тела. В этом случае, для оценки физико-механических свойств таких систем необходимо использовать методы, позволяющие учитывать не только упругую составляющую деформации, но и вязкую (пластичную). Решением данной проблемы стало использование реометрии [37, 38]. Реологический подход к исследованию физико-механических свойств минералов и почв базируется на следующих законах и соотношениях (и их комбинации): закон Гука для упругих тел, закон Ньютона для идеальных жидкостей, уравнение Кулона-Мора и модели Бингама [36, 142]. Этот подход позволяет в динамике получать целый спектр различных механических параметров (начальный модуль накопления (упругости), комплексная вязкость, предел текучести, предельные деформационные характеристики). Развитие аппаратных и программных возможностей реометрических приборов сделало реометрию одним из наиболее перспективных методов физико-механического анализа минералов и почв.

В настоящее время для реологических испытаний все активнее начинают применять реометрические методы с осциллярными режимами приложения нагрузки [140, 142]. Эти методы позволяют не только определять основные механические параметры вязкоупругих минеральных и почвенных систем, но и моделировать условия периодических нагрузок и реакцию грунта на них, а также оценивать микроструктурную эволюцию дисперсной системы в ходе деформации. В частности, наибольшее развитие в последнее время получил подход,

использующий амплитудную развертку деформации в условиях осциллярных нагрузок (англ. «Amplitude sweep test»). Так в работах [39-42, 143] такой подход был успешно применен для широкого спектра минеральных (в частности, глин) и почвенных систем. В рамках данной работы этот подход представлял наибольший интерес, а его детальное техническое описание приведено в Главе 2.

1.2. Полиэлектролиты

Водорастворимые полиэлектролиты (ПЭ) – гидрофильные полимеры, макромолекулы которых содержат в своем составе способные к ионизации функциональные группы. В водной среде вследствие диссоциации (или протонирования) этих функциональных групп и в зависимости от их природы, макромолекула ПЭ может приобретать как положительный, так и отрицательный заряд с высвобождением низкомолекулярных противоионов в раствор. Такие полиэлектролиты называют поликатионом (ПК) и полианионом (ПА) соответственно. Отдельно выделяют ПЭ, цепи макромолекул которых содержат в своем составе как катионные, так и анионные группы. Такие соединения называют полиамфолитами, типичными представителями которых являются одни из наиболее распространенных в мире и важных для функционирования живых организмов высокомолекулярных веществ – белки и нуклеиновые кислоты. Также как и низкомолекулярные вещества, ПЭ подразделяют на кислоты, основания и соли, которые могут быть как сильными, так и слабыми. При этом в отличие от большинства н/м веществ степень ионизации полиэлектролитных цепей сильно зависит от внешних условий среды (рН, ионной силы раствора и т.д.) [43, 44].

Наличие заряженных групп дает возможность ПЭ вступать в кооперативные электростатические взаимодействия как друг с другом, так и с другими заряженными частицами (например, с природными минералами, ионами тяжелых металлов, заряженными н/м органическими молекулами и др.). Это обуславливает их важность и широкое применение во многих областях промышленности, агротехнологиях, фармацевтике, строительстве и в активно развивающихся сегодня аддитивных технологиях [19, 45-47]. Еще одним важным преимуществом

полиэлектролитов является их нетоксичность и биосовместимость (особенно в случае использования биополимеров), поэтому их использование соответствует принципам, сформулированным в рамках концепции «Зеленой химии» и «целей устойчивого развития ООН» [48, 49].

Необходимо подчеркнуть, что механизмы, по которым ПЭ могут взаимодействовать с другими веществами и объектами, не ограничиваются только электростатическими взаимодействиями. На рисунке 1 схематично представлены основные механизмы взаимодействия, которые могут реализовываться с участием полиэлектролитов.

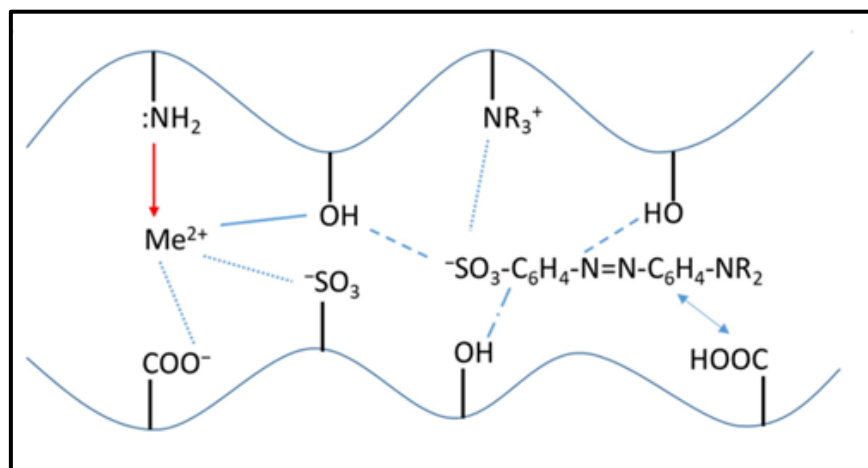


Рисунок 1. Схематичная иллюстрация набора возможных механизмов взаимодействия полиэлектролитов с н/м веществами и ионами [34].

На представленной схеме точечным пунктиром отображены электростатические взаимодействия, красной стрелкой – координационно-ионные взаимодействия, непрерывной линией – мостикивые связи с обменными катионами (что особенно характерно для природных алюмосиликатов), оставшиеся пунктирные линии – формирование водородных связей. Помимо проиллюстрированных механизмов, возможны также и другие типы дисперсионного взаимодействия: гидрофобные (характерные для сополимеров и поликомплексных структур) и Ван-дер-ваальсовы взаимодействия [50-52].

Выше уже подчеркивалась перспективность и широта применения полиэлектролитов. При этом требования к ПЭ в решаемых с их помощью задачах могут варьироваться. Где-то важна рН-чувствительность макромолекул, где-то большее внимание уделяется их связующим и структурирующим характеристикам.

Основным объектом интереса данной работы являлось применение ПЭ для улучшения структурно-механических характеристик природных дисперсных объектов, таких как глинистые минералы и более сложные органоминеральные системы – почвы, особенно в условиях их постоянного контакта с водой. Данная тема представляет особый интерес для геоинженерии и агротехнологий, а также строительства, поэтому выбор ПЭ для этой цели обусловлен не только эффективностью применения того или иного ПЭ, но и его безопасностью для окружающей среды и человека. В настоящее время также набирает обороты разработка и внедрение подходов использования полиэлектролитов в качестве перспективных почвенных мелиорантов (веществ, улучшающих физико-химические и структурно-механические свойства почв/грунтов) для борьбы с эрозийными процессами [53-55].

Для модификации структурно-механических свойств природных дисперсных объектов в рамках данной работы были использованы два поликатиона – синтетический поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ) и природный полисахарид хитозан, а также два полианиона – синтетический гидролизированный полиакрилонитрил (ГИПАН) и природные отрицательно заряженные макроионы, гуминовые соли калия (ГумК).

1.2.1 Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид)

Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ) – синтетический полимер (полисоль), получаемый в ходе радикальной полимеризации диаллилдиметиламмоний хлорида. Структурная формула представлена на рисунке 2.

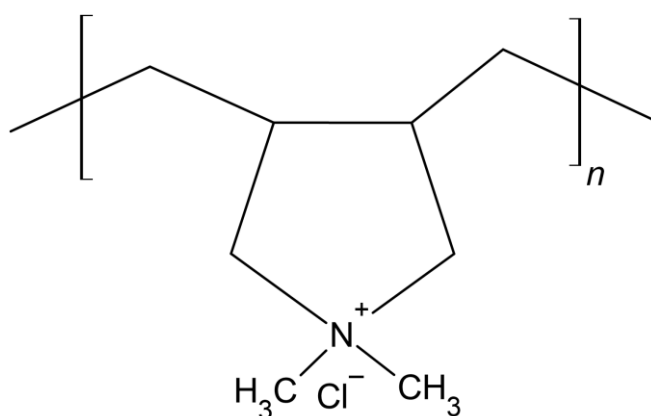


Рисунок 2. Структурная формула ПДАДМАХ.

Является сильным полиэлектролитом, диссоциирующим в широком диапазоне рН и обладающим высокой плотностью зарядов. Малотоксичен для человека и окружающей среды и на практике широко применяется в бумажной и текстильной промышленности, а также используется в качестве флокулянта для очистки сточных вод и модификатора физико-химических свойств адсорбентов и буровых растворов [56, 57].

1.2.2 Хитозан

Хитозан (поли(D-глюкозамин)) (ХТЗ) – один из наиболее распространенных катионных природных полисахаридов, получаемый в ходе деацетилирования хитина (β -(1,4)-N-ацетил-D-глюкозамина). С точки зрения структуры (рис. 3) – это линейный сополимер глюкозамина и N-ацетилглюкозамина. Важным параметром для данного ПЭ является степень деацетилирования (DD), которая фактически характеризует количественное соотношение этих двух мономерных звеньев, составляющих хитозан. Степень деацетилирования определяется на стадии получения, которая состоит из двух основных этапов: (1) Деминерализация и депротеинизация, осуществляемая посредством обработки хитина кислотами; (2) Деацетилирование, проводимое с помощью щелочного гидролиза при повышенной температуре. Этот параметр во многом определяет такие важные свойства хитозана, как растворимость, реакционная способность, скорость биодеструкции и др. Хитозан представляет из себя слабый ПЭ, а его плотность зарядов на цепи зависит от степени деацетилирования и рН-среды [57-59]. Эта особенность приводит к

тому, что растворимость хитозана сильно варьируется в зависимости от внешних условий. Зачастую его полное растворение может быть достигнуто только в растворах кислот (обычно используют смесь уксусной кислоты/ацетата) при низких значениях pH (3-4) [60, 61].

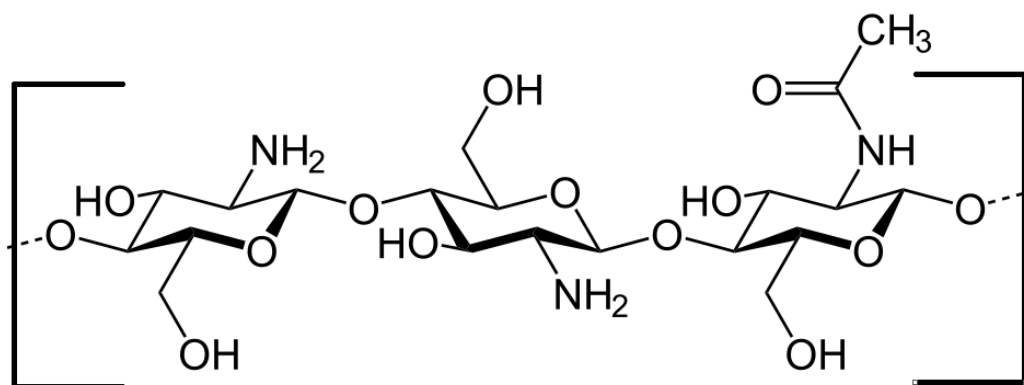


Рисунок 3. Структурная формула хитозана со звеньями, содержащими как первичные аминогруппы, так и ацетильные группы.

Несмотря на все сложности, которые возникают при работе с этим поликатионом, он все равно обладает рядом важных преимуществ: нетоксичностью, биосовместимостью и биodeградируемостью. Поэтому, его широко применяют в фармацевтике, пищевой промышленности, биотехнологиях, системах доставки лекарств, в качестве адсорбента для ионов тяжелых металлов и различных красителей [62, 63]. Помимо уже ставших традиционными областями применения, активно ведутся работы над возможностью использования хитозана в качестве модификатора для увеличения механической стабильности почв и грунтов [64, 65].

1.2.3 Гидролизованный полиакрилонитрил

Гидролизованный полиакрилонитрил (ГИПАН) – синтетический анионный водорастворимый полимер, являющийся продуктом щелочного гидролиза полиакрилонитрила. Аналогично хитозану линейные цепочки ГИПАНа содержат гидрофильные акрилатные звенья, а также фрагменты с нитрильными и амидными группами (рис. 4) [66].

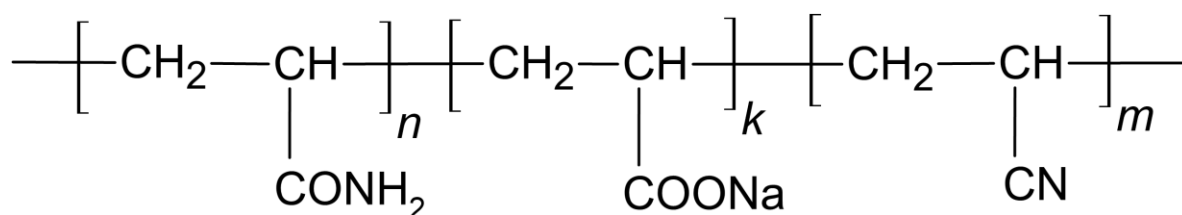


Рисунок 4. Схематичное изображение структурной формулы ГИПАНа.

ГИПАН – практически нетоксичен для живых организмов, вследствие чего его активно используют для биомедицинской практики. Он может применяться в разнообразных формах (пленки, волокна, гидрогели и др.), а благодаря гидрофильности и предрасположенности к набуханию, широко используется в системах для очистки воды, в качестве адсорбента (или матрицы композиционного адсорбента) [67, 68]. Известно также о его успешном применении в качестве перспективного почвенного мелиоранта [69, 70].

1.2.4 Гуматы калия

Гуматы, в классическом определении, не являются полимерами в общем смысле, и полиэлектролитами, в частности. Тем не менее они представляют собой органические молекулы достаточно большой массы (≥ 10 кДа), содержащие в своем составе функциональные группы (преимущественно карбоксильные --COOH), способные к электролитической диссоциации в водной среде. Это сближает эти макроионы с классическими полиэлектролитами, в том числе, по многим свойствам.

Сами же гуматы также являются одним из элементов большого класса химических веществ – гуминовых соединений (ГС). Этот класс включает в себя соединения, природные супрамолекулярные ансамбли, образованные в ходе

окислительного разложения останков животных и растений и другой органической материи [71]. Они являются важным компонентом гумуса, формирующего основное органическое вещество почвы, и одним из самых распространенных органических веществ на нашей планете [72]. В виду их важной эколого-биологической роли, гуминовые соединения также получают искусственным путем: выделением из речного ила, каменного угля и торфяных отложений [73].

Гуминовые соединения (ГС) играют важную роль в процессе почвообразования, а их наличие и количество в составе почвы может, в частности, служить индикатором плодородности почвы. Изменение уровня содержания ГС в почве может коренным образом изменить ее структурно-функциональные, гидрофизические и механические свойства как за счет агрегирования почвообразующих минералов, так и путем прямого модифицирования их поверхности. Присутствие или отсутствие ГС в почве влияют на пористость, влагоемкость, емкость катионного и анионного обмена почвенного покрова, а также на степень удержания минеральных веществ в почве. Одно из важнейших свойств ГС – биостимулирующая роль в экосистеме. Они являются естественным источником питательных веществ для растений [74, 75].

Ранее уже подчеркивалось, что ГС – это общее название класса веществ, каждое из которых также обладает своими индивидуальными свойствами. Поэтому, исследуя функциональные и физико-химические свойства почвы, необходимо всегда принимать во внимание химический и фракционный состав гуминовых соединений, а также структурные особенности, составляющих их молекул.

Анализ ГС показывает, что в их состав входят алифатические цепочки (около 40-50%), состоящие из атомов углерода, кислорода, азота, водорода и серы, а также 4-х, 5-ти и 6-ти членные ароматические циклы (до 35-60%), в том числе, формирующие жесткий полициклический каркас ГС.

Гуминовые соединения классифицируют на основании их растворимости в кислотах и щелочах [75, 76]. Дополнительно при классификации учитываются данные по молекулярным массам, которые несмотря на высокую полидисперсность образцов, являются показательной характеристикой фракций ГС. Согласно

общепринятой классификации ГС делят на три основные группы: гумины, гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) [77].

Гумины – крупные органические молекулы, с относительно высокой средневесовой молекулярной массой, $M_w = 10^5$ - 10^7 , нерастворимые в водной среде при любых значениях pH.

Гуминовые кислоты (ГК) – молекулы, состоящие из гибких алифатических цепей и жесткого полициклического каркаса, с молекулярной массой $M_w = 10^4$ - 10^5 . Хорошо растворимы в щелочной среде, но могут осаждаться при низких pH (< 2). Важная роль таких соединений в природном цикле обмена веществ состоит в том, что они способны легко взаимодействовать (за счет формирования солевых связей) с большинством неорганических минеральных элементов, облегчая их усвоение растениями и другими почвенными микроорганизмами.

Фульвокислоты (ФК) – органические молекулы схожие по своему составу с ГК, но имеющие меньшую молекулярную массу ($M_w = 10^3$ - 10^4). При этом ФК характеризуются двукратным преобладанием кислородосодержащих функциональных групп (карбонильные, карбоксильные и гидроксильные) в своей структуре. Благодаря этому ФК обладают сравнимо большей емкостью катионного обмена по сравнению с ГК.

Помимо форм поликислот, для ГК и ФК характерно существование в форме полисолей (гуматов или фульватов). Формирование солевых связей обусловлено взаимодействием карбоксильных групп ($-\text{COOH}$), входящих в состав этих соединений с ионами металлов.

Ранее подчеркивалось, что гуминовые соединения характеризуются высокой полидисперсностью и экстремальной гетерогенностью молекулярного состава. Вследствие этого, до сих пор не существует подхода для их описания единой структурной формулой. Тем не менее разработано и предложено множество различных моделей. Обычно их представляют либо в виде блок-схем (рис. 5), либо в виде гипотетических структурных формул.

Наиболее полной считается блок-схема, предложенная Логиновым и Мистерски в 1959 г. (рис. 5). Она показывает основные элементы, которые могут

быть найдены у отдельных молекул ГС: «ядро», представленное полициклическим каркасом; «ядро» окружено алифатическими цепями углеводородного и пептидного характера. За счет комплексообразования и сорбции частица ГС может содержать минеральные компоненты (железо, алюминий, кальций, фосфорные соединения и др.).

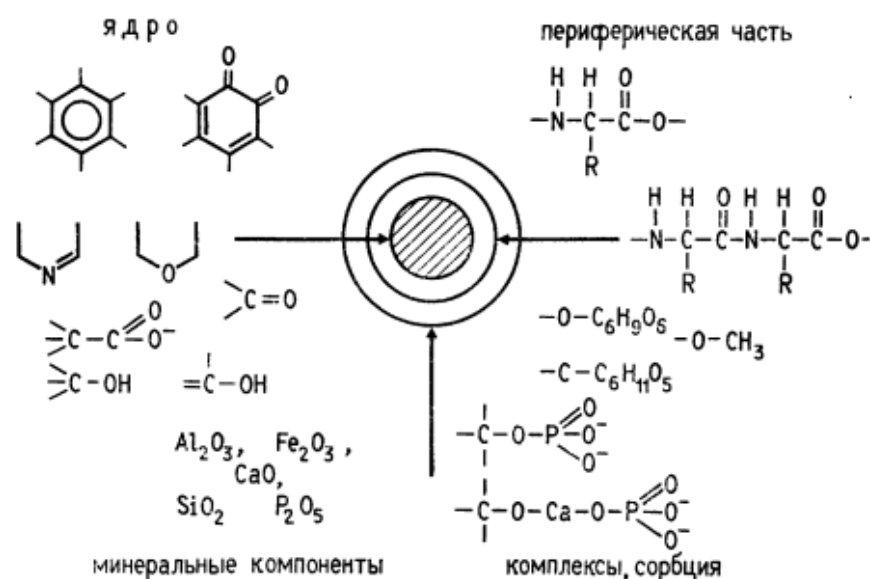


Рисунок 5. Блок-схема гуминовой кислоты по Мистерски и Логинову.

Представленная блок-схема дает хорошее представление об элементном и функциональном составе ГК, но не раскрывает характер связи молекулярных элементов друг с другом и не позволяет полностью объяснить конкретные механизмы участия ГК в физико-химических процессах. Поэтому во множестве последующих работ авторы предлагали свои варианты структурных формул: Логинов, Комисаров, 1970; Schnitzer, 1978; Драгунов, 1984 и Christman et al., 1987. У всех были свои особенности и недостатки. Некоторые хорошо отражали структуру полициклического «ядра», но давали слабое представление об окружающих их алифатических цепочках. Кто-то представлял их в виде линейных структур, что также не совсем верно.

На сегодняшний день, наиболее известной и полной является блок-схема предложенная Д.С. Орловым (рис. 6).

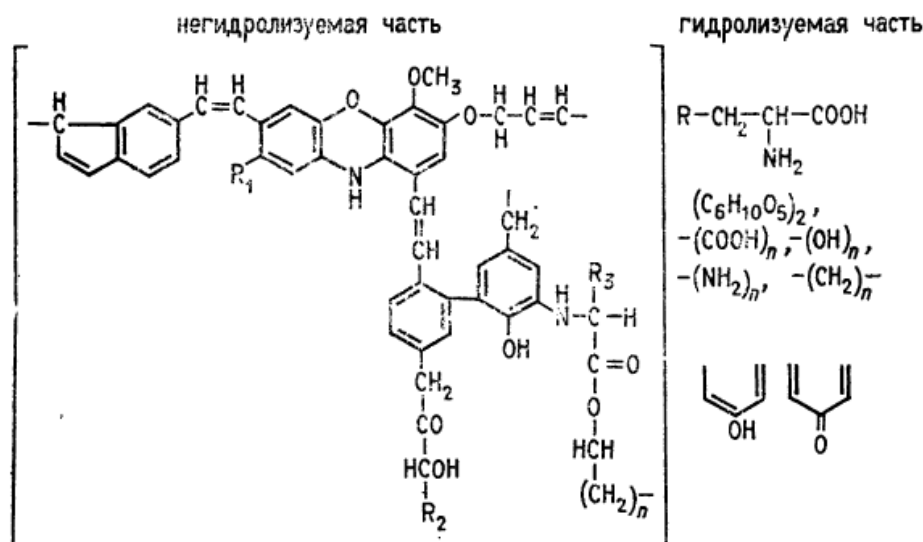


Рисунок 6. Блок-схема строения структурной ячейки ГК по Д.С. Орлову [76].

Таким образом, гуматы, благодаря своим структурным и функциональным особенностям, являются важной составляющей многих экосистем, и именно поэтому вызывают такой пристальный интерес с точки зрения применения в качестве природных анионных модификаторов увлажненных минеральных и почвенных систем [78-80].

Суммируя приведенные данные по свойствам и перспективам применения ПЭ в качестве модификаторов физико-механических свойств увлажненных дисперсных минеральных и почвенных систем, стоит подчеркнуть, что разнообразие доступных на сегодняшний день ПЭ позволяет достаточно эффективно и рационально проводить с их помощью модификацию почв и грунтов. Дешевизна, отсутствие токсичного воздействия на окружающую среду, биосовместимость и биodeградируемость являются неотъемлемыми преимуществами ПЭ. Тем не менее, использование полиэлектролитов хоть и приводит к желаемому результату, но в условиях постоянного контакта с влагой эффект модификации может быть недолговечен вследствие вымывания ПЭ из системы (например, почва во время дождя). Преодолеть или хотя бы нивелировать этот недостаток возможно, применяя полиэлектролитные комплексы (ПЭК), являющиеся продуктом взаимодействия противоположно заряженных макромолекул.

1.3. Полиэлектrolитные комплексы. Получение и свойства

Ранее подчеркивалось, что смешение двух растворов противоположно заряженных полиэлектролитов приводит к образованию композиций, относящихся к особому семейству полимерных соединений. Эти соединения образуются в результате протекания кооперативной реакции между функциональными группами поликатиона (ПК) и полианиона (ПА) и называются полиэлектролитными комплексами (ПЭК). Причем в зависимости от зарядового соотношения компонентов и степени полимеризации исходных ПЭ можно получать либо нерастворимые стехиометрические ПЭК, либо растворимые нестехиометрические составы [81].

Впервые на протекание таких реакций обратили внимание в начале XX-го века, когда было обнаружено фазовое разделение при смешении растворов природных полиэлектролитов [82, 83]. С развитием и распространением синтетических методов получения ПЭ, исследования реакций образования ПЭК стало более структурированным и направленным [84-86]. В это время исследователи преимущественно концентрировались на изучении реакций между ПЭ, взятыми с мольными соотношениями функциональных групп – 1:1, например, ПЭК на основе поливинилбензилтриметиламмоний хлорида и полистиролсульфоната натрия. В результате взаимодействия получали ПЭК, которые принято называть стехиометрическими ПЭК (или сПЭК) [87].

Механизм кооперативной реакции можно представить как образование солевых связей между отдельными функциональными группами противоположно заряженных макромолекул. Пример общей схемы такой реакции между двумя сильными ПЭ представлен на рисунке 7. Основной движущей силой этого взаимодействия является электростатическое притяжение и значительный выигрыш в энтропии, достигающийся за счет выделения в раствор большого количества низкомолекулярных противоионов (в виде низкомолекулярной соли). При этом подобные реакции обладают характерными для большинства химических

реакций свойствами: они обратимы, и равновесие в системе можно менять, регулируя ионную силу раствора.

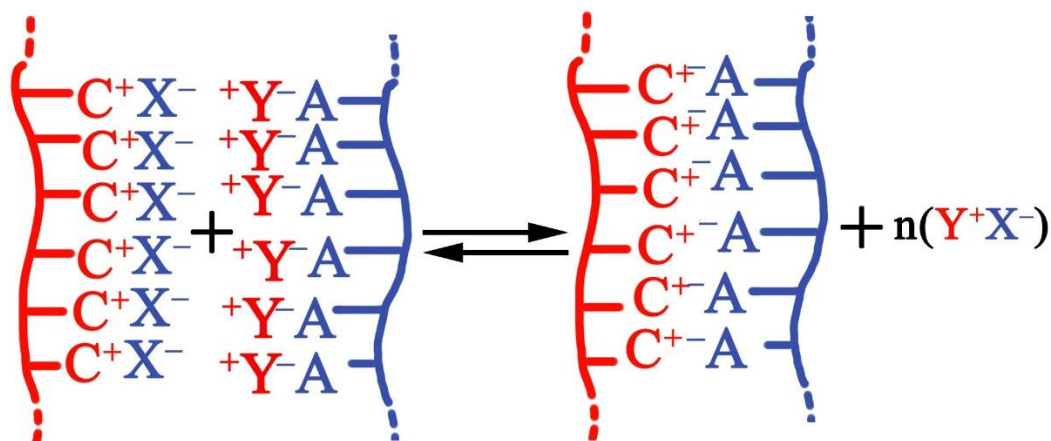


Рисунок 7. Схема кооперативной реакции двух противоположно заряженных ПЭ.

Протекание такой реакции, а также результирующий продукт преимущественно определяется следующими факторами: мольным соотношением диссоциирующих функциональных групп ($Z = [+)/[−]$ или $Z = [−]/[+]$), степенью полимеризации исходных ПЭ, степени превращения (Θ), а также от свойств водной среды, в которой протекает реакция (ионная сила, pH, наличие соединений, способных вступать в конкурентные взаимодействия и т.д.). Учет степени (Θ) превращения в таких реакциях важен, особенно в случае проведения реакции между слабыми ПЭ. Она определяется по отношению числа солевых связей (ионных пар), образованных функциональными группами ПЭ, к их максимально возможному числу. Сильные полиэлектролиты взаимодействуют друг с другом во всем интервале pH. Долю же заряженных функциональных групп в слабых полиэлектролитах можно контролировать посредством последовательного подщелачивания или подкисления реакционной системы, изменяя, таким образом, мольное соотношение групп в образующемся поликомплексе. Ионная сила раствора также играет важную роль в образовании и стабильности поликомплексных систем. Увеличение концентрации низкомолекулярных ионов в растворе приводит к электростатическому экранированию заряженных групп полиэлектролитов, из-за чего они теряют способность взаимодействовать друг с

другом, что может привести к дестабилизации и последующему распаду ПЭК на отдельные компоненты [20].

Стоит еще раз подчеркнуть, что образование сПЭК ($Z = 1$) сопровождается фазовым разделением, появлением опалесценции с последующим выпадением из раствора нерастворимой фазы. Данный факт может сделать прикладной аспект их применения не всегда удобным в реализации для отдельных областей. Гораздо более перспективным выглядит возможность получения и применения нестехиометрических поликомплексов (нПЭК), получаемых при мольных соотношениях $Z = 1$.

1.4. Получение нестехиометрических поликомплексов

Реакция получения нПЭК происходит аналогично образованию сПЭК за тем лишь исключением, что в этом случае мольное соотношение функциональных групп $Z \neq 1$, т.е. один из компонентов находится в избытке (лиофилизирующий), а второй в недостатке (блокирующий) [87]. Наличие оставшихся заряженных групп в нПЭК обеспечивает растворимость и дисперсионную стабильность этих структур в воде. Необходимо также подчеркнуть, что образование солевых связей в ПЭК (и в сПЭК, и в нПЭК) не является необратимым. Оставаясь в растворе, полиэлектролитные цепи способны мигрировать между уже сформировавшимися частицами комплекса, приводя к изменению их состава. Иллюстрацией данного факта может служить следующий простой эксперимент: добавление к раствору нПЭК блокирующего компонента постепенно будет приводить к изменению состава поликомплекса, а с приближением к точке стехиометрии будет наблюдаться фазовое разделение. Аналогично, при добавлении в раствор сПЭК одного из компонентов будет происходить переход сПЭК в нПЭК с его растворением [81, 88]. Добавление в систему третьего компонента также может приводить к схожему эффекту. Более того, это происходит не только в случае внесения еще одного полиэлектролитного компонента [89, 90], но и в присутствии других заряженных коллоидных частиц (например, глинистых) [52, 91].

Учитывая лабильность ПЭ в составе ПЭК, на данный момент известны различные варианты строения нПЭК, которые учитывают степень полимеризации лиофилизирующего и блокирующего компонента ПЭК. Примеры схематичного изображения таких нПЭК представлены на рисунке 8 [92].

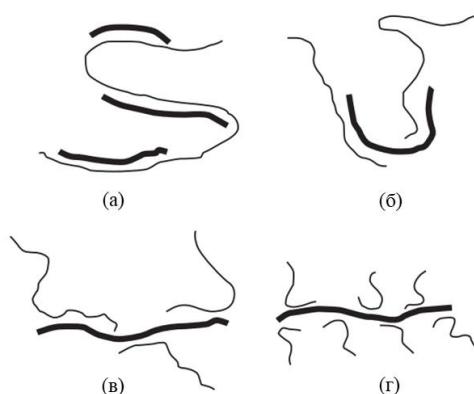


Рисунок 8. Схемы строения нПЭК [92].

Предполагается, что «блокирующий» ПЭ может либо соединяться сразу с несколькими макромолекулами «лиофилизирующего» компонента (рис. 8а), либо формировать структуры, в которых длина «блокирующего» и «лиофилизирующего» приблизительно одинакова, или «блокирующий» длиннее, вследствие чего уже «блокирующий» играет роль мостиковой молекулы, соединяющей несколько молекул «лиофилизирующего» (рис. 8б, в, г). Однако все представленные варианты объединяются следующей идеей: нПЭК представляют собой комплексную структуру, которая является комбинацией гидрофобных фрагментов, образованных за счет формирования солевых связей между противоположно заряженными полиэлектролитами, как и в сПЭК, и гидрофильных фрагментов исходных полиэлектролитов, которые обеспечивают растворимость нПЭК в воде (рис. 9).

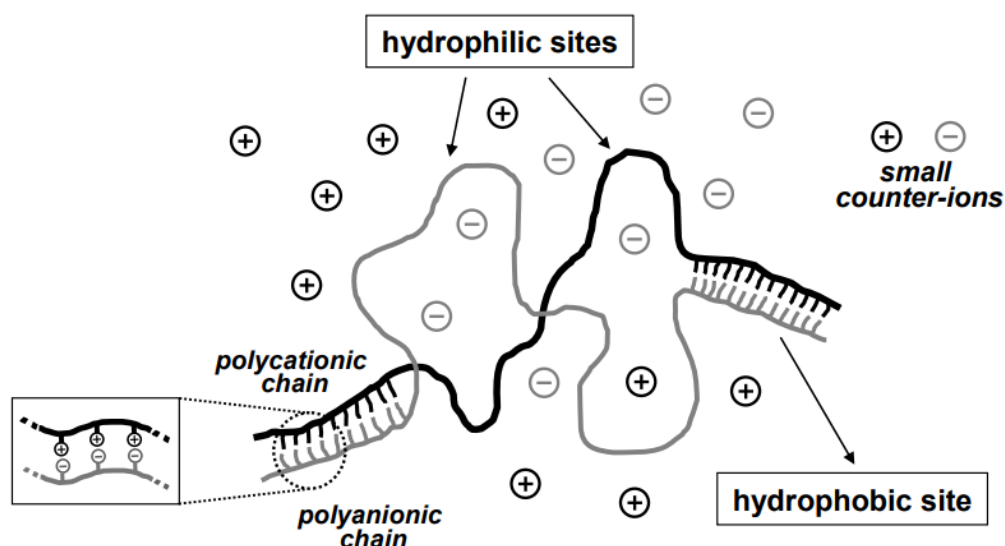


Рисунок 9. Схематичное представление структуры НПЭК [20].

Комбинация гидрофильных и гидрофобных блоков в НПЭК делает их перспективными соединениями для использования в качестве модификаторов увлажненных минеральных и почвенных систем. В п. 2 уже подчеркивалось разнообразие механизмов, с помощью которых индивидуальные полиэлектролиты способны взаимодействовать с дисперсными частицами минералов и почв, а также с молекулами других соединений, который могут присутствовать в этих системах. Использование же НПЭК рецептур позволяет внести в спектр этих механизмов фактор гидрофобных взаимодействий. В этом случае схему взаимодействий можно представить таким образом – рисунок 10.

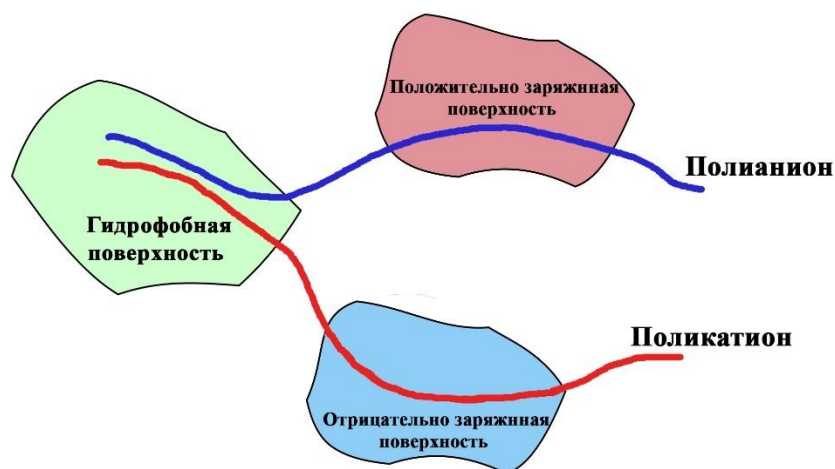


Рисунок 10. Схематичное изображение механизмов гидрофобного и электростатического взаимодействий.

Наличие гидрофобных взаимодействий особенно важно в случае использования ПЭК для борьбы с эрозионными процессами почв, в частности, с водной. Гидрофобизация отдельных фрагментов полиэлектролитных цепей затрудняет или вовсе блокирует возможность вымывания ПЭК из почвенного покрова вследствие полива или дождей [20].

1.5. Исторический опыт применения поликомплексов

На сегодняшний день уже известно несколько случаев успешного применения ПЭК на практике. В 1986 году, во время ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС, ПЭК использовали в качестве структурообразователя почвы, чтобы предотвратить распространение радиоактивной пыли, состоящей из мелкодисперсных частиц почвы и радионуклидов на большие расстояния [93]. ПЭК, в этом случае также играл роль сорбента ионов тяжелых металлов.

В то время большинство работ было сосредоточено на изучении и применении сПЭК. При этом наносить ПЭК могли двумя способами: путем последовательного нанесения сначала одного компонента, затем другого; либо же использовали раствор с высокой концентрацией соли, при которой формирование сПЭК невозможно, но после внесения соль вымывалась и образовывался сПЭК. Такие подходы имели свои недостатки: первый – большие затраты воды и удвоенный объем работ по нанесению, второй – повышает соленость почвы, что негативно сказывается на ее физико-химических и плодородных свойствах [20].

Другими примерами использования таких ПЭК являются ликвидация последствий аварии на Фукусиме, а также использование этих рецептов для борьбы с эрозионными процессами на территориях Арала [94].

Ранее уже отмечалось, что использование нПЭК позволяет избежать тех трудностей, с которыми специалисты неизбежно сталкиваются при работе с сПЭК (в первую очередь, нерастворимость). Впервые перспективность и эффективность использования таких композиций в качестве почвенных стабилизаторов была показана в 2010-х годах в работах Пановой и соавторов [95-97]. В них в качестве компонентов ПЭК-рецептур использовали либо линейные полиакриловую кислоту

(ПАК) и ПДАДМАХ, либо природные гуминовые соли калия и ПДАДМАХ. При этом применение нПЭК на основе гуматов представляет особый интерес, так как гуминовые вещества являются обязательным составляющим органической фазы почвы, и как уже отмечалось в п. 2.4 играют важную роль в процессе формирования коллоидной структуры почвенного покрова.

1.6. Природные дисперсные минералы и почвы

Ранее уже было акцентировано особое внимание на важности поиска и разработки подходов к механической модификации и стабилизации увлажненных минеральных и почвенных систем. Была рассмотрена тема их химической модификации и описаны возможные модификаторы. Тем не менее выбор модификатора и способ его применения не может обходиться без полного понимания физико-химических и структурно-механических особенностей системы, в которую он помещается. В данной работе были исследованы механические характеристики следующих природных минералов: кварцевый песок, каолинит и монтмориллонит. Последние два относятся к классу природных алюмосиликатов (глинистых минералов).

1.6.1 Кварцевый песок

Кварц (SiO_2) – один из самых распространенных минералов на планете, что во многом определяется его высокой устойчивостью к внешним воздействиям [98]. Его важная с геологической и почвоведческой точки зрения роль заключается в том, что он является одним из основных почвообразующих минералов [99]. Его содержание в песчаных и супесчаных почвах может достигать 70-80%.

Помимо этого, с древнейших времен, кварцевый песок используется в качестве компонента строительных смесей. Исследователи активно изучают и классифицируют различные виды кремнезема. Это необходимо, так как развитие как традиционных промышленных областей, в которых он активно применяется – строительство, стекольная и литейная промышленность [100], так и появление и быстрый рост высокотехнологичных секторов – оптики и электроники [101],

требует четкого представления о структуре и свойствах используемого кремнезема [98].

Кристаллиты кварца – жесткие изотропные кристаллические структуры, формирующиеся из последовательно уложенных тетраэдрических слоев ($-\text{Si}-\text{O}-$) оксида кремния. В центре тетраэдра располагается атом кремния, а его вершины занимают, связанные с кремнием атомы кислорода [102]. Схематичное изображение структуры кварцевого кристалла представлено на рисунке 11.

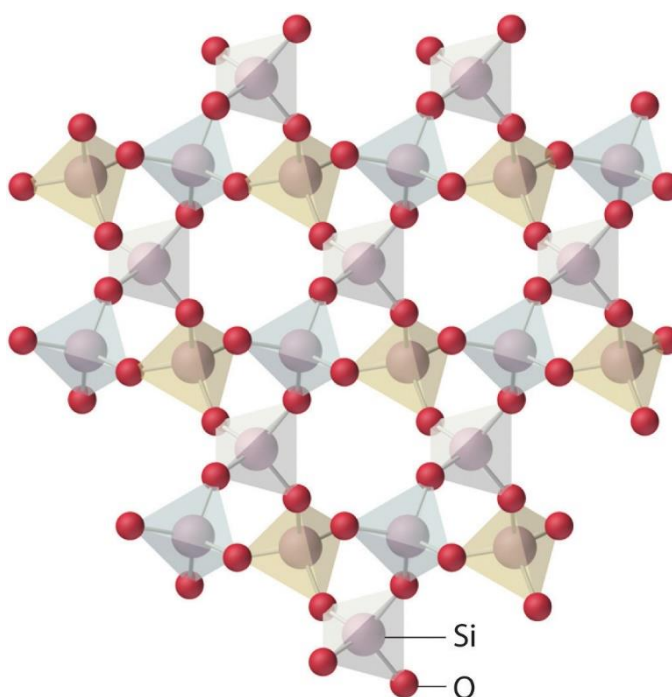


Рисунок 11. Схематичное изображение кристаллической структуры кварца.

Важной особенностью структуры кварца, влияющей на его свойства, в частности, в водной среде, является наличие силанольных (гидроксильных) групп на его поверхности. Их появление обусловлено тем, что поверхность кристалла кварца лишь частично насыщена по своим связям. Эти «остаточные валентности» способны протонироваться в водной среде и уже при комнатной температуре поверхность покрывается силанольными группами ($-\text{SiOH}$) (рис. 12).

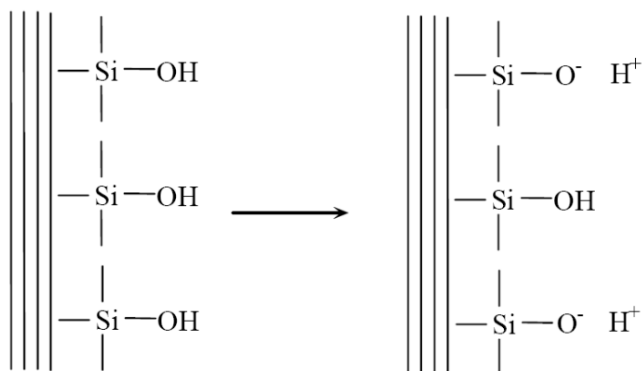


Рисунок 12. Схематичное изображение поверхности кремнезема.

При этом в работе [103] было показано, что даже сильно различающиеся виды аморфного кремнезема сорбируют одно и то же количество воды на единицу поверхности. Таким образом, влияние природы твердой фазы кремнезема на сорбционные процессы оказывается незначительным.

1.6.2 Глинистые минералы

Глинистые минералы – общее понятие, характеризующее группу тонкодисперсных слоистых или слоисто-ленточных алюмосиликатов. При этом иногда встречаются частицы в виде полосок, трубочек и иголочек [104].

Эти минералы характеризуются наличием двухмерных тетраэдрических (кремниевых, Si) и октаэдрических сеток (алюминиевых; иногда атом Al замещается на атом Fe или Mg) сеток, расположенных послойно, друг относительно друга. Соотношение тетраэдрических и октаэдрических слоев может быть различным, что обуславливает разделение глинистых минералов на подклассы, характеризующиеся своим уникальным комплексом свойств [104]. Сами тонкодисперсные частицы этих алюмосиликатов представляют собой многоугольники, пластинки, формирующие слоистую пространственную структуру. Схематичное представление единичного кристаллита представлена на рисунке 13А.

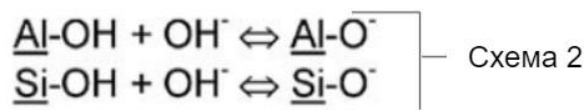
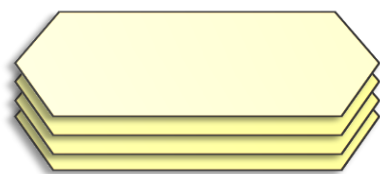


Рисунок 13. Схематичное представление слоистой структуры алюмосиликатов (А) и схемы равновесий диссоциации/протонирования гидроксильных групп глин (Б).

Важным фактором, обуславливающим некоторые особенности проявляемых свойств глинистых минералов, является наличие поверхностного заряда алюмосиликатных частиц. В водной среде (в зависимости от значений pH) расположенные на поверхности глинистых частиц силанольные (Si–OH) и гидроксисилициевые группы (Al–OH) могут протонироваться (при pH < 3) или диссоциировать (при pH ≥ 5-6), обеспечивая положительный или отрицательный поверхностный заряд частиц соответственно (рис. 13Б). Присутствие заряженных групп обнаруживается в первую очередь в местах поверхностных дефектов на базальной и торцевой поверхности кристаллитов [104].

Благодаря своему комплексу физико-химических и структурно-механических свойств, глинистые минералы активно применяются во многих областях промышленности (нефтяной, лакокрасочной, бумажной, фармацевтической, косметической и др.) [105], а также в активно развивающихся сегодня аддитивных технологиях (например, 3D-печать) [106-108]. Помимо этого, глинистые минералы представляют большую ценность с точки зрения «зеленых» технологий. Наиболее показательными являются примеры их использования в качестве адсорбентов (как индивидуальных, так и композиционных) [109-111]. В большинстве случаев, они используются в виде увлажненных паст, суспензий или стабилизированных дисперсий. Широкое распространение получили подходы модификации глинистых минералов, в частности природными соединениями (такими как гуминовые соединения), для улучшения их эксплуатационных свойств [112, 113].

Таким образом, с кристаллографической точки зрения слоистые алюмосиликаты могут быть классифицированы по: 1) Соотношению числа тетраэдрических и октаэдрических групп; 2) Характеру заполнения октаэдров; 3) По положению и распределению заряда в кристаллической решетке [114].

1.6.3 Каолинит

Каолинит – глинистый минерал, типичный представитель почвообразующих природных алюмосиликатов ($\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), обладающих бислойной структурой (1:1) (рис. 14). Его полиморфная модификация одна из наиболее распространенных в его группе.

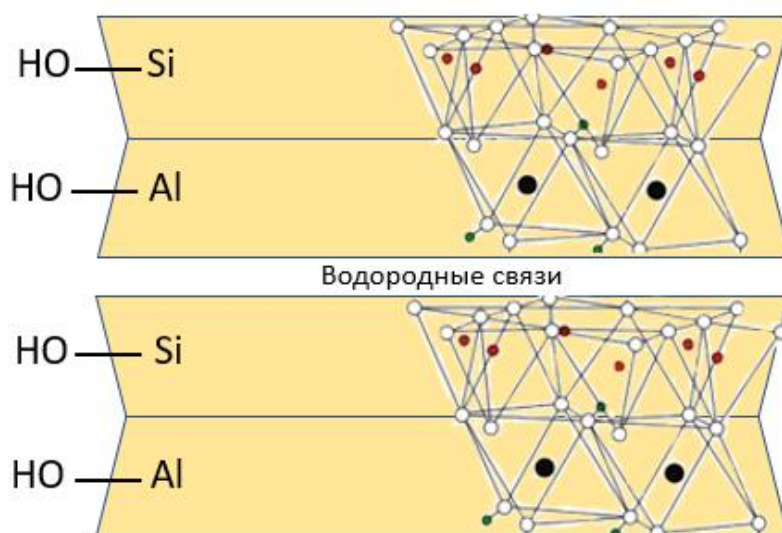


Рисунок 14. Схематичное изображение бислойного кристаллического пакета каолинита

Чередование октаэдрических и тетраэдрических слоев 1:1 в кристаллических «пакетах», приводит к тому, что в местах межслоевого контакта между кислородной поверхностью одного «пакета» ($-\text{Si}-\text{O}-$) и гидроксильными группами другого ($-\text{Al}-\text{OH}$) образуются достаточно прочные водородные связи. Они делают каолинит структурно гораздо более жестким в сравнении с другими представителями глинистых минералов (иллитов, бентонитов и др.) и практически полностью лишают его межпакетной гидратации. В итоге, каолинит в сравнении с

монтмориллонитом, о котором речь пойдет чуть ниже, имеет значительно меньшие величины набухания, емкости катионного обмена и сорбционной емкости [111, 115].

1.6.4 Монтмориллонит

Монтмориллонит принадлежит к другому классу глинистых минералов – смектитам. Они описываются общей формулой $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и характеризуются соотношением октаэдрических (в центре Al или Mg) и тетраэдрических кремниевых слоев в кристаллическом «пакете» – 1:2 соответственно (рис. 15). В природе чаще всего встречаются в виде основного компонента бентонитовых глин [116, 117].

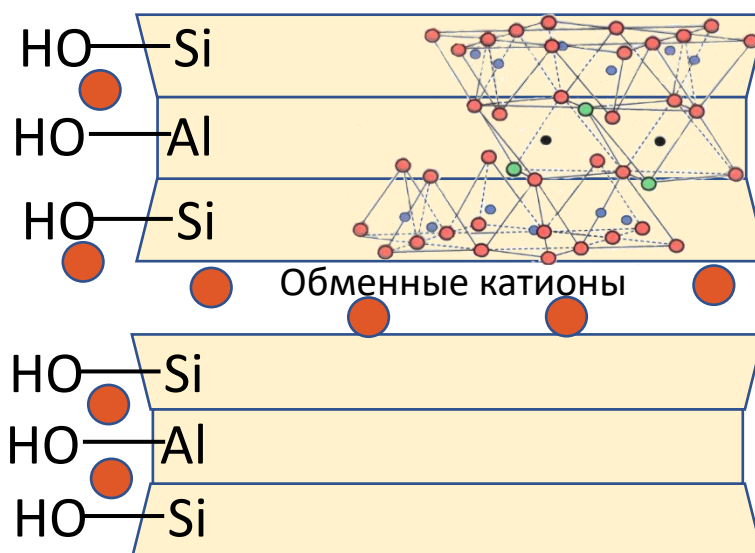


Рисунок 15. Схематичное изображение кристаллической структуры монтмориллонита.

В отличие от группы минералов каолинитного типа межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита представлено преимущественно обменными катионами (Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) и в меньшей степени другими видами дисперсионных взаимодействий. Это увеличивает его параметры набухания и сорбционной емкости, делая монтмориллонит перспективным компонентом сорбентов и большого спектра других композиционных материалов (мембран, пленок и др.) [118].

1.6.5 Почва – природная органоминеральная система

Изучение процессов механической стабилизации почв с помощью полимеров, которое являлось одним из направлений данной работы, требует понимания особенностей строения и основного комплекса свойств почвенной системы. Стоит сразу подчеркнуть, что почва представляет собой сложную гетерогенную, многофазную полидисперсную систему, элементы которой могут взаимодействовать как друг с другом, так и с другими объектами окружающей среды [119]. Общепринятое с позиции почвоведения определение почвы как биокосной системы гласит, что она состоит из твердой, жидкой и газообразных фаз, а также почвенных микроорганизмов. Состав и характеристики преобладающей твердой фазы обуславливает большинство свойств почвенного покрова. Эта фаза включает в себя минеральные, органические и органоминеральные частицы различных размеров – от макроскопических до нанометровых (например, некоторые частицы глинистых минералов) [99]. И если минералы (преимущественно кварцевый песок и глинистые минералы) играют роль «скелета» почвенного субстрата, то органические вещества, представленные преимущественно гуминовыми соединениями (см. п 2.4), представляют из себя «связки» и «мышцы» этой структуры. Формируя «пленки-гели», они связывают между собой отдельные почвенные агрегаты, которые также называют элементарными почвенными частицами (ЭПЧ), обуславливая таким образом их функциональное взаимодействие друг с другом [120, 121]. Помимо гуминовых соединений в состав почв могут входить различные полисахариды, устойчивые соли органических и неорганических соединений.

Минеральный и органоминеральный состав также является важным для классификации почв. Преобладание того или иного типа ЭПЧ во многом определяет тип почвы (рис. 16).

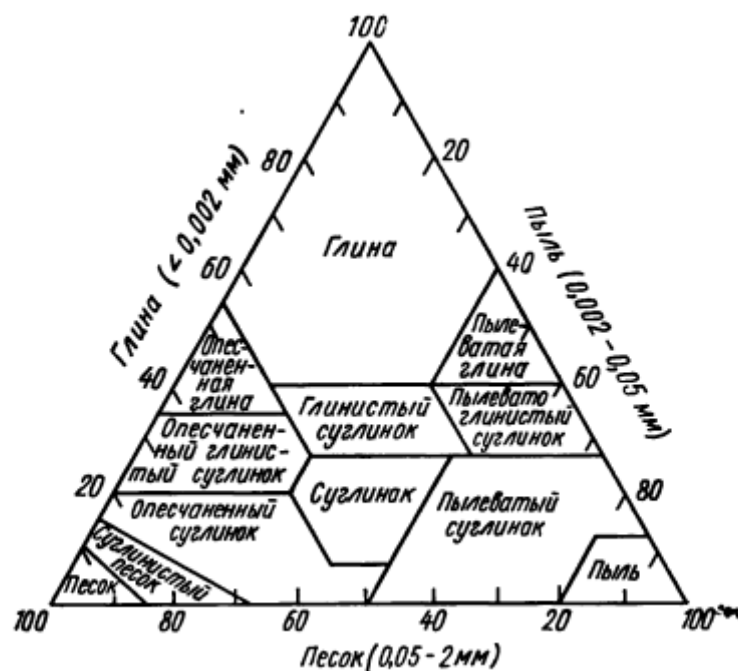


Рисунок 16. Терцитарная классификация США (1975) [122].

Взаимодействие различных компонентов почвенного субстрата представляет особый интерес для исследователей на протяжении многих лет. Рассматривается электростатическая природа взаимодействий, а также образование водородных связей и Ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Ранее уже подчеркивалось, что изучение и систематизация знаний о составе и структуре почвы необходимо для понимания ее основных свойств и того, как почвенная система реагирует на изменение внешних условий. Так, например, глины и экспансивные глинистые почвы быстро теряют свою механическую устойчивость при контакте с водой [2, 123]. Особенно это важно при разработке методов борьбы со все более интенсивно протекающими эрозионными процессами [7-8, 124].

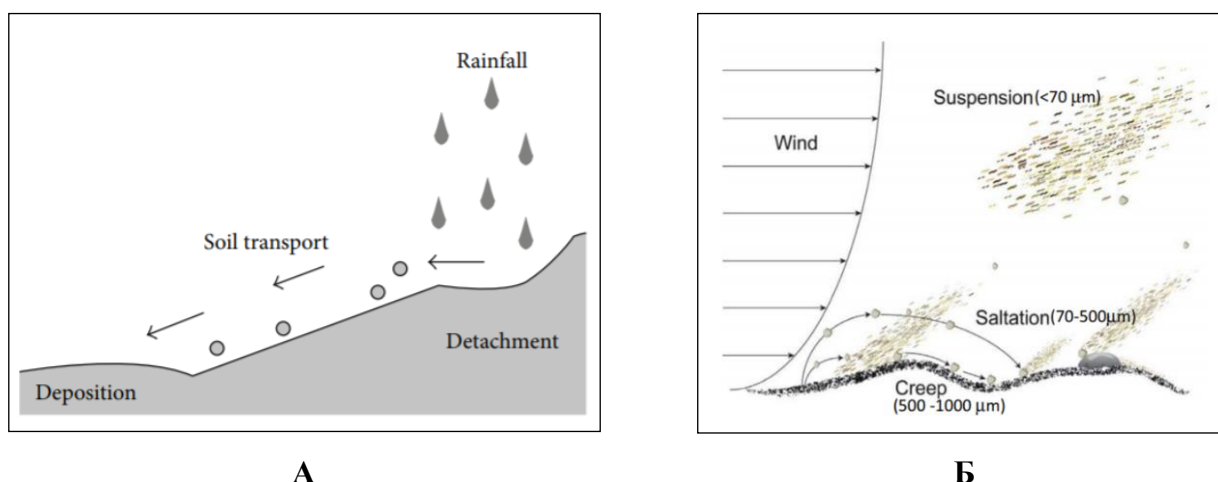


Рисунок 17. Схематичное изображение механизма эрозии почвы: (А) – водной [125], (Б) – ветровой [126].

Вследствие того, что процесс эрозии в общем виде заключается в отрыве частиц почвы под действием внешних сил (ветра или водного потока) (рис. 17А, Б), то методы борьбы с эрозионными процессами, в основном, направлены на повышение устойчивости микроагрегатов почв к внешним механическим нагрузкам [2, 123, 128], что может быть достигнуто введением различных модифицирующих добавок, в том числе с помощью использования ПЭ и ПЭК на их основе.

Заклучение. Анализ литературы, затрагивающей проблему механической стабилизации увлажненных минеральных и почвенных систем, показал перспективность химических методов стабилизации. Среди этих методов особенно выделяются подходы, связанные с использованием полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов на их основе. Преимущество использования ПЭ основано на их большом разнообразии (в том числе структур и свойств) и комплексности возможных механизмов взаимодействия полимерных цепей как с минеральными частицами, так и с другими объектами почв и грунтов. Разнообразие ПЭ дает возможность подбирать модификаторы, которые были бы нетоксичны, биосовместимы и биodeградируемы, что отвечает задачам современной экологической повестки. Тем не менее, с точки зрения прикладного использования ПЭ в увлажненных системах, они обладают существенным недостатком – в ходе продолжительного контакта с водой, они могут постепенно вымываться из

системы. Сохранить все положительные свойства ПЭ и при этом нивелировать этот недостаток призваны ПЭК. В ходе кооперативной реакции образования ПЭК из двух противоположно заряженных ПЭ, часть полимерных цепей гидрофобизуется, что дает им устойчивость к воздействию воды. При этом среди ПЭК особенно перспективными на данный момент рассматриваются нестехиометрические ПЭК или нПЭК, которые, благодаря наличию нескомпенсированных зарядов, остаются растворимыми в водной среде, что, в свою очередь, упрощает работу с этими композициями.

Выбор модификатора механической стабилизации увлажненной минеральной или почвенной системы всегда должен происходить с учетом физико-химических и структурно-механических особенностей, а также состава модифицируемой системы. Особенно это важно в случае модификации почвенных систем, минеральный состав которых во многом определяет отклик системы, находящейся в увлажненном состоянии на внешние механические нагрузки.

Таким образом, механическая стабилизация минеральных и почвенных систем — комплексная и актуальная задача, требующая как прикладного, так и фундаментального подхода.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

2.1.1 Химические соединения

Для модификации структурно-механических свойств минеральных и почвенных систем в работе были использованы следующие коммерческие ПЭ: поликатионы – синтетический поли(N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ) с $M_w = 400-500$ кДа, 20% раствор (Sigma-Aldrich) и природный полисахарид, поли(D-глюкозамин), хитозан (ХТЗ) с $M_n = 50-190$ кДа (Sigma-Aldrich, Китай); полианионы – линейный синтетический гидролизированный полиакрилонитрил (ГИПАН) с $M_w = 300$ кДа и соотношением карбоксильных (карбоксилатных) групп к нитрильным 75:25 соответственно (ООО «Бурхимснаб», Россия), а также природные полианионы – гуминовые соли калия (гуматы калия или ГумК) с $M_w = 9,9$ кДа (Humintech GmbH, Германия). Низкомолекулярные соединения: уксусная кислота (CH_3COOH , 70% раствор), соляная кислота (HCl , 0,1 М раствор, ЭКРОС, Россия), гидроксид натрия (NaOH , Sigma-Aldrich, Чехия) использованы кристаллогидраты моно- ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «Русхим», Россия) и дизамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ «Русхим», Россия). Соединения использовали без предварительной очистки.

2.1.2 Природные минералы и почвы

В работе проводили изучение структурно-механических свойств увлажненных нативных и модифицированных ПЭ и нПЭК минералов и почв. Природные дисперсные минералы были представлены тремя коммерчески доступными соединениями: двумя глинистыми минералами – каолинит (Sigma-Aldrich) и монтмориллонит (Sigma-Aldrich), а также мономинеральный кварцевый песок с размером фракций 0,05-0,25 мм (ОРТ6, Россия). Почвенные субстраты представляли из себя чернозем (экспериментальное поле, Панино, Курская область, Россия) и дерново-подзолистую почву (ДПП) (экспериментальное поле, Ельдигино, Московская область, Россия).

Гранулометрический состав исследуемых минералов и почв был определен методом лазерной дифракции, описанном в работе [97]. Распределение фракций по размеру представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Гранулометрический состав нативных минеральных и почвенных субстратов¹.

Образец	Процентное содержание частиц определенного размера (мкм)					
	< 2	2 – 5	5 – 10	10 – 50	50 – 250	250 – 1000
Каолинит	3,33	25,13	32,16	31,57	5,02	2,79
Монтмориллонит	2,57	23,28	27,34	37,08	8,73	1,0
Кварцевый песок	0	0	0	0	100	0
Чернозем	23,15	16,03	14,64	40,98	5,2	0
ДПП	9,71	12,92	13,63	52,31	11,43	0

Нативные глинистые минералы характеризуются достаточно разнообразным фракционным составом, включающим как частицы до 5 мкм, так и микроагрегаты размерами от 5 до 50 мкм. Сравнительный анализ гранулометрического состава исследуемых почв показал, что содержание частиц меньше 5 мкм у чернозема выше, чем у ДПП, что может быть связано с большим содержанием алюмосиликатных частиц (глинистых минералов) в его составе. При этом больше половины фракционного состава частиц обоих почвенных субстратов занимает илистая (пылевая) фракция (5-50 мкм) [129, 130].

Кристаллографическая чистота используемых минералов была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре URD-6 (Германия)². Анализ дифрактограмм нативных минералов (рис. 18) позволил определить характеристические пики кристаллической решетки. Для кварцевого песка (рис. 18В) они наблюдались при 2Θ : 20,8; 26,7; 36,7; 39,3; 40,3 и 42,4, что соответствует литературным данным и показывает, что в составе песчаного субстрата присутствуют только кристаллиты оксида кремния [131].

¹ Автор выражает благодарность за помощь в проведении анализа доценту, к.б.н. Бутылкиной М.А. МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения, лаборатория физики и технологии почв.

² Автор выражает благодарность за помощь в проведении анализа с.н.с., к.ф.-м.н. Зезину С.Б. МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений.

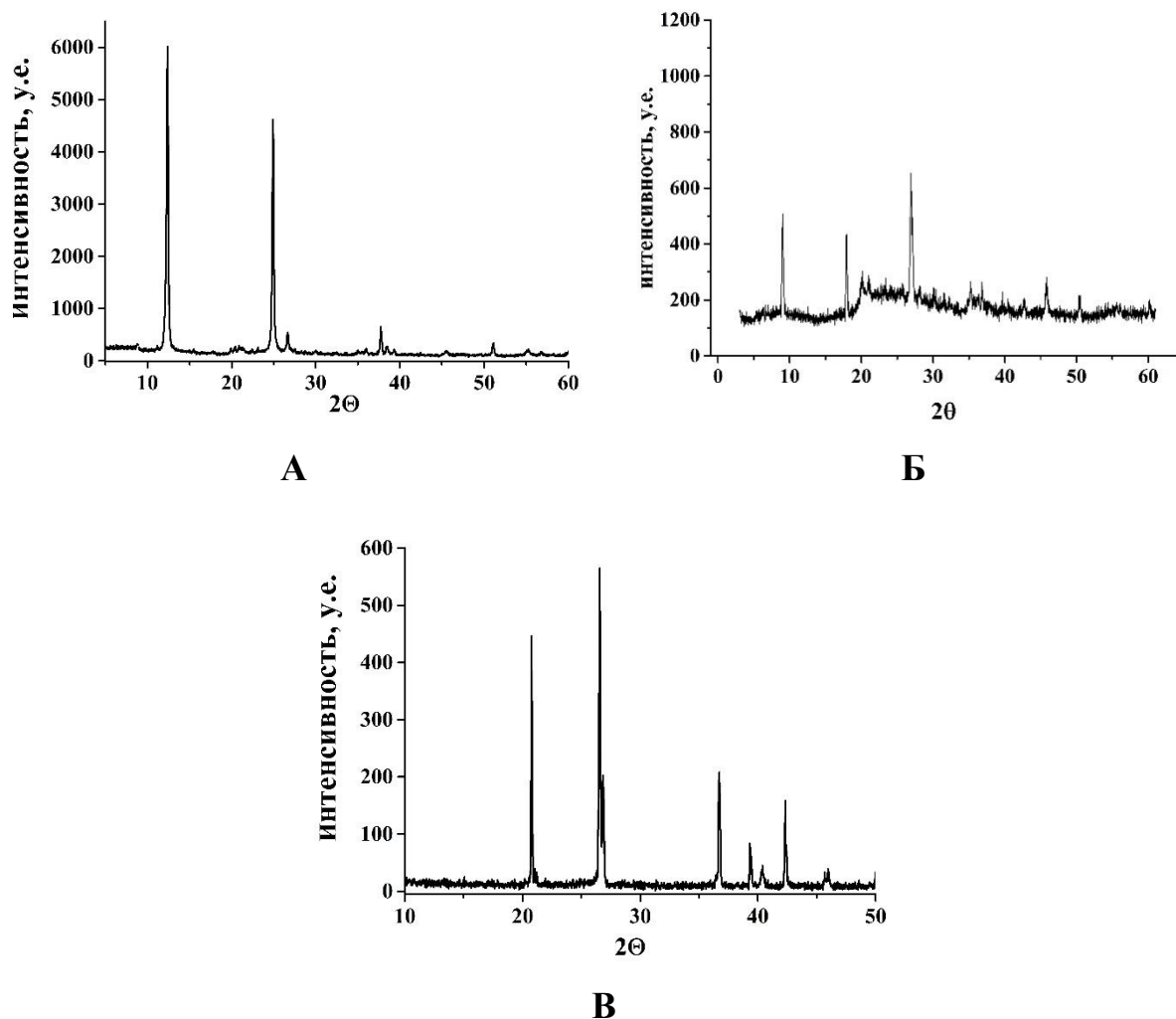


Рисунок 18. Дифрактограммы нативных природных минералов: каолинит (А), монтмориллонит (Б) и кварцевый песок (В).

Для каолинита и монтмориллонита рентгеновские рефлексy наблюдались при 2Θ : 12,4; 24,9; 26,7; 37,7 (рис. 18А) и 8,9; 17,9; 26,7; 45,8 (рис. 18Б) соответственно. Согласно литературе, полученные рефлексy, позволяют охарактеризовать используемые глинистые минералы как каолинит и монтмориллонит [132-133]. Дополнительно, по первому порядку отражения (пик, соответствующий индексам Миллера – 001) были рассчитаны межплоскостные расстояния в кристаллитах глинистых минералов. Они составили $d = 7,1 \text{ \AA}$ и $d = 9,8 \text{ \AA}$ для каолинита и монтмориллонита соответственно, что также хорошо согласуется с литературными данными.

Реологические испытания минералов и почв проводились в условиях максимального влагонасыщения субстрата. Влагоемкость их капиллярного насыщения была определена гравиметрическим методом с помощью влагоанализатора МОС-63U (Shimadzu, Япония). Для проведения исследования образцы предварительно насыщали водой на песчаной бане в течение суток. Значения влажности капиллярного насыщения представлены в таблице 2. Наименьшая величина данного параметра наблюдалась для кварцевого песка (20%), чья жесткая структура и крупный размер частиц не способствуют удержанию влаги в субстрате. В то же время, склонные к набуханию и более пластичные частицы мелкодисперсных глинистых минералов обладают высокими значениями влагоемкости, которые, в случае монтмориллонита, превышают 100%. Различие во влажности капиллярного насыщения почв обусловлено их органоминеральным составом. Вследствие того, что чернозем содержит в своем составе больше мелкодисперсных глинистых частиц и органического вещества его влагоемкость (63,5%) превышает аналогичный параметр дерново-подзолистой почвы (48%).

Таблица 2 – Влажность капиллярного насыщения минеральных и почвенных субстратов.

Субстрат	Влажность капиллярного насыщения, $m_{H_2O}/m_{суб} \cdot 100$, %
Каолинит	78,0
Монтмориллонит	142,0
Кварцевый песок	20,0
Чернозем	63,5
Дерново-подзолистая почва	48,0

2.2. Подготовка растворов полиэлектролитов

2.2.1 Фосфатный буфер, $pH = 6,5$

Буферный раствор ($c = 0,1$ М, $pH = 6,5$) получали путем добавления раствора $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ($w = 1,54$ масс. %) к раствору $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ($w = 3,52$ масс. %) при перемешивании. Значение pH получаемого буферного раствора контролировали с помощью pH -метра $pH-420$ (Аквилон, Россия). Буферный раствор с концентрацией $c = 10^{-3}$ М получали 100 кратным разбавлением исходного раствора.

2.2.2 Ацетатно-фосфатный буфер, $pH = 5,3$

Буферный раствор получали путем смешения раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) с раствором дидзамещенного фосфата натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$). В результате молярные концентрации компонентов буфера составляли 0,12 М (0,7 масс.%) и 0,07 М (1 масс.%) для CH_3COOH и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, соответственно. pH полученного раствора, определенный с помощью pH -метра $pH-420$ (Аквилон, Россия), составил 5,3.

2.2.3 Подготовка растворов ПДАДМАХ и ГумК, $pH = 6,5$

Растворы индивидуальных ПЭ при изучении взаимодействий в паре «ПДАДМАХ-ГумК» готовили следующим образом. ГумК: навеску гуматов растворяли в фосфатном буферном растворе с молярной концентрацией, $c = 10^{-3}$ М и $pH = 6,5$. ПДАДМАХ: исходный 20-ти % раствор ПДАДМАХ разбавляли расчетным количеством аналогичного фосфатного буфера ($c = 10^{-3}$ М и $pH = 6,5$). Все растворы перед экспериментами выдерживали при перемешивании в течение суток до полного растворения полимеров.

2.2.4 Подготовка растворов хитозана и ГумК, $pH = 5,3$

Растворение и стабилизация хитозана в водной среде происходит за счет протонирования его аминогрупп, полнота которого достигается только в кислой среде. Традиционно это делают посредством растворения полисахарида в среде 1-4% уксусной (используется чаще всего), муравьиной, соляной или азотной кислот.

В случае стабилизации почв и грунтов, использование сильноокислых растворов нежелательно, поэтому для получения растворов хитозана был разработан следующий подход.

Для получения 1 масс.% раствора хитозана к 2 г биополимера добавляли 100 мл 1,4 %-ной уксусной кислоты (CH_3COOH) и перемешивали в течение суток при комнатной температуре до полного растворения полимера. Полученный раствор смешивали с 100 мл 0,14 М раствора дигидрофосфата натрия (Na_2HPO_4).

Растворы с меньшей концентрацией полисахарида получали путем разбавления 1 масс.% раствора хитозана ацетатно-фосфатным буфером из 0,7 масс.% CH_3COOH и 0,07 М Na_2HPO_4 с $\text{pH}=5,3$.

Для получения растворов ГумК навеску препарата растворяли в рассчитанном объеме ацетатно-фосфатного буфера из 0,7 масс.% CH_3COOH и 0,07 М Na_2HPO_4 с $\text{pH}=5,3$.

2.3. Методы исследования

2.3.1 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование – метод, основанный на измерении равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. В полимерной химии данный метод широко применяется для определения количества диссоциирующих (или протонирующихся) функциональных групп полиэлектролитов. При этом профили кривых титрования ПЭ могут сильно отличаться от своих низкомолекулярных аналогов. Это связано с особенностями диссоциации ПЭ. Каждая функциональная группа ПЭ, способная к диссоциации, обладает своей константой диссоциации (K_a), что является следствием цепочечного строения макромолекул и обусловлено тем, что каждый следующий образующийся в ходе диссоциации низкомолекулярный противоион должен преодолевать электростатические силы притяжения уже диссоциировавших групп. Поэтому при расчете константы диссоциации ПЭ всегда учитывается степень ионизации (α) [134]. В этом случае pH раствора ПЭ представляют следующим образом:

$$pH = pK_{\alpha} - n \lg \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (1)$$

В работе данный метод использовался для определения степени деацетилирования хитозана (DD, %) и степени его ионизации при различных pH, а также для определения количества карбоксильных групп гуматов. Титрование проводилось с использованием pH-метра pH-420 (Аквилон, Россия) со стеклянным ионоселективным электродом HI 1131В при $T = 22^{\circ}\text{C}$. Точность определения составила $\pm 0,02$.

Степень деацетилирования хитозана рассчитывалась по следующей формуле [144]:

$$DD = \frac{\Delta V * C_{NaOH} * 10^{-3} * 16}{M * 0,0994}, \quad (2)$$

где ΔV – разность объемов добавленного NaOH между двумя скачками на кривой титрования, M – масса хитозана, 16 и 0,0994 – коэффициенты, связанные с молекулярной массой и теоретическим количеством аминогрупп.

Образец хитозана для титрования получали растворением исходной навески полимера в 0,05 М HCl с $pH = 1,5$ для полной ионизации всех аминогрупп. Титрование проводили 0,1 М NaOH. Для титрования гуматов навеску препарата растворяли в 4 мл 0,1 М NaOH и добавляли 2 мл дистиллированной воды. После полного растворения гуматов к раствору приливали 5 мл 0,1 М (HCl). Полученный раствор ГумК ($pH = 2,6$) титровали раствором 0,1 М NaOH до $pH = 11$. Параллельно проводили титрование смеси из 4 мл 0,1 М NaOH, 2 мл дистиллированной воды и 5 мл 0,1 М HCl.

2.3.2 Динамическое светорассеяние

Динамическое светорассеяние – оптический метод анализа, основанный на явлении рассеяния электромагнитного излучения макромолекулами полимеров и другими коллоидными частицами во время их диффузии в растворе. Зависимые от времени корреляционные функции рассеянного света позволяют получать информацию не только о динамических диффузионных характеристиках исследуемых частиц, но и определять их размеры. Технически данный подход реализуется следующим образом: монохроматический лазерный луч проходит через исследуемый раствор/суспензию, часть излучения рассеивается на коллоидных частицах, а детектор фиксирует флуктуации интенсивности рассеянного света, происходящие за счет броуновского движения частиц, вызывающего их диффузию в растворе. При этом скорость этого движения зависит, в первую очередь, от размеров частиц, вязкости среды и температуры [145, 146].

В этом случае гидродинамический радиус (диаметр) исследуемых частиц определяется с помощью уравнения Эйнштейна-Стокса:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, k – постоянная Больцмана.

Данный метод широко применяется для изучения свойств полимеров и, в частности, полиэлектролитов [147, 148]. Определение размерных характеристик используемых в работе полиэлектролитов проводили на спектрометре Brookhaven ZetaPlus (Brookhaven Instruments Company, США), длина волны источника излучения $\lambda = 660$ нм.

2.3.3 Лазерный микроэлектрофорез

Изучение взаимодействия поликатионов (ПДАДМАХ и хитозана) и гуматов калия, а также взаимодействие поликатионов с частицами глинистых минералов изучали методом лазерного микроэлектрофореза на спектрометре Brookhaven

ZetaPlus (Brookhaven Instruments Company, США). Данный прибор позволяет детектировать частицы размером от 10 нм до 30 мкм в диапазон ζ -потенциалов от -150 до 150 мВ. Относительная погрешность измерения не превышает $\pm 2\%$. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения, предоставленного производителем прибора.

Метод лазерного электрофореза основан на двух физических явлениях: (1) перемещение коллоидных частиц, находящихся в растворе, под действием внешнего электромагнитного поля, (2) рассеяние монохроматического излучения этими частицами. Данный подход позволяет оценивать поверхностный заряд коллоидных частиц в растворе/суспензии путем измерения их электрофоретической подвижности (ЭФП). При приложении разности потенциалов, создаваемых помещенными в измерительную ячейку электродами, заряженные частицы, находящиеся в растворе, начинают перемещаться в зависимости от знака заряда (к катоду или аноду). Их движение обуславливает сдвиг длины волны рассеянного света, относительно испускаемого источником. В этом случае в системе наблюдается эффект Доплера [135], а ЭФП определяют по следующей формуле:

$$\mu = \frac{\Delta\omega\lambda_0}{4\pi n E \sin\frac{\theta}{2} \sin(\frac{\theta}{2} + \varphi)}, \quad (4)$$

где μ – электрофоретическая подвижность заряженных частиц (ЭФП), $\Delta\omega$ – доплеровский сдвиг, λ_0 – длина волны испускаемого излучения, n – коэффициент преломления раствора, E – напряженность электрического поля, θ – угол между испускаемым и рассеянным светом, φ – угол между рассеянным светом и направлением напряженности электрического поля.

В работе изучение электрофоретической подвижности проводилось на сериях растворов ПЭ в слабосолевых буферах, где варьировали составы смесей и определяли ЭФП образующихся ПЭК. Исследование взаимодействия поликатионов (ПДАДМАХ и хитозана) с природными дисперсными частицами

глинистых минералов осуществлялось на серии суспензий, с одинаковым содержанием минерала – 0,05 масс.%, и с различным содержанием добавляемого полимера.

2.3.4 Турбидиметрия

Устойчивость растворов ПЭК к фазовому разделению оценивали методом турбидиметрии на УФ-спектрофотометре Genesys 50 (Thermo FS, США) при длине волны $\lambda_0 = 500$ нм. Метод основан на оценке колебания оптической плотности (мутности), вызванных случайными изменениями в количестве частиц, попадающих в оптический путь монохроматического луча, что отражает отклонения от их среднего размера, в том числе степень их ассоциации и агрегации. При изменении состава смесей ПЭК, приближении к точке стехиометрии ($Z = 1$) или при их диссоциации, может наблюдаться увеличение оптической плотности раствора ПЭК с последующим фазовым разделением. При этом добавление избытка одного из компонентов ПЭК в смесь приводит к растворению композиции за счет присутствия избытка одного из зарядов [136, 137].

Образцы для исследования данным методом готовили аналогично лазерному микроэлектрофорезу, варьируя состав смесей (соотношение $Q(Z) = [-N^+]/[-COO^-]$).

2.3.5 УФ-спектрофотометрия

Оценку адсорбционных характеристик глинистых минералов по отношению к анионным ГумК и ПЭК на их основе проводили с помощью метода УФ-спектрофотометрии. Данный метод широко применяется в аналитической практике и позволяет оценить концентрацию оптически активных соединений в растворе путем определения их оптической плотности. Фиксируемое значение оптической плотности связано с концентрацией вещества в соответствие с уравнением Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon lc, \quad (5)$$

где A – оптическая плотность, ε – молярный коэффициент поглощения, l – длина оптического пути, c – концентрация поглощающих частиц [138].

В работе определение оптической плотности растворов ГумК/ПЭК в суспензиях глинистых минералов проводилось при длине волны, соответствующей максимуму поглощения гуматов ($\lambda = 300$ нм) [139]. Исследования проводились на УФ-спектрофотометре Genesys 50 (Thermo FS, США) с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см.

Образцы в данном методе представляли собой серию суспензий с фиксированным содержанием глинистого минерала (4 масс.%), которые смешивали с растворами ГумК/ПЭК различной концентрации. Перед исследованием образцы выдерживали при перемешивании в течение недели для достижения равновесия в системе «сорбент-сорбат». Затем суспензии центрифугировали в течение 40 мин при 4000 об/мин и определяли оптическую плотность надосадочного раствора. Концентрации несорбированного вещества определяли по заранее построенным калибровочным зависимостям. Количество собиранного вещества определяли по разности концентраций исходной и оставшегося в растворе ПЭ.

Для построения калибровочных зависимостей, отражающих корреляцию оптической плотности от концентрации макромолекул, готовили серии растворов с фиксированным содержанием ГумК или ПЭК в диапазоне концентраций, соответствующем задаче исследования. Пример калибровочной зависимости для растворов ГумК представлен на рисунке 19. Коэффициент экстинкции определяли по углу наклона зависимости $A_{300} = f(\omega_{ПЭ})$.

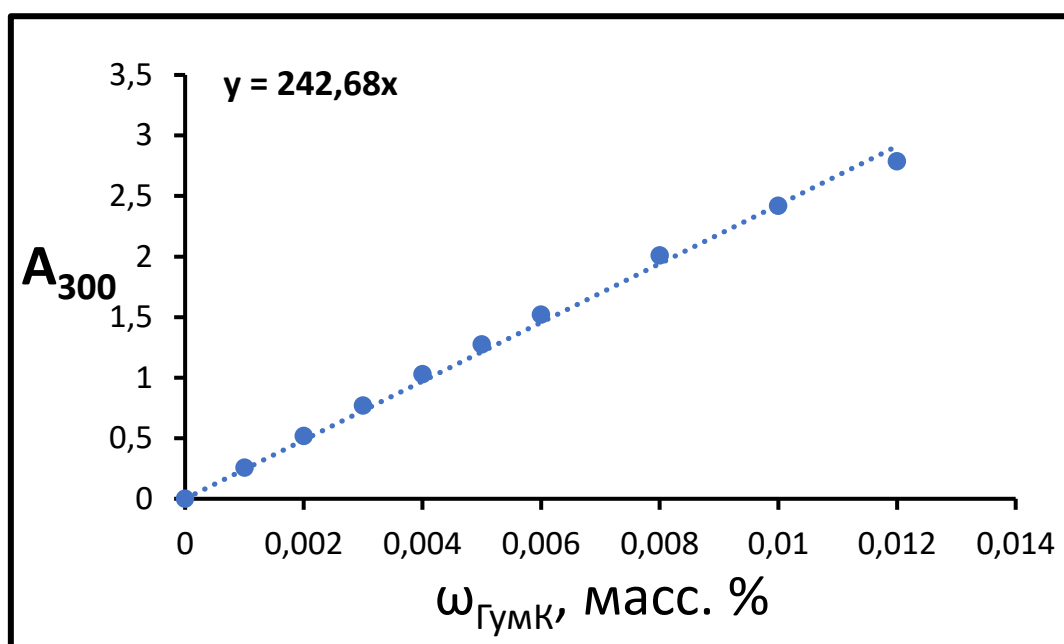


Рисунок 19. Калибровочная зависимость оптической плотности A при длине волны $\lambda = 300$ нм от известной концентрации раствора ГумК, $\omega_{\text{ГумК}}$.

Для описания адсорбционного равновесного связывания, которое наблюдали для ГумК и анионных нПЭК, были использованы две модели – Ленгмюра и Фрейндлиха.

2.3.6 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Влияние ПЭ и ПЭК на микроструктуру глинистых минералов было изучено с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Исследование проводилось на дифрактометре URD-6 (Германия). Источник излучения – $\text{CuK}\alpha$, фильтрованное никелем. В основе метода РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей на плоскостях кристалла. Его можно наблюдать ввиду того, что длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями в кристалле, поэтому при прохождении рентгеновского излучения через вещество возникает дифракция, которую можно рассматривать с точки зрения отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла. Количественно данное явление описывается уравнением Вульфа-Брэгга, которое устанавливает зависимость между длиной волны излучения, порядком отражения, межплоскостным расстоянием и дифракционным направлением, задаваемым углом θ :

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (6)$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние, θ – угол падения рентгеновских лучей на атомную плоскость кристаллической решетки.

Результатом исследования являются дифрактограммы, демонстрирующие зависимость интенсивности отраженного излучения, фиксируемого детектором, от двойного угла дифракционного направления, θ . Набор рефлексов высокой интенсивности на дифрактограммах является индивидуальной характеристикой каждого кристаллического вещества. Поэтому по положению рефлексов определяют природу соединения, а по их смещению оценивают изменения в кристаллической структуре вещества.

Образцы для исследования получали путем модификации глинистых частиц ПЭ и ПЭК в 4 масс.% суспензии. Полученные суспензии выдерживали при непрерывном перемешивании в течении нескольких суток, затем отстаивали до осаждения конъюгатов глина-ПЭ. Надосадочный раствор сливали, а осадок тщательно промывали до момента, пока в супернатанте значение ЭФП, определенное методом лазерного микроэлектрофореза, не становилось равным нулю.

2.3.7 Динамическая амплитудная развертка в осциллярном режиме деформации. Реологические испытания.

Вязкоупругое поведение увлажненных минеральных и почвенных субстратов исследовали с помощью метода динамической амплитудной развертки в осциллярном режиме деформации. Использованный подход относится к группе методов динамического механического анализа, заключающихся в том, что вместо приложения к образцу постоянного напряжения и измерения реологических характеристик в режиме установившегося течения образец подвергают осциллирующим напряжениям (синусоидальным деформациям). Динамическая развертка может осуществляться как в частотном (при постоянной деформации, $\gamma = \text{const}$), так и в деформационном режиме (тогда постоянной фиксируется угловая

частота, $\omega = \text{const}$). В работе реологическое поведение увлажненных образцов исследовали в режиме деформационной развертки, которую графически можно представить так, как показано на рисунке 20.

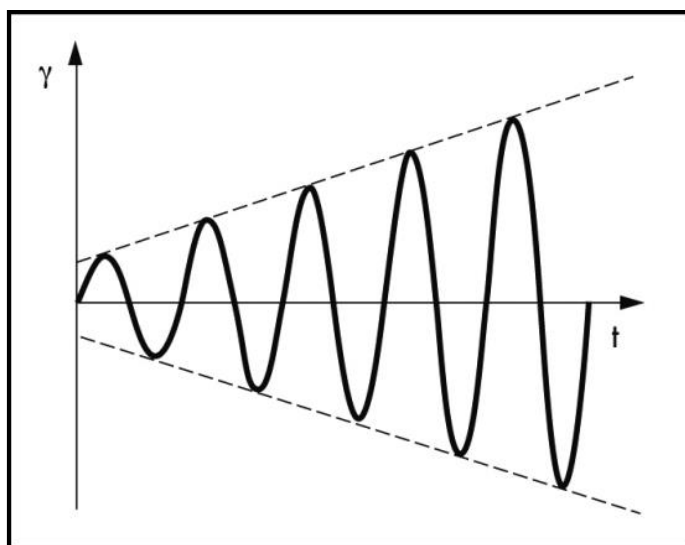


Рисунок 20. Зависимость амплитуды деформации от времени в режиме деформационной развертки

Метод реализуется на модульных реометрах, измерительная ячейка которых представляет систему двух параллельных плато (плоскостей) (рис. 21). Нижняя плоскость остается неподвижной и на нее помещается испытуемый образец, а верхняя совершает вращательные движения, каждый раз увеличивая амплитуду деформации за счет увеличения угла отклонения.

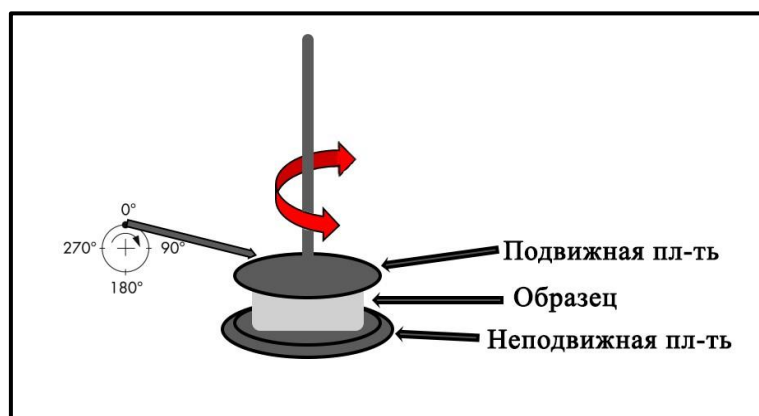


Рисунок 21. Схематичное изображение измерительной ячейки реометра.

Привод двигателя задает движение верхней плоскости, за счет чего пластина производит сдвиг с усилием $\pm F$. Усилие передается на образец, находящийся в зазоре между двумя плоскостями, вследствие чего тот тоже совершает сдвиг на расстояние отклонения $\pm s$ и угол отклонения $\pm \varphi$ (рис. 22). Основными условиями четкого определения реологических параметров, в таком случае, является выполнение одновременно обоих условий: (1) образец обладает адгезией по отношению к обоим плоскостям, (2) образец гомогенно деформируется во всем пространстве между пластинами. При выполнении обоих условий расчет значений прикладываемого напряжения сдвига (τ) и деформации (γ) происходит следующим образом: $\pm \tau$ [Па] = $\pm F/A$, где F – сила сдвига, A – площадь поперечного сечения образца; и $\pm \gamma = \pm s/h = \pm \tan \varphi$, где s – расстояние отклонения, h – расстояние между пластинами (толщина образца), φ – угол отклонения.

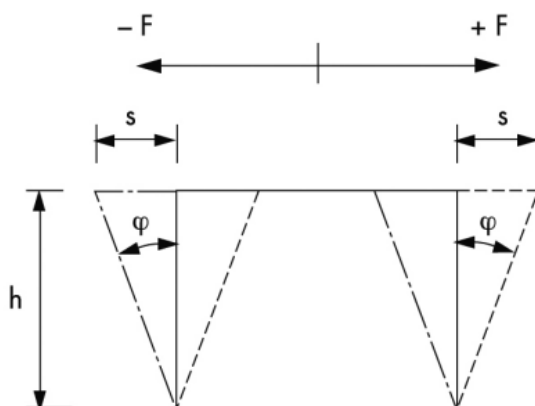


Рисунок 22. Осцилляционный тест: $\pm F$ – сила сдвига, $\pm s$ – расстояние отклонения, $\pm \varphi$ – угол отклонения в зазоре между пластинами h [140].

На практике выполнение этих условий сталкивается с рядом проблем, решение которых требует определенных допущений, а также программных и аппаратных решений. Поэтому для снижения статистической ошибки получаемых в ходе эксперимента значений необходимо дополнительно соблюдать некоторые условия: 1) толщина образца h должна быть много меньше диаметра верхней пластины ($h \ll D$); 2) в образце должны отсутствовать отдельные частицы (агрегаты), размер которых во много раз превышает размеры большинства окружающих частиц.

Как ранее отмечалось, напряжение, прикладываемое к вязкоупругому образцу, приводит к деформационным изменениям в его массе, что может быть описано общей формулой $\tau(t) = G^* \times \gamma(t)$. Здесь величины напряжения, τ , и деформации, γ изменяются по синусоидальному закону, а G^* – комплексный модуль. При рассмотрении вязкоупругих тел его можно описать следующим выражением: $G^* = G' + G''i$, где действительная часть, G' – модуль накопления, являющийся мерой упругого отклика материала на приложенные внешние нагрузки, а мнимая часть, G'' представлена модулем потерь, характеризующий вязкий отклик системы.

Деформация вязкоупругих тел представляет из себя комбинацию упругого и вязкого отклика. Это выражается, в частности, в присутствии угла фазового смещения (δ) между синусоидами, описывающими временные функции напряжение, $\tau(t)$ и деформацию, $\gamma(t)$ (рис. 23). С физической точки зрения это означает, что при приложении напряжения, образец не сразу начинает деформироваться, а через некоторое время. Причем при $\delta=0^\circ$ тело ведет себя как «идеально упругое», а при $\delta=90^\circ$ – как «идеально вязкое» [140, 141].

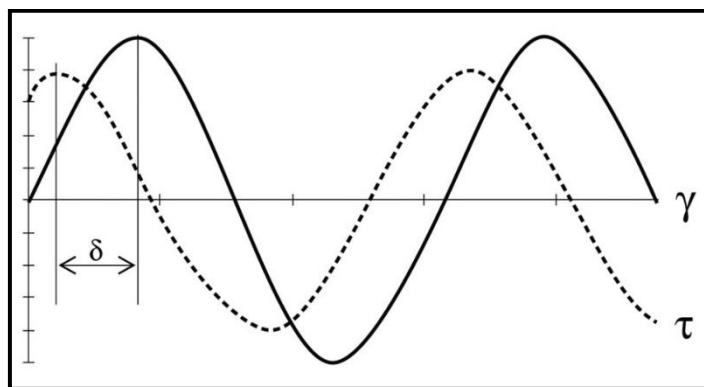


Рисунок 23. Приложение напряжения к вязкоупругим телам приводит к появлению угла фазового смещения δ между синусоидальными временными функциями ($\tau(t)$ и $\gamma(t)$).

В работе испытания проводились в режиме амплитудной развертки деформации, что подразумевает предварительную установку диапазона требуемых значений деформации, под которые прибор сам определяет нужное значение

напряжение, которые необходимо приложить к системе. В таком режиме временная зависимость напряжения будет выглядеть следующим образом: $\tau(t) = \tau_A * \sin(\omega t + \delta)$, а значения модулей рассчитываются на аппаратном уровне по формулам: $G' = \frac{\tau}{\gamma} * \cos \delta$ и $G'' = \frac{\tau}{\gamma} * \sin \delta$.

Таким образом, данный метод позволяет получать широкий спектр реологических параметров системы и широко используется для количественной характеристики устойчивости микроструктурного состояния вязкоупругих систем на основе дисперсных природных частиц, а также увлажненных почв к внешним механическим воздействиям [141-143].

Механические испытания проводили на модульных реометрах Physica MCR-301 и MCR-302 (Anton Paar, Австрия)³, измерительная ячейка – «плоскость–плоскость» (PP25/TG). Параметры измерений были выбраны на основании существующей практики применения данного метода [143], а также практического опыта, полученного в ходе первых реологических испытаний. Диаметр верхней вращающейся плоскости составил $D = 25$ мм, зазор между плоскостями – 3 мм, угловая частота $\omega = \pi \text{ с}^{-1}$ ($f = 0,5$ Гц или $\omega = 3,1$ рад/с), число точек измерения 32, 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 $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Продолжительность одного опыта составляла около 10-15 мин.

Объектом исследования служили насыщенные водой минеральные/почвенные пасты.

³ Автор выражает благодарность за помощь в проведении анализа и рекомендации по интерпретации результатов доценту, к.ф.-м.н. Молчанову В.С. МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов и доценту, к.б.н. Хайдаповой Д.Д. МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения, кафедра физики и мелиорации почв.

Образцы нативных субстратов (каолинит, монтмориллонит, кварцевый песок, чернозем и дерново-подзолистая почва) получали путем насыщения навески воздушно-сухого минерала/почвы, содержащей только гигроскопическую влагу, водой в объеме, достаточном для достижения максимума капиллярного насыщения. Содержание влаги в исследованных образцах поддерживалось постоянным и соответствовало параметру влажности капиллярного насыщения (таблица 2).

Для получения модифицированных минеральных (почвенных) субстратов, их воздушно-сухие навески насыщали растворами полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов. Расчет содержания полимерного модификатора в системе осуществлялся по следующей формуле:

$$\omega \text{ (масс. \%)} = \frac{m_{\text{ПЭ(ПЭК)}}}{m_{\text{сух.суб}}} * 100\%, \quad (7)$$

где $m_{\text{ПЭ(ПЭК)}}$ – масса полимера, вносимого в систему, $m_{\text{сух.суб.}}$ – масса абсолютно сухого минерала(почвы).

Вносимые растворы механически замешивали в субстрат для более равномерного распределения модификатора в системе. Для достижения равновесия и исключения возможного испарения готовые образцы выдерживали перед реологическими испытаниями в течение 24 часов в закрытой емкости. Схематично процесс подготовки образцов можно представить так, как показано на рисунке 24.

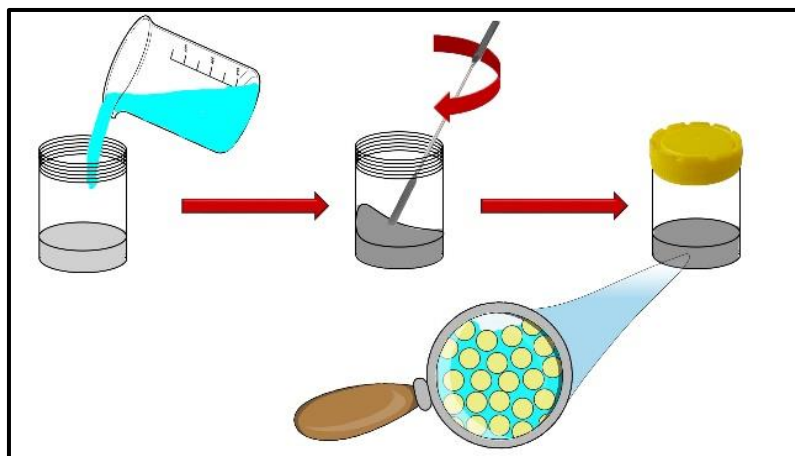


Рисунок 24. Схема подготовки образцов на реологические испытания.

Приготовленные образцы тестировали только один раз, чтобы свести к минимуму ошибки, связанные с испарением воды. Для достижения статистически значимых результатов испытывали по три образца для каждой системы.

Ранее подчеркивалось, что реологическое поведение вязкоупругих тел 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 модуля накопления $\lg G'$ и модуля потерь $\lg G''$ от деформации $\lg \gamma$ с использованием внедренного программного обеспечения RHEOPLUS/32 V3.60. На **рисунке 25** в качестве примера приведены соответствующие кривые для образца увлажненного каолинита, модифицированного ПДАДМАХ. Их вид типичен для всех изученных образцов.

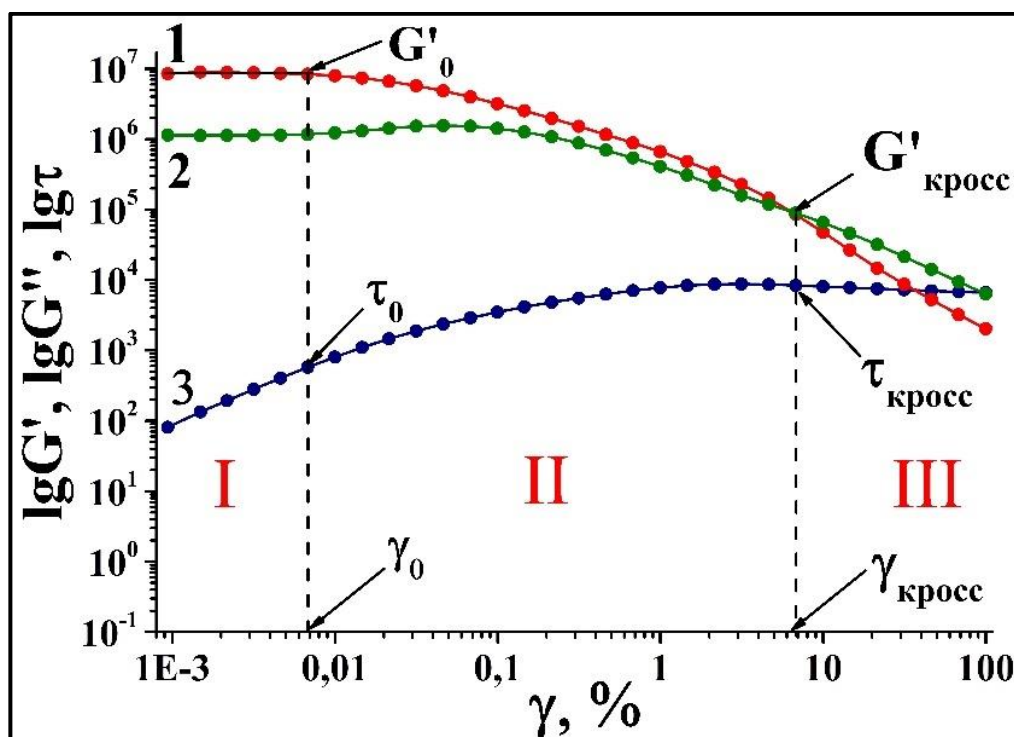


Рисунок 25. Реологические зависимости $\lg G' = f(\gamma)$ (кривая 1), $\lg G'' = f(\gamma)$ (кривая 2) и $\lg \tau = f(\gamma)$ (кривая 3), полученные в ходе реологических испытаний увлажненного каолинита, модифицированного ПДАДМАХ.

Все исследуемые образцы проявляли вязкоупругие свойства. Полученные результаты позволяют выделить на реологических кривых три характеристические области:

- При малых деформациях, $\gamma \leq \gamma_0$ (**Область I**, рис. 25), упругий отклик преобладает над вязким ($G' \gg G''$), а постоянство модуля накопления G' и модуля потерь G'' свидетельствует о том, что в материале под действием приложенной нагрузки не наблюдается структурных перестроек. Данная область соответствует диапазону линейной вязкоупругости (ДЛВ). Граница ДЛВ определяется по началу отклонения зависимости $G' = f(\gamma)$ от линейности и характеризуется соответствующей величиной деформации γ_0 .
- В **Области II** (рис. 25), лежащей в интервале деформаций наблюдается снижение G' и G'' , связанное с необратимым разрушением исходной микроструктурной сетки связей в минеральных и органоминеральных пастах. При этом система продолжает вести себя как вязкоупругое тело.
- В точке $\gamma = \gamma_{\text{кросс}}$ 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. 25). В литературе эту точку перехода из одного состояния в другое называют «точкой кроссовера» [40-41, 140-143].

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. 25), также (2) областью вязкого течения при деформациях $\gamma > \gamma_{\text{кросс}}$ (**Область III**, рис. 25). 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. 25), 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 [140].

Таким образом, конструкционные свойства увлажненных нативных и модифицированных паст полностью описывается четырьмя силовыми параметрами: G'_0 , $G'_{\text{кросс}}$, τ_0 и $\tau_{\text{кросс}}$.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Физико-химические основы получения дисперсионно устойчивых поликомплексов «гуматы калия – поликатион»⁴

Гуматы калия (ГумК) принадлежат к группе ионогенных биомакромолекул, которые состоят 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, проявляя свойства полианиона, и способны к взаимодействию с положительно заряженными соединениями.

В качестве катионных партнеров были использованы 1) синтетический полидиаллилдиметиламмоний хлорид, 2) природный хитозан - сополимер N-глюкозамина и N-ацетил-глюкозамина. ПДАДМАХ содержит кватернизованные 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 [150]. Хитозан, благодаря первичным аминогруппам в его составе, способен растворяться только в кислой среде при переходе -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

⁴ При подготовке данного раздела диссертации были использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [149] Панова И.Г., Хайдапова Д.Д., Ильясов Л.О., Киушов А.А., Умарова А.Б., Сыбачин А.В., Ярославов А.А. Полиэлектродитные комплексы гуматов калия и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) для закрепления песчаного грунта // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2019. – Т. 61, №6. – С. 411-416. [150] Якименко О.С., Грузденко Д.А., Степанов А.А., Бутылкина М.А., Киушов А.А., Панова И.Г. Полиэлектродиты для конструирования искусственных почв // Высокомолекулярные Соединения. Серия С. – 2021. – Т.63, №2. – С. 245-252.

составе использованных макромолекул. Степень деацетилирования хитозана, определенная потенциометрическим титрованием, составила $DD = 80,5\%$.

Для исследований готовили серии смешанных растворов гуматов и соответствующего поликатиона с одинаковой $0,01$ масс.% концентрацией ГумК и разными мольными концентрациями аминогрупп ПДАДМАХ, $[-N^+]$, увеличивающимися от $0,04 \cdot 10^{-4}$ М до $6,1 \cdot 10^{-4}$ М (*серия 1*) или хитозана, $[-NH_3^+]$, увеличивающимися от $0,44 \cdot 10^{-4}$ М до $4,8 \cdot 10^{-4}$ М (*серия 2*).

Гуматы как в нейтральной, так и в слабокислой среде формировали ассоциаты с гидродинамическим диаметром 130 ± 8 нм. Частицы характеризовались высоким отрицательным значением электрофоретической подвижности (ЭФП), параметра, непосредственно связанного с их зарядом, равным $-3,8$ (мкм/с)/(В/см) при рН 6,5, снижающемся до $-2,1$ (мкм/с)/(В/см) при рН 5,3. Последовательное увеличение содержания поликатионов в сериях приводило сначала к частичной, затем полной нейтрализации заряда ГумК, после чего частицы в системах приобретали положительный заряд (рис. 26А, Б). Такой S-образный профиль кривых зависимостей “ЭФП_{ПОЛИАНИОН} от [ПОЛИКАТИОН]”, типичный для пар на основе синтетических полиэлектролитов и полимер-коллоидных комплексов, указывал на электростатическое взаимодействие поликатионов с ГумК. Нейтрализация обоих компонентов (ЭФП = 0) была достигнута при соотношениях $2,5 \cdot 10^{-4}$ М ПДАДМАХ/ $0,01$ масс.% ГумК [149] и $2,25 \cdot 10^{-4}$ М хитозан/ $0,01$ масс.% ГумК. То есть в смесях такого состава происходило образование стехиометрических поликомплексов “ГумК-ПДАДМАХ” и “ГумК-хитозан” (сПЭК). Составы смесей, отвечающие формированию сПЭК, не зависели от порядка смешивания полиэлектролитов. Методом обратного потенциометрического титрования было показано, что в $0,01\%$ растворе ГумК в диссоциированной форме находится $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль или $2,24 \cdot 10^{-4}$ моль карбоксильных групп при рН=6,5 или рН=5,3, соответственно. Следовательно, образование стехиометрических ПЭК происходит при взаимной компенсации зарядов ГумК и поликатионов в системах эквимольного состава, в которых

$[-N^+] = [-COO^-]$. Массовые соотношения компонентов при этом составили: ГумК / ПДАДМАХ = 3,6 и ГумК / хитозана = 1,62. Таким образом, образование поликомплексов подчиняется закономерностям формирования ПЭК разноименно-заряженными полиэлектролитами и обусловлено формированием кооперативной системы солевых связей между отрицательно-заряженными карбоксильными группами ГумК и положительно-заряженными аминогруппами поликатионов.

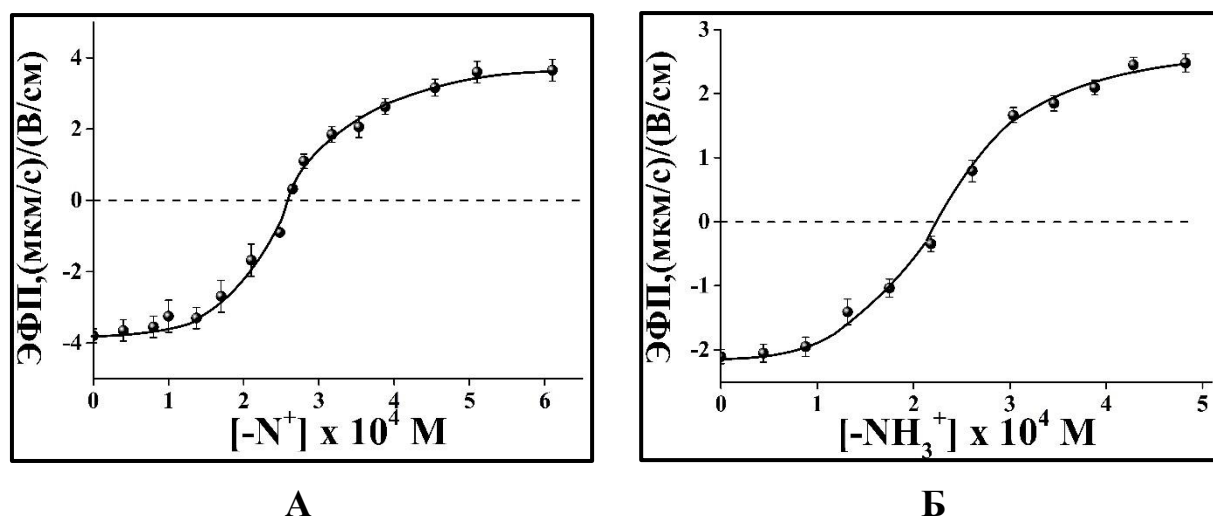


Рисунок 26. Зависимость ЭФП частиц в 0,01% растворе ГумК от концентрации добавленного ПДАДМАХ при pH=6,5 (А); от концентрации добавленного хитозана при pH=5,3 (Б).

Фазовое состояние смесей при различных мольных соотношениях анионных групп гуматов и катионных групп ПДАДМАХ или хитозана, а также области существования стабильных дисперсий ПЭК (водорастворимых комплексов) изучали турбидиметрическим методом. На рисунках 27, 28 представлены кривые, отражающие зависимость относительной оптической плотности (мутности) при длине волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ свежеприготовленных смесей от их состава, выраженного в виде соотношения функциональных групп макромолекул, способных к взаимодействию при pH=6,5 для ПДАДМАХ: $Q = [-N^+]/[COO^-]$ (рис. 27), или при pH=5,3 для хитозана: $Z = [-NH_3^+]/[COO^-]$ (рис. 28). В таких координатах составы $Q(Z) = 1$ соответствуют стехиометрии зарядов компонентов в системе. Анионные составы (–) с $Q(Z) < 1$ – избыточному содержанию карбоксильных групп гуматов,

катионные составы (+) с $Q(Z) > 1$ – избыточному содержанию аминогрупп поликатиона.

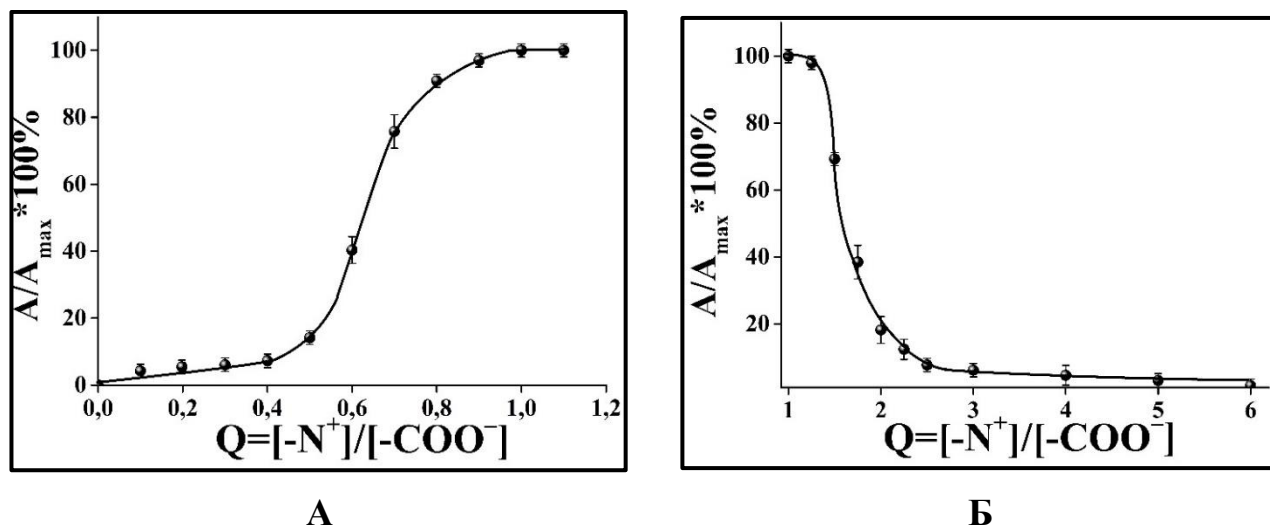


Рисунок 27. Зависимости относительной оптической плотности (мутности) $A/A_{\max} \times 100\%$ при $\lambda = 500$ нм смесей ГумК/ПДАДМАХ⁵ от их состава в условиях избытка ГумК (А), ПДАДМАХ (Б). Использованы 0,01% растворы ПДАДМАХ и гуматов в фосфатном буфере, $2 \cdot 10^{-3}$ М, pH=6,5.

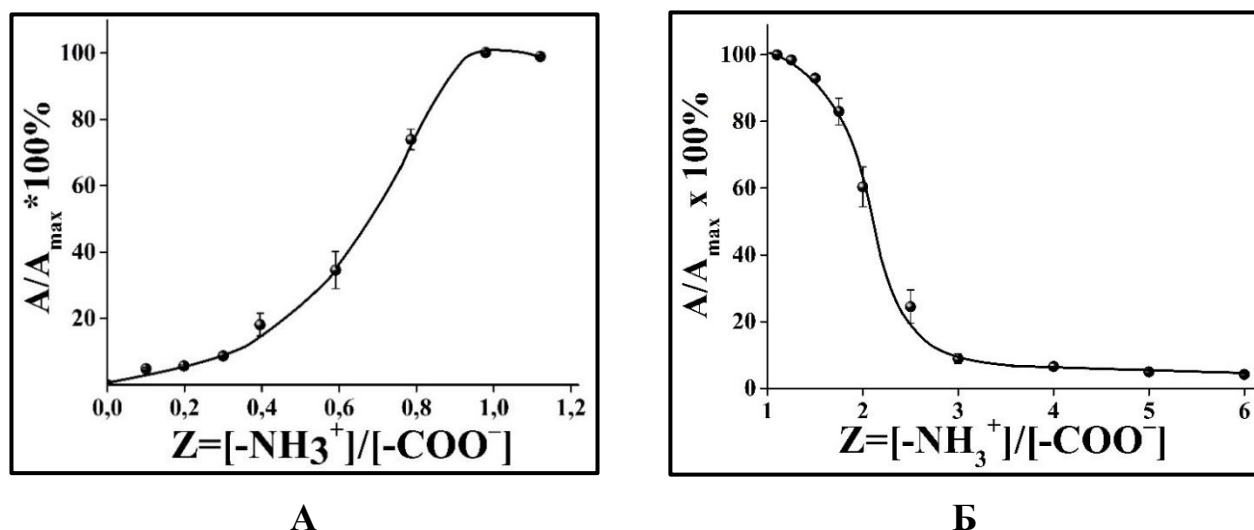


Рисунок 28. Зависимости относительной оптической плотности (мутности) $A/A_{\max} \times 100\%$ при $\lambda = 500$ нм смесей ГумК/хитозан² в условиях избытка ГумК (А), хитозана (Б). Использованы 0,01% растворы хитозана и гуматов в ацетатно-фосфатном буфере с pH 5,3.

⁵ Оптическая плотность измерялась относительно оптической плотности растворов ГумК с такой же концентрацией биополимера в соответствующем растворителе.

Видно, что при больших мольных избытках одного из компонентов мутность смесей не превышает 10% от максимальной, что свидетельствует об образовании водорастворимых комплексов. Системы остаются оптически прозрачными вплоть до определенных составов: $Q \leq 0,4$ и $Q \geq 2,5$ для ПДАДМАХ [149]; $Z \leq 0,3$ и $Z \geq 3$ для хитозана. Повышение Q от 0,4 или Z от 0,3 до 1 (рис. 27А, 28А) и снижение Q от 2,5 или Z от 3 до 1 (рис. 27Б, 28Б) сопровождается ростом оптической плотности (мутности) из-за формирования и накопления крупных ассоциатов и водонерастворимых ПЭК. Максимум оптической плотности, т.е. максимальная агрегация в системах, наблюдается при взаимной нейтрализации полиэлектролитов в парах ($Q = 1$), когда отрицательные заряды ГумК полностью нейтрализованы положительными зарядами поликатионов (при ЭФП = 0, рис. 26). Через 15 мин в системах с $Q = 0,6-1,75$ на основе пары “ГумК/ПДАДМАХ” и с $Z = 0,4-2,5$ на основе пары “ГумК/хитозан” происходило фазовое разделение и образование осадка, что сопровождалось снижением мутности, тогда как остальные системы оставались визуальными гомогенными (снижения мутности не наблюдалось).

Таким образом, дисперсионно устойчивые нестехиометрические поликомплексы (нПЭК) образуются в смесях в области составов $0,5 \geq Q = [-N^+]/[-COO^-] \geq 2$ для ПДАДМАХ и $0,3 \geq Z = [-NH_3^+]/[-COO^-] \geq 3$ для хитозана.

Их стабильность определяется высоким отрицательным или положительным зарядом, создаваемым значительным избытком гидрофильных сегментов макромолекул, не участвующих в межмолекулярном связывании. Традиционно, полиэлектролит, взятый в избытке, называется лиофилизующим, а ПЭ, взятый в недостатке, называется блокирующим. Согласно данным динамического светорассеяния гидродинамический диаметр частиц нПЭК увеличивается по мере нейтрализации лиофилизующего полиэлектролита блокирующим вплоть до 850 нм по сравнению с исходными ГумК (130 нм), ПДАДМАХ (190 нм) и хитозаном (300 нм). С течением времени размер частиц в таких системах остается в нанометровой области и практически не меняется, что свидетельствует о долгосрочной устойчивости водорастворимых нПЭК.

В дальнейшей работе были использованы 6 нестехиометрических композиций ГумК/ПДАДМАХ (обозначение – ИПК 1-6) и 4 композиции ГумК/хитозан (обозначение – ИПК 7-10) с избытком или анионных гуматов, или с избытком поликатиона, состав которых и электрофоретическая подвижность частиц в смесях приведены в таблицах 3, 4. 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. В результате электростатического связывания с противоположно заряженным ПЭ по мере увеличения доли взаимо-нейтрализованных сегментов происходит незначительное снижение заряда комплексных частиц (таблицы 3, 4). При этом все нПЭК-рецептуры были визуально гомогенны и сохраняли устойчивость к фазовому разделению как минимум в течение недели.

Таблица 3 – Характеристика состава смеси и заряда частиц в нестехиометрических композициях на основе пары “ГумК/ПДАДМАХ”.

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 4 – Характеристика состава смеси и заряда частиц в нестехиометрических композициях на основе пары “ГумК/хитозан”.

Поликомплекс (ПЭК)		Массовое соотношение хитозан / ГумК в нПЭК, %	$Z =$ [$-\text{NH}_3^+$]/[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	10,0	2,34

3.2. Взаимодействие полиэлектролитов и нПЭК с глинистыми минералами: каолинитом и монтмориллонитом

3.2.1 Адсорбция ПЭ и нПЭК на частицах глинистого минерала, каолинита⁶

Частицы глинистых минералов обладают хорошо развитой поверхностью и приобретают в водной среде рН–зависимые поверхностные заряды за счет диссоциации (или протонирования) гидроксикальциевых 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.

⁶ При подготовке данного раздела диссертационной работы была использована следующая публикация автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [22] Panova I.G., Kiushov A.A., Khaydarova 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.

Адсорбционные характеристики каолинита по отношению к положительно заряженным полиэлектролитам (ПДАДМАХ, хитозану и ИПК 4 (+)) и отрицательно заряженным ГумК и поликомплексной рецептуре ИПК 3 (–) изучали методами лазерного микроэлектрофореза (ЛМ) и УФ-спектрофотометрии, соответственно. 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 [22].

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-спектрофотометрии 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 (пример на рис. 19).

Анализ полученных данных показал, что для индивидуальных поликатионов и катионных нПЭК происходило необратимое (количественное) связывание сорбата с адсорбентом [22]. 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 это было представлено в виде зависимости ЭФП надосадочного раствора от исходно концентрации ПЭ в суспензии (рис. 29А), а для пары «каолинит-ИПК 4 (+)» в виде зависимости концентрации несвязанного сорбата в надосадочном растворе от его исходной концентрации (рис. 29Б).

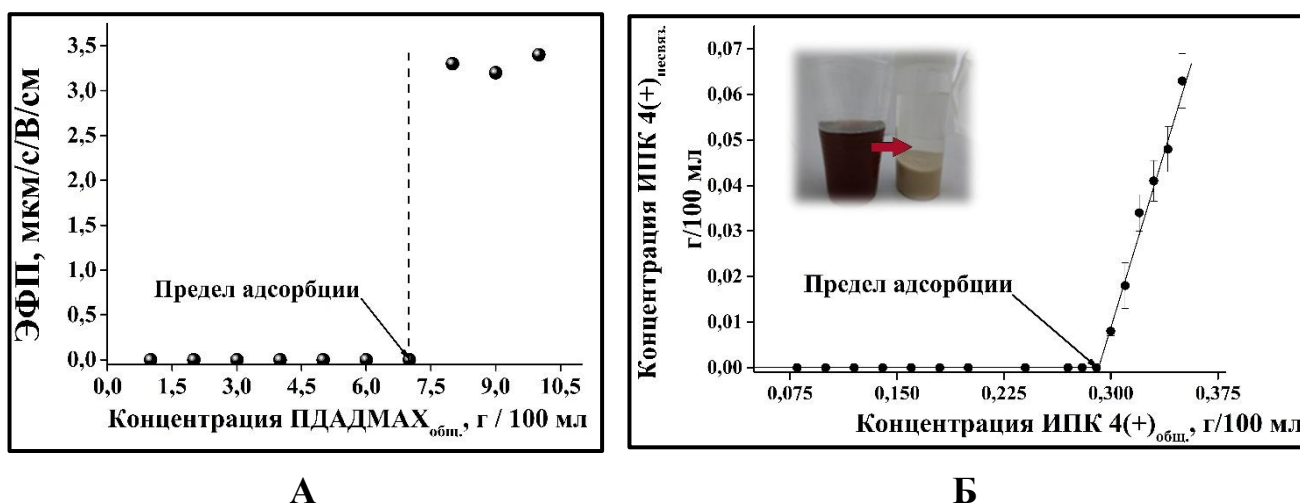


Рисунок 29. Зависимость ЭФП частиц в надосадочном растворе от общей концентрации ПДАДМАХ в суспензии «ПДАДМАХ-каолинит» (А), зависимость концентрации ИПК 4 (+) в надосадочном растворе от его концентрации в исходной суспензии «ИПК 4 (+)-каолинит» и фотография исходного раствора ИПК 4 (+) и глинистой суспензии после его добавления (Б)

Полученные зависимости позволили оценить удельную сорбционную емкость Γ^* , каолинита по отношению к положительно заряженным полимерным модификаторам (таблица 5).

Таблица 5 – 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 в суспензии каолинита растворов анионных гуматов или поликомплекса ИПК 3 (–) в композициях устанавливалось адсорбционное равновесие. Для оценки адсорбционной емкости в этом случае были построены зависимости концентрации связанного сорбата от исходной концентрации полиэлектролита (рис. 30).

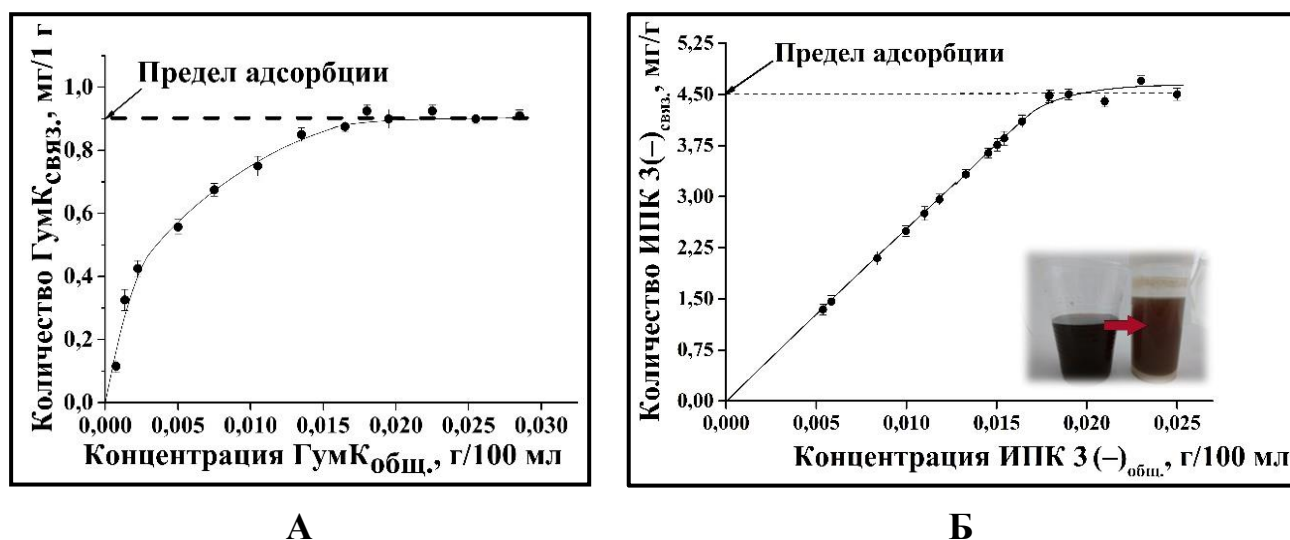


Рисунок 30. Зависимости количества адсорбированного полианиона от его концентрации в исходной суспензии “полианион-каолинит”: (А) – ГумК, (Б) – ИПК 3 (–), а также фотография исходного раствора ИПК 3 (–) и глинистой суспензии после его добавления.

Наблюдаемое равновесное связывание позволило определить сорбционную емкость каолинита по отношению к анионным полимерам и представить 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 может достаточно хорошо описывать адсорбционное равновесие в гетерогенных и смешанных системах, содержащих энергетически неоднородные, многослойные или пористые поверхности с неограниченным числом адсорбционных центров. Данные модели описываются следующими уравнениями – (8) Ленгмюра, где Γ_m^* – удельная адсорбция в предельно заполненном монослое, A – константа адсорбционного равновесия, C – равновесная концентрация сорбируемого вещества, и (9) 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 $q \rightarrow 1$).

$$\Gamma^* = \Gamma_m^* \times \frac{AC}{1+AC} \quad (8)$$

$$\Gamma^* = K_F \times C^q \quad (9)$$

Для определения параметров представленных уравнений их линейризуют (формулы (10) и (11)) и строят изотермы адсорбции: для модели Ленгмюра $1/\Gamma^* = f(1/C)$, а для модели Фрейндлиха $\ln \Gamma^* = f(\ln C)$. Изотермы адсорбции Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б) для пары «каолинит–ГумК» (прямая 1) и пары «каолинит–ИПК 3» (прямая 2) представлены на рисунке 31.

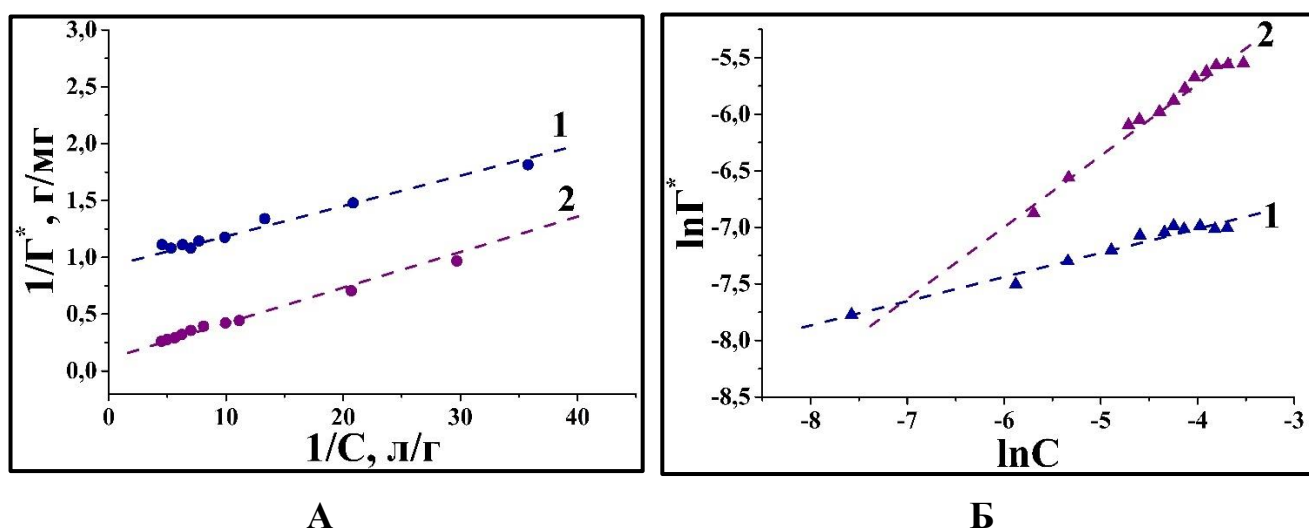


Рисунок 31. Изотермы адсорбции по Ленгмюру (А) и Фрейндлиху (Б) для систем: «каолинит–ГумК» (прямая 1) и «каолинит–ИПК 3 (–)» (прямая 2).

Параметры адсорбционных моделей определяют по коэффициентам полученных линейных уравнений.

$$\frac{1}{\Gamma^*} = \frac{1}{\Gamma_m^*} + \frac{1}{A\Gamma_m^*} \cdot \frac{1}{C} \quad (10)$$

$$\ln \Gamma^* = \ln K_F + q \ln C \quad (11)$$

Значения параметров соответствующих уравнений для изученных систем приведены в таблице 6. Относительные погрешности величин не превышают 10%, то есть обе модели достаточно хорошо описывают адсорбцию полимеров на частицах глины. Из приведенных данных следует, что адсорбционная емкость каолинита (параметры Γ^* , Γ_m^* , K_F), значения констант адсорбционного равновесия

(параметр A) и однородность адсорбционных центров (параметр q) растут при переходе от ГумК к анионному ИПК 3 (–).

Таблица 6 – 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	$K_F \cdot 10^{-3}$	q
Каолинит	ГумК	$0,92 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,04$	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, анионные гуматы калия.
- 2) Сродство к каолиниту повышается при переходе от индивидуальных 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 глинистым минералов

Для оценки влияния полимерных модификаторов на кристаллическую структуру глинистых минералов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) как нативных, так и модифицированных ПЭ каолинита и монтмориллонита. В качестве модификаторов были использованы индивидуальные ГумК и ПДАДМАХ, а также катионный ИПК 4 (+) на их основе с двухкратным избытком поликатиона ($Q = 2$).

Дифрактограммы для образцов на основе каолинита и монтмориллонита представлены на рисунке 32, А и Б, соответственно.

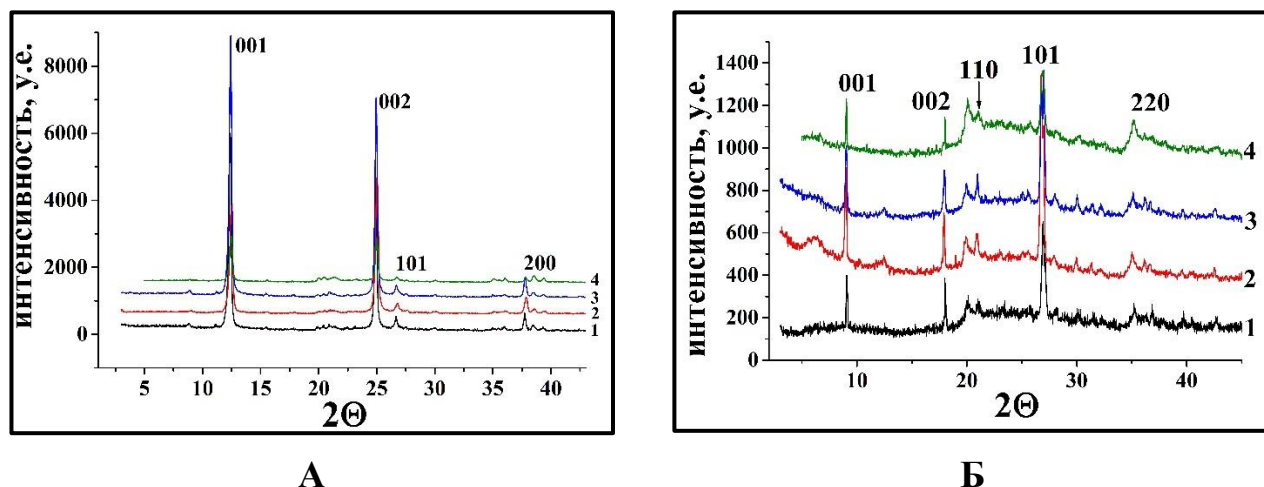


Рисунок 32. Дифрактограммы образцов нативных и модифицированных полимерами глинистых минералов: каолинита (А) и монтмориллонита (Б). Нативный минерал – (1), модифицированный ПДАДМАХ (2), ГумК (3), ИПК 4 (+) (4).

Характеристические пики для каолинита и монтмориллонита наблюдались при 2Θ : 12,4; 24,9; 26,7; 37,7 (рис. 32А) и 9,0; 17,9; 26,7; 45,7 (Рис. 32Б), соответственно. По первому порядку отражения был проведен расчет межплоскостных расстояний для исследуемых минералов, которые составили $d = 7,1 \text{ \AA}$ для каолинита и $d = 9,8 \text{ \AA}$ для монтмориллонита.

Отсутствие смещения пиков на дифрактограммах для образцов глин, модифицированных полимерами (рис. 32 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 паст⁷

Вязкоупругое поведение увлажненных минеральных и почвенных субстратов исследовали с помощью метода динамической амплитудной развертки в осциллярном режиме деформации. Описанию теоретической и практической реализации данного подхода посвящен п. 2.3.7 Главы 2.

Массив полученных данных включал результаты реологического исследования более 50 образцов (таблица А.1, Приложение А) как нативных субстратов (каолинит, монтмориллонит, кварцевый песок, чернозем, дерново-подзолистая почва), так и субстратов, модифицированных индивидуальными ПЭ (ПДАДМАХ, хитозан, ГумК, ГИПАН) и катионными и анионными нПЭК (ИПК 1-10, см. таблицы 3,4).

Каждая исследованная система характеризовалась своим уникальным набором механических параметров, которые варьировались в диапазоне нескольких порядков. Наглядно, это можно представить в виде горизонтальных гистограмм (рис. 33), где каждая гистограмма соответствует тому или иному виду минерала/почвы, красная вертикальная линия характеризует значение механического параметра контрольного образца, а ширина гистограммы соответствует диапазону, в который попадают значения параметра, измеренные для образцов, подвергшихся модификации.

⁷ При подготовке данного раздела научно-квалификационной работы была использована следующая публикация автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [22] 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. [151] 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. [152] 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.

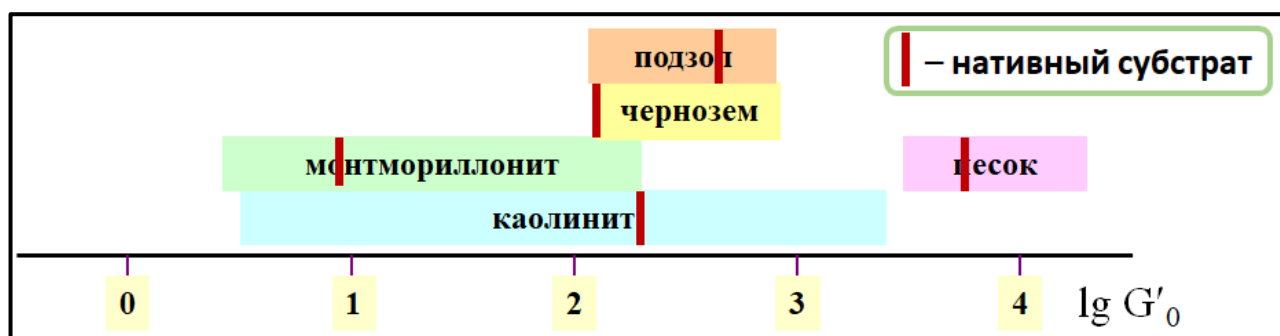


Рисунок 33. Диапазон полученных в ходе реологических испытаний значений начального модуля накопления $\lg G'_0$ для исследованных в работе минеральных и почвенных субстратов.

Таким образом, первичный анализ полученных данных показал, что модификация минеральных и почвенных субстратов незначительными (не более 0,5 масс.%) добавками ПЭ и нПЭК позволяет варьировать силовые характеристики (G'_0 и $G'_{\text{кресс}}$) данных систем в пределах 1 – 2 порядков величины, понижая или повышая их в соответствии с требованиями к их механическим характеристикам. Так, для каолинита интервал полученных величин $\lg G'_0$ лежит в пределах от 0,7 до 3,3; для монтмориллонита – от 0,4 до 2,2 [22, 151-152].

Дальнейший анализ позволил выявить взаимосвязь между типом, природой и составом модификатора, и направлением, и степенью изменения соответствующих механических параметров.

При этом необходимо подчеркнуть, что разница в ширине представленных на рисунке 33 гистограмм является следствием различного объема накопленных данных по той или иной системе. Принимая во внимание комплексность и сложность таких систем, как почвы, в первую очередь, была проанализирована эффективность влияния полимерных модификаторов на механические характеристики модельной системы на основе природного дисперсного глинистого минерала – каолинита [22, 152].

3.3.1 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, конструкторских и т.д. Этим обусловлен его выбор в качестве базовой модели для детального исследования возможностей структурно-механической модификации природных дисперсных субстратов полимерными реагентами.

В соответствии с методикой, описанной в п. 2.3.7. Глава 2, была подготовлена серия образцов нативного и модифицированного полимерами увлажненного каолинита. 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.% [152].

Результаты реологических экспериментов были представлены в виде зависимостей механического параметра от содержания полимерного модификатора в системе.

Пример таких зависимостей для модуля накопления G'_0 , являющегося прочностной характеристикой исходной структуры пасты каолинита, и модуля накопления в точке кроссовера $G'_{\text{кросс}}$ представлены на рисунке 34. Для величин прикладываемой нагрузки τ_0 и $\tau_{\text{кросс}}$ профиль зависимостей был аналогичным.

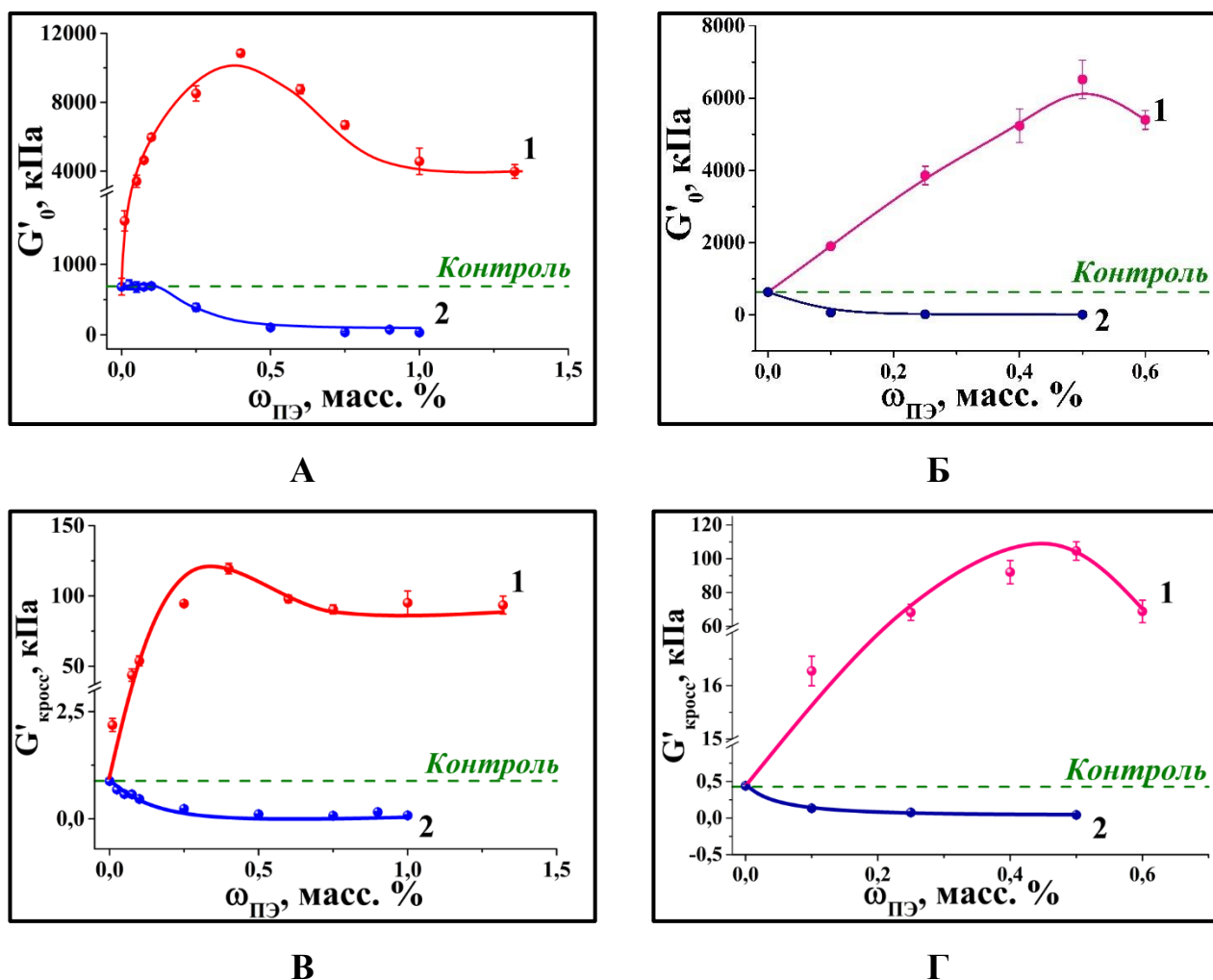


Рисунок 34. Зависимости модуля накопления G'_0 от массового содержания ($\omega_{ПЭ}$) индивидуального полиэлектролита в увлажненном каолините, **кривая 1** – поликатион (А, В – ПДАДМАХ; Б, Г – хитозан), **кривая 2** – анионные гуматы калия (ГумК) (на всех рисунках).

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. 34). Наблюдаемый эффект объясняется тем, что в результате электростатического взаимодействия положительно заряженных функциональных групп протяженных макромолекул поликатионов с анионными сайтами глинистых частиц в системе образуется единая кооперативная сетка связей, где поликатион выступает в роли связующего «мостика» между частицами минерала (рис. 34, **Схема 1**). Снижение силовых

характеристик при росте содержания поликатиона выше 0,5 масс.% связано с проявлением эффекта электростатического отталкивания избыточных некомпенсированных положительных зарядов на макромолекулах полимера.

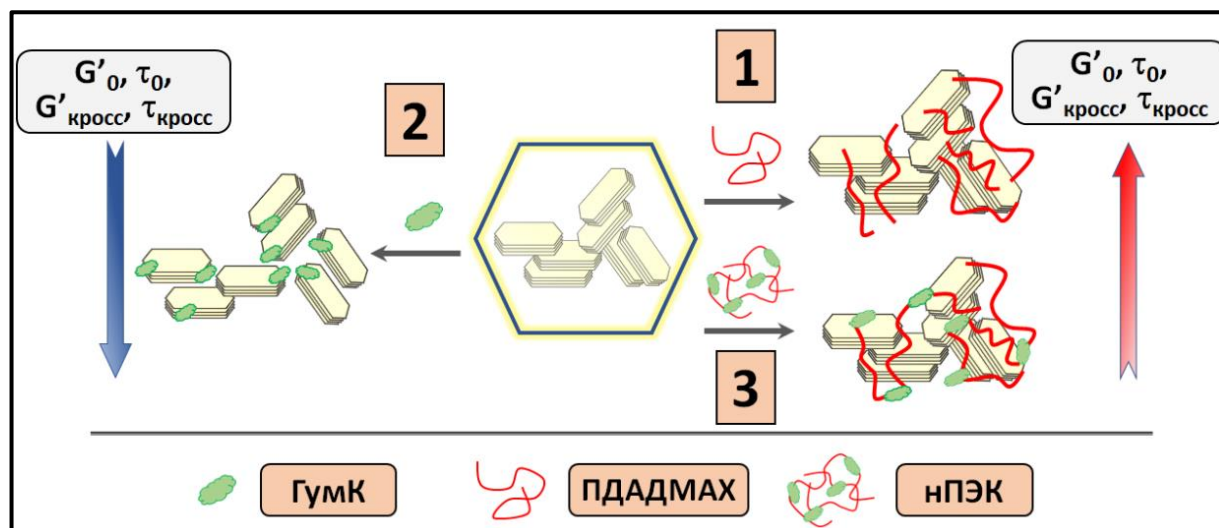


Рисунок 35. Схематическое изображение возможных механизмов взаимодействия ПДАДМАХ (1), ГумК (2) и нПЭК (3) с частицами каолинита.

Введение в каолинит анионных гуматов (**кривые 2** на рис. 34) 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. 35, 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 7) и нПЭК (образцы 5-14, ИПК 1-10, таблица 7), 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. 35, 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 образованием нано- 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–гуматы» с повышенным сопротивлением внешнему силовому воздействию.

Таблица 7 – Силовые механические параметры нативного и модифицированного каолинита. Составы нПЭК (ИПК) приведены в таблицах 3, 4.

№	Образец	Реологический параметр, кПа			
		G'_0	$G'_{кр}$	τ_0	$\tau_{кр}$
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	5,4
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	2,0	0,063	0,45
12	Каолинит + ИПК 8 (–)	1134	2,3	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 34 и в таблице 7, были обработаны следующим образом [152]. На концентрационных зависимостях $\lg G'_0$ абсцисса представляет собой содержание ПДАДМАХ или хитозана в каолините (рис. 36А, Б, соответственно). При этом поликатион вводили в каолинит двумя путями: либо обработкой глины раствором индивидуального поликатиона определенной концентрации (**кривые 1**, рис. 36), либо обработкой раствором нПЭК определенного состава (**кривые 2**, рис. 36). В этом случае, одинаковые количества поликатиона могут присутствовать в каолините либо в виде индивидуального вещества (**кривые 1**, рис. 36), либо в составе нПЭК (**кривые 2**, рис. 36). Для других силовых параметров ($G'_{\text{кросс}}$, τ_0 и $\tau_{\text{кросс}}$) наблюдался схожий профиль зависимостей.

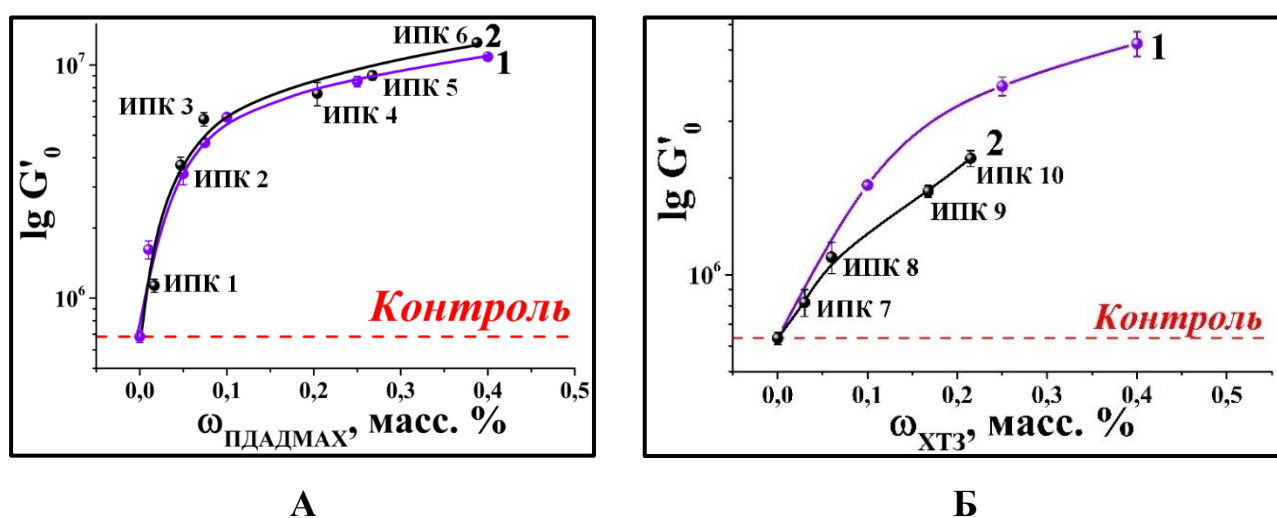


Рисунок 36. Зависимости $\lg G'_0$ от содержания поликатиона в системе (А – ПДАДМАХ, Б – хитозан), $\omega_{\text{ПК}}$: **кривая 1** – для индивидуального поликатиона, **кривая 2** – для поликатиона, вносимого в составе нПЭК.

При использовании ПДАДМАХ в качестве поликатиона, совпадение кривых 1 и 2 (рис. 36А) 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. 36А) или в составе нПЭК (**кривая 2**, Рис. 36А). 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. 36Б) на 40 – 50 % выше по сравнению с таковой в составе поликомплекса (**кривая 2**, Рис. 36Б).

Наблюдаемые различия в реологическом поведении каолинита, обработанного модификаторами на основе ПДАДМАХ и хитозана (рис. 36А, 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 $pH=5,3$ 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) [152].

3.4. Унифицированный анализ реологического поведения дисперсных минеральных и почвенных паст⁸

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 (таблица А.1. Приложение А)⁹.

3.4.1 Механические активированный переход от линейной вязкоупругости к вязкому течению

Общие закономерности реологического поведения нативных и модифицированных увлажненных минеральных и почвенных паст (п. 2.3.7. Глава 2, рис. 25) сводятся к наличию механически активированного перехода (МАП) от области линейной вязкоупругости к вязкому течению. Данный переход реализуется при деформациях $\gamma_0 < \gamma < \gamma_{\text{кросс}}$ и сопровождается снижением величин модуля накопления от G'_0 до $G'_{\text{кросс}}$ (рис. 37). При этом точку течения с координатами

⁸ При подготовке данного раздела научно-квалификационной работы была использована следующая публикация автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [151] Arzhakov M.S., Panova I.G., Kiushov A.A., Khaydarova 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.

⁹ Автор выражает благодарность за помощь и рекомендации в интерпретации результатов реологических экспериментов профессору, д.х.н. Аржакову М.С. и чл.-корр. РАН, профессору, д.х.н. Ярославову А.А. МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений.

$(G'_{\text{кресс}}, \gamma_{\text{кресс}})$ рассматривают как прочностной параметр пасты. Размер области МАП записывается как $(G'_0 - G'_{\text{кресс}}) \times (\gamma_{\text{кресс}} - \gamma_0)$.

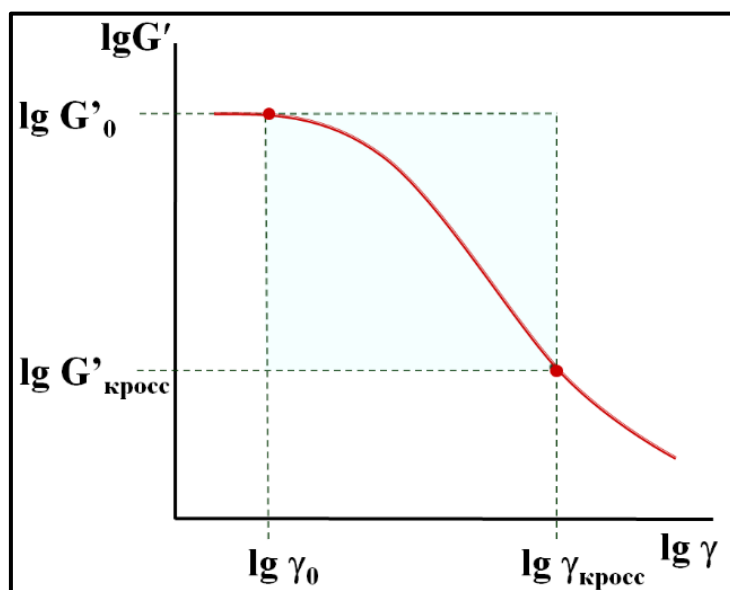


Рисунок 37. Схематичное изображение области МАП.

Таким образом, эксплуатационный интервал деформаций минеральных и почвенных паст ограничен величиной $\gamma_{\text{кресс}}$. Механическое поведение материала в этой области полностью описывается четырьмя характеристиками: G'_0 , $G'_{\text{кресс}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{кресс}}$. Отметим, что для изученных систем величины G'_0 , $G'_{\text{кресс}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{кресс}}$ различаются на 2 – 3 порядка величины (рис. 33), а размеры областей МАП – в несколько раз (рис. 38).

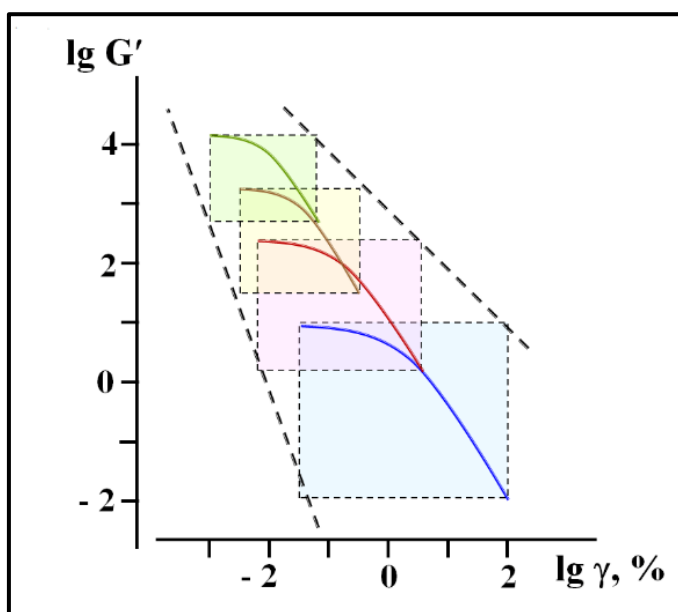


Рисунок 38. Графическое отображение области МАП для экспериментальных кривых.

Для оценки эксплуатационных характеристик дисперсных материалов в механике часто применяется корреляционный анализ физико-механических параметров. Такие исследования направлены на поиск устойчивых и надежных корреляций между отдельными структурно-механическими свойствами системы: «свойство–свойство», «структура–свойства» или «структура–состав–свойство».

Анализ реологических кривых изученных образцов выявил линейную корреляцию механических параметров G'_0 , $G'_{\text{кросс}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{кросс}}$. На рисунке 39 представлены соответствующие корреляционные зависимости начального модуля накопления от трех других механических параметров ($\lg G'_0 = f(\lg G'_{\text{кросс}})$, $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_0)$ и $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_{\text{кросс}})$) [151].

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 параметров ($G'_{\text{кросс}}$ и $\gamma_{\text{кросс}}$), диктуются исходным состоянием системы.

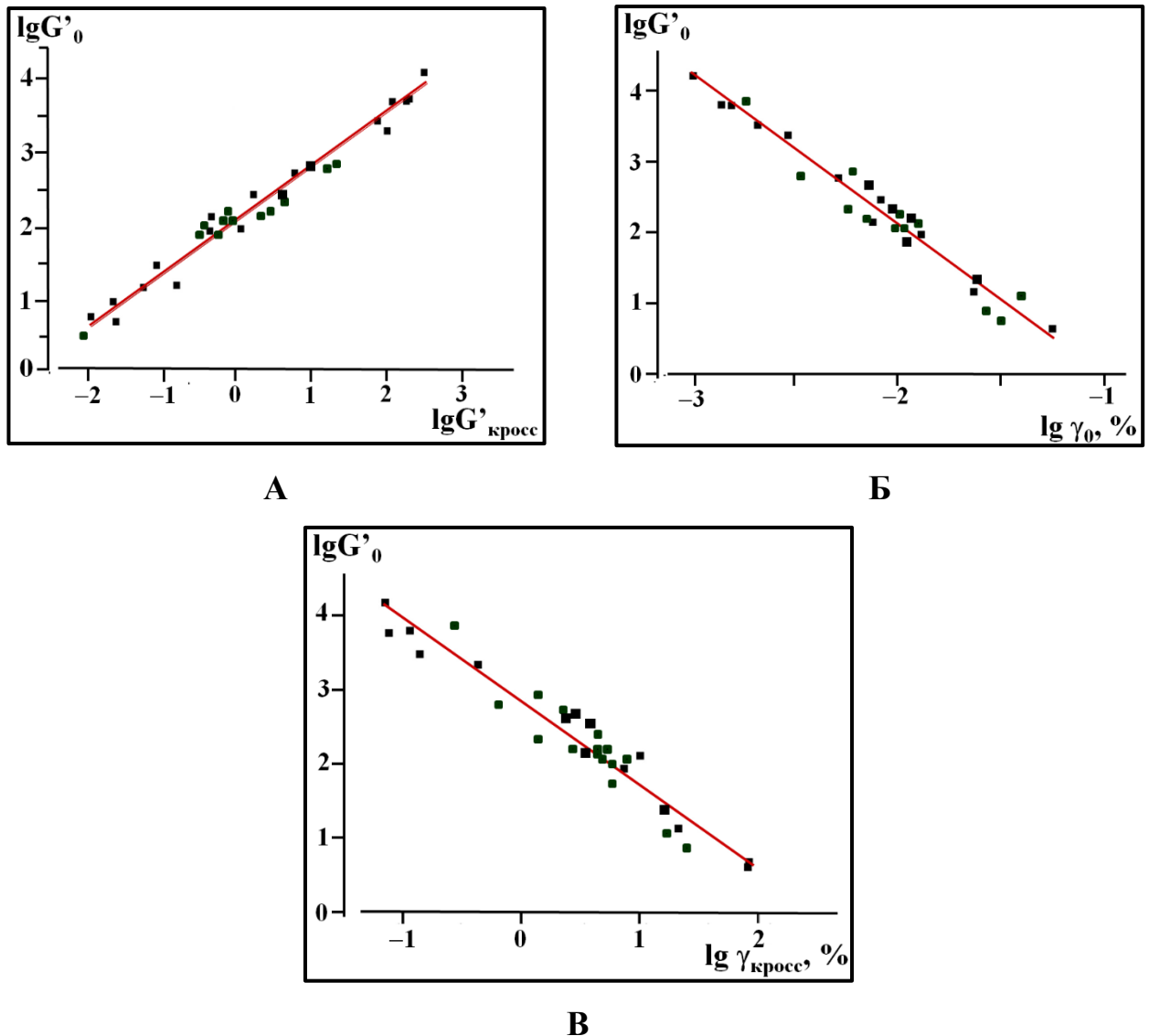


Рисунок 39. Корреляционные зависимости механических параметров: $G'_0 = f(G'_{\text{кросс}})$ (А), $G'_0 = f(\gamma_0)$ (Б) и $G'_0 = f(\gamma_{\text{кросс}})$ (В).

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. 40) рассчитывали отклонение текущей величины ординаты и абсциссы от координат точки $A (\lg G'_0, \lg \gamma_0)$, ограничивающей область линейной вязкоупругости – $(\lg G' - \lg G'_0)$ и $(\lg \gamma - \lg \gamma_0)$. Данные разности нормировали на высоту $(\lg G'_0 - \lg G'_{кр})$ и ширину $(\lg \gamma_{кр} - \lg \gamma_0)$ прямоугольника соответственно.

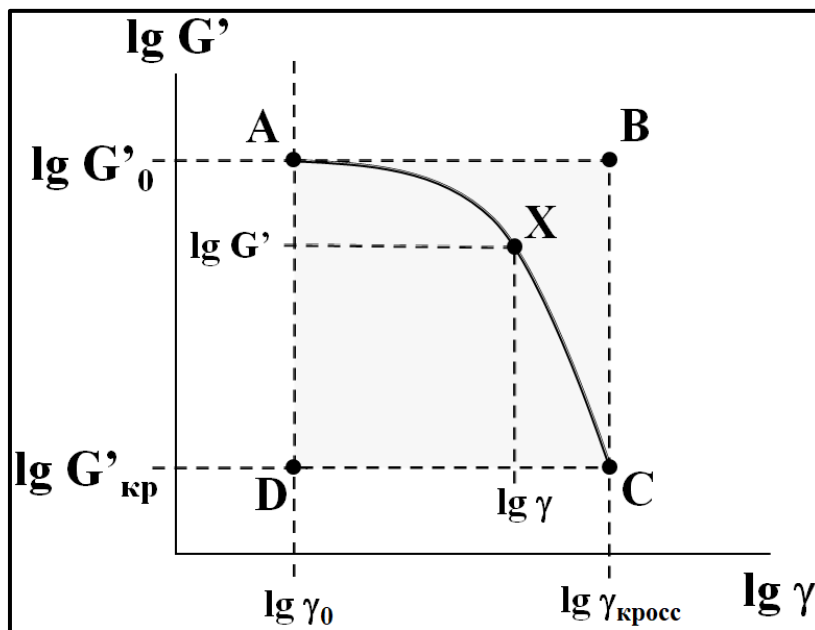


Рисунок 40. Схематичное изображение области МАП. Пояснение в тексте.

Реологические кривые, пересчитанные в координатах $\frac{\lg G' - \lg G'_0}{\lg G'_0 - \lg G'_{кр}} = f\left(\frac{\lg \gamma - \lg \gamma_0}{\lg \gamma_{кр} - \lg \gamma_0}\right)$ (рис. 41, **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. 41, **красная кривая**). Необходимо подчеркнуть, что предложенная унификация основана только на анализе экспериментальных данных без привлечения теоретических моделей.

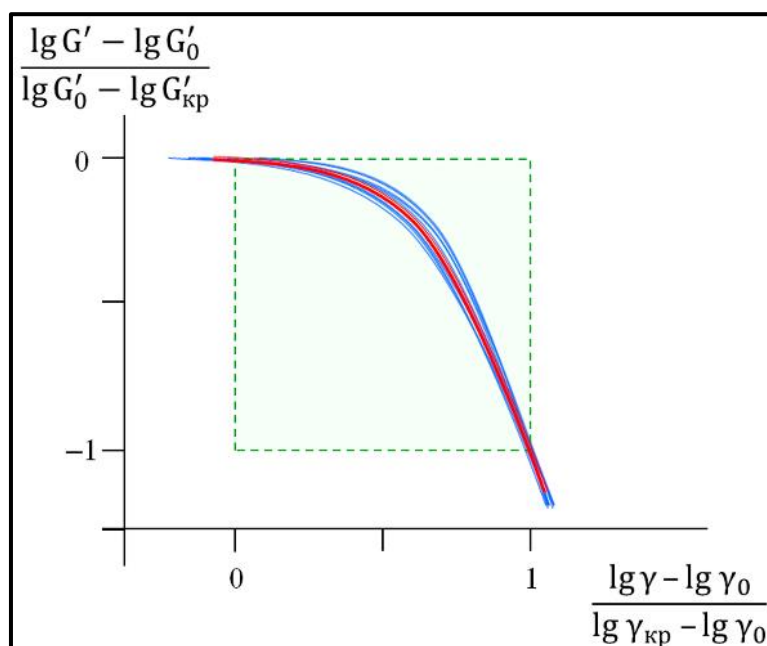


Рисунок 41. Экспериментальные реологические кривые в области МАП (синие) и унифицированная кривая (красная), построенные в приведенных координатах.

Подводя итог, наличие унифицированной кривой позволяет сделать важное заключение – реологическое поведение увлажненных минеральных и почвенных субстратов (как нативных, так и модифицированных полимерами) в области МАП подчиняется единой закономерности и зависит, в первую очередь, от свойств исходной структуры минерала/почвы.

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 и почвенных субстратов в области МАП.

Данный алгоритм включает четыре шага (рис. 42):

(Шаг 1) определение величины начального модуля накопления (G'_0) в области линейной вязкоупругости (ДЛВ), при $\gamma < \gamma_0$;

(Шаг 2) расчет параметров $G'_{\text{кросс}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{кросс}}$ с помощью линейных корреляций $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_0)$, $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_{\text{кросс}})$ и $\lg G'_0 = f(\lg G'_{\text{кросс}})$;

(Шаг 3) подстановка полученных значений в координаты унифицированной кривой;

(Шаг 4) построение реологической кривой в координатах $\lg G' = f(\gamma)$.

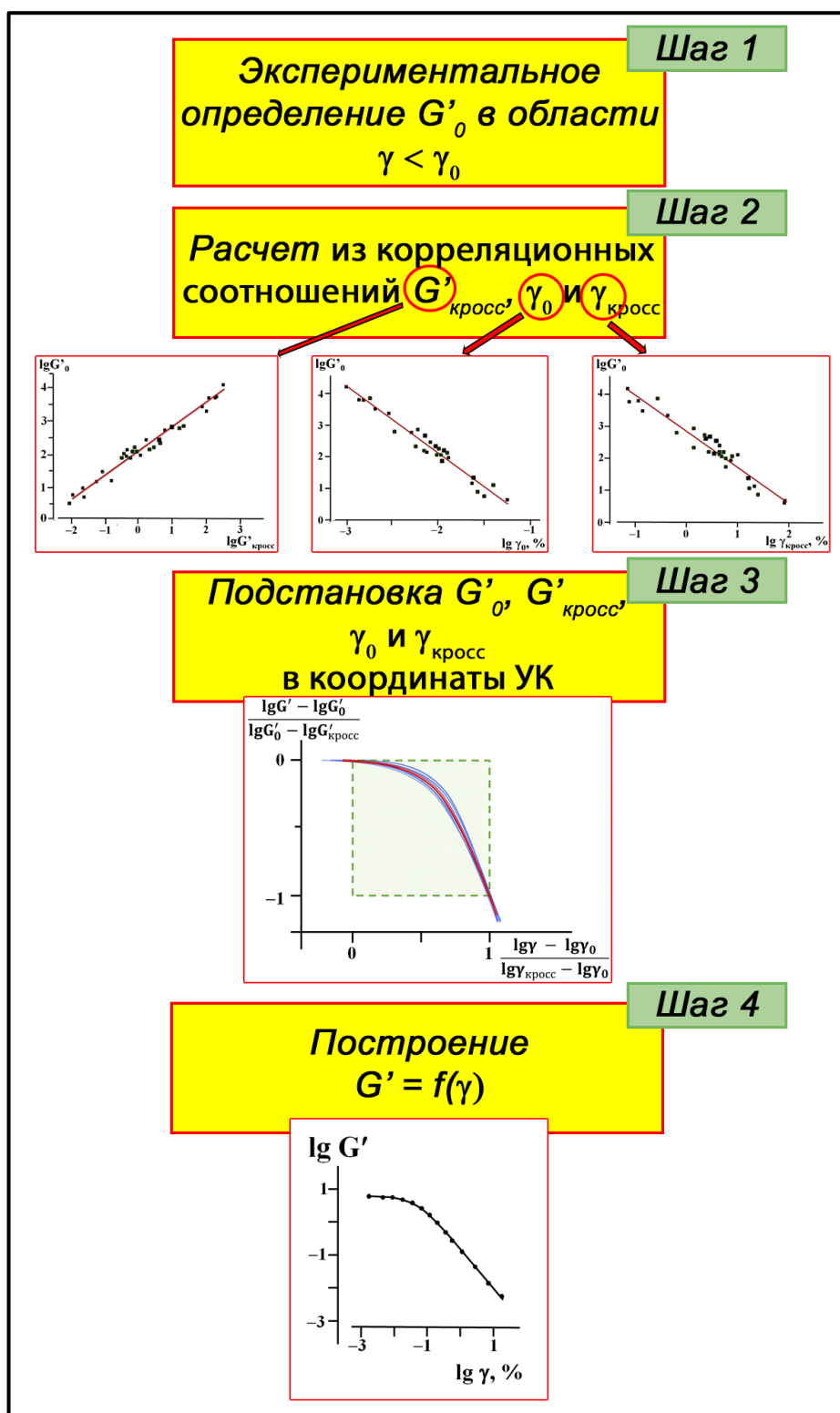


Рисунок 42. Блок-схема алгоритма «экспресс-анализа» реологических кривых.

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

Сравнительный анализ рассчитанных по алгоритму «экспресс-анализа» (рис. 42) механических параметров ($G'_{\text{кросс}}$, γ_0 и $\gamma_{\text{кросс}}$) с полученными экспериментальным путем (таблица 8) показал, что благодаря алгоритму можно с достаточно хорошей точностью оценить основные механические характеристики системы [151].

Таблица 8 – Экспериментальные (эксп.) и определенные по корреляциям (корр.) реологические параметры увлажненных полимер-почвенных систем.

Система	$\lg G'_0$	$\lg G'_{\text{кросс}}$		$\lg \gamma_{\text{кросс}}$		$\lg \gamma_0$	
		Эксп.	Корр.	Эксп.	Корр.	Эксп.	Корр.
Чернозем– ГумК	1,87	–0,28	–0,25	1,0	0,8	–1,3	–1,9
ДПП– ГИПАН	0,72	–1,45	–1,6	0,85	1,0	–1,5	–1,2

Практически полное совпадение кривых, построенных с использованием разработанного алгоритма (**красные линии**, рис. 43) с экспериментальными (**черные линии**, рис. 43), свидетельствует о правомерности разработанного подхода.

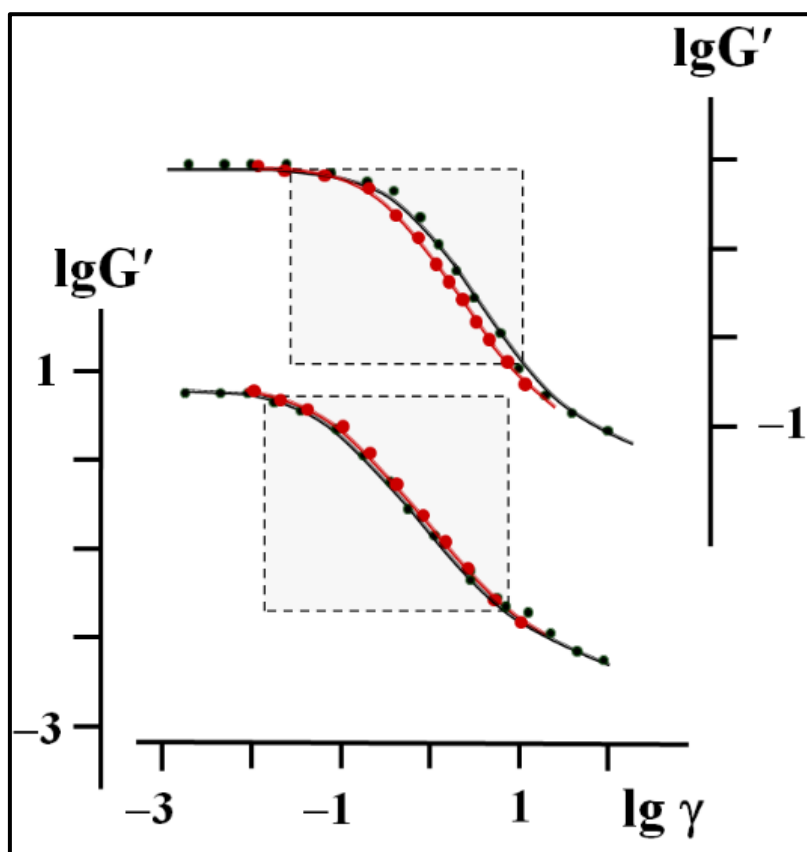


Рисунок 43. Реологические кривые для систем «Чернозем – ГумК» (сверху) и «ДПП – ГИПАН» (снизу), построенные по экспериментальным данным (черная кривая) и с помощью алгоритма «экспресс-анализа» (красная кривая).

Таким образом, предложенный подход позволяет:

(1) Оценить ключевые реологические параметры (γ_0 , $\gamma_{\text{кросс}}$ и $G'_{\text{кросс}}$) увлажненных природных дисперсных систем, используя единственную экспериментальную характеристику – начальный модуль накопления G'_0 .

(2) Построить реологические кривые указанных материалов без проведения затратных и долговременных экспериментов.

Заключение

Основные итоги выполненного исследования

Целью работы являлось систематическое изучение структурно-механических и физико-химических основ взаимодействия водорастворимых ПЭ и нПЭК с природными дисперсными минеральными и почвенными субстратами для разработки подходов к их модификации полимерами, а также для контроля и прогнозирования их эксплуатационных свойств.

Необходимость механической стабилизации минеральных и почвенных субстратов продолжает оставаться актуальной и востребованной областью исследований. Возможность и перспективность химической стабилизации этих минеральных и почвенных субстратов с использованием «нетрадиционных» химических модификаторов, в частности, водорастворимых полиэлектролитов (ПЭ) и полиэлектролитных комплексов (ПЭК) сегодня активно изучается, а подходы к их применению интенсивно развиваются. Тем не менее, предыдущие исследования практически не касались изучения эффективности ПЭ и ПЭК в качестве модифицирующих добавок для улучшения физико-механических свойств увлажненных дисперсных систем, в число которых входят нативные глины и глинистые почвы.

В данной работе впервые было показано, что анионные гуматы калия при взаимодействии с поликатионами, синтетическим полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) и природным хитозаном, способны формировать дисперсионно устойчивые нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (нПЭК). Установлены составы смесей, при которых образуются устойчивые к фазовому разделению в слабо солевых водных растворах наноразмерные нестехиометрические полиэлектролитные комплексы. Показано, что катионные ПЭ и нПЭК необратимо (количественно) связываются с отрицательно-заряженными частицами каолинита в силу кооперативных кулоновских взаимодействий, а равновесное связывание анионных гуматов и нПЭК с частицами минералов

описывается изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. При этом адсорбированные полимеры не влияют на кристаллическую структуру слоистых алюмосиликатов. Продemonстрировано, что малые добавки полиэлектролитов и поликомплексов на их основе обеспечивают контроль над силовыми реологическими параметрами (G'_0 , $G'_{\text{кросс}}$, τ_0 , $\tau_{\text{кросс}}$) увлажненного каолинита в пределах 1-2 порядков. Причем для анионных гуматов наблюдается уменьшение, а для индивидуальных поликатионов, катионных и анионных нПЭК – увеличение. Впервые установлено, что влияние нПЭК на силовые механические параметры увлажненных паст определяется, в первую очередь, массовой долей поликатиона в составе нПЭК, а также природой катионного компонента. Дестабилизирующее влияние водорастворимых гуматов при этом полностью нивелируется. Впервые установлено, 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. Показано, что корреляционные зависимости ключевых реологических параметров увлажненных минеральных и почвенных субстратов $\lg G'_0 = f(\lg G'_{\text{кросс}})$, $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_0)$, $\lg G'_0 = f(\lg \gamma_{\text{кросс}})$ описываются линейными функциями, что позволяет по единственному показателю, G'_0 , характеризующего упругий отклик исходной сетки структурных связей, определять такие механические параметры, как $G'_{\text{кросс}}$, γ_0 , $\gamma_{\text{кросс}}$, комплексно характеризующие механическую устойчивость микроструктуры дисперсной системы. Предложен алгоритм «экспресс-анализа» реологического поведения нативных и модифицированных полимерами увлажненных минеральных и почвенных паст.

Выводы

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 $G'_{\text{кросс}}$ 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 .

Рекомендации по использованию полученных результатов

Результаты, полученные в ходе работы, представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В первую очередь, показана возможность получения дисперсионно устойчивых к фазовому разделению нестехиометрических полиэлектролитных комплексов на основе природных анионных гуматов калия и двух поликатионов (ПДАДМАХ и хитозана). Полученные и использованные в качестве химических модификаторов физико-механических свойств увлажненных минеральных и почвенных субстратов поликомплексные рецептуры, вне зависимости от их заряда, улучшили механическую устойчивость исследованных паст. Таким образом, эти соединения можно использовать в качестве эффективных модификаторов на ряду с индивидуальными полимерами. Унифицированный анализ реологического поведения широкого спектра различных по своим свойствам систем показал, что изменения в таких вязкоупругих объектах под действием внешних нагрузок подчиняется единой закономерности, а корреляции ключевых реологических параметров (G'_0 , $G'_{\text{кросс}}$, γ_0 , $\gamma_{\text{кросс}}$) позволяют осуществлять их определение на основании только начального модуля накопления (упругости) – G'_0 .

Перспективы дальнейшей разработки темы

Среди перспективных направлений развития исследуемой в работе тематики можно выделить следующие:

- 1) Расширение спектра составов нестехиометрических полиэлектролитных комплексов как на основе гуматов с другими поликатионами синтетического и природного происхождения, так и на основе других природных полианионов.
- 2) Оценка эффективности предложенных в данной работе полимерных модификаторов в условиях высокой солености почв и грунтов.
- 3) Более глубокий анализ воздействия химической стабилизации с помощью полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов на увлажненные почвенные субстраты. В рамках данного направления особый интерес может представлять как

варьирование состава модификаторов, так и исследование различных по своему составу минералов и почв.

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;

Список литературы

1. Zuber S.Z.S., Kamarudin H., Mustafa A.M., Abdullah M.M.B. Review on soil stabilization techniques // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2013. – Vol. 7, No. 5. – P. 258-265.
2. Anggraini M., Setiawan D. M., Saleh A. Chemical stabilization techniques for clay soil: A comprehensive review // Journal of the Mechanical Behavior of Materials. – 2025. – Vol. 34, No. 1. – P. 20250056.
3. Smaida A., Mekerta B., Gueddouda M. K. Physico-mechanical stabilization of a high swelling clay // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 289. – P. 123197.
4. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of clay science: Developments in clay science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly – Amsterdam: Elsevier, The Netherlands. – 2006. – P. 1224.
5. Zumsteg R., Plötze M., Purzin A. M. Effects of dispersing foams and polymers on the mechanical behavior of clay pastes // Géotechnique. – 2013. – Vol. 63, No. 11. – P. 920–933.
6. Salimi M., Ghorbani A. Mechanical and compressibility characteristics of a soft clay stabilized by slag-based mixtures and geopolymers // Applied Clay Science. – 2020. – Vol. 184. – P. 105390.
7. Oldeman L.R. The global extent of soil degradation // Environmental Science, Geology, Geography. – 1992.
8. Lal R. Soil degradation by erosion // Land Degradation Development. – 2001. – Vol. 12. – P. 519-539.
9. Singh A., Kuhad R. C., Ward O. P. Biological remediation of soil: An overview of global market and available technologies // Advances in Applied Bioremediation. – 2009. – Vol. 17. – P. 1–19.

10. Berendse F., van Ruijven J., Jongejans E., Keesstra S. Loss of plant species diversity reduces soil erosion resistance // *Ecosystems*. – 2015. – Vol. 18, No. 5. – P. 881–888.
11. Afrin H. A review on different types soil stabilization techniques // *International Journal of Transportation Engineering and Technology*. – 2017. – Vol. 3 No. 2. – P. 19-24.
12. Archibonget G. A., Sunday E.U., Akudike J., Okeke O. A review of the principles and methods of soil stabilization // *International Journal of Advanced Academic Research Sciences*. – 2020. – Vol. 6, No. 3. – P. 2488-2516.
13. Zahri A. Md., Zainorabidin A. An overview of traditional and non-traditional stabilizer for soft soil // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 527, No. 1. – P. 012015.
14. Hamzah H. N., al Bakri Abdullah M. M., Heah C. Y., Arif Zainol M. R. R., Kamarudin H. Review of soil stabilization techniques: Geopolymerization method one of the new technique // *Key Engineering Materials*. – 2015. – Vol. 660. – P. 298–304.
15. Vimal H., Kaushik N., Jaysawal D. Stabilization of soil using geotextile // *Journal of Civil Engineering & Technology Research*. – 2025. – Vol. 4, No. 1. – P. 37-48.
16. Mishra A. K. Environmental impacts of concrete in chemical parameters of soil // *Journal of Advanced Research in Civil and Environmental Engineering*. – 2021. – Vol. 08, No. 3 & 4. – P. 9–17.
17. Iqbal J., Khan M. J., Hafeez M., Siddiqui J. A., Fahad M., Ali B., Imran M., Ahmad A., Fahad S. Impact of cement waste on soil fertility and crop productivity: a serious concern for food security // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2024. – Vol. 31, No. 29. – P. 41775–41790.
18. Piccolo A., Pietramellara G., Mbagwu J.S.C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability // *Geoderma*. – 1997. – Vol. 75, No. 3-4. – P. 267-277.

19. Delgado M. Z., Aranda F. L., Hernandez-Tenorio F., Garrido-Miranda K. A., Meléndrez M. F., Palacio D. A. Polyelectrolytes for environmental, agricultural, and medical applications // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, No. 10. – P. 1434.
20. Zezin A. B., Mikheikin S. V., Rogacheva V. B., Zansokhova M. F., Sybachin A. V., Yaroslavov A. A. Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 226. – P. 17–23.
21. Panova I. G., Ilyasov L. O., Khaidapova D. D., Bashina A. S., Smagin A. V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. A. Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 610. – P. 125635.
22. 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.
23. Levy G. J. Soil stabilizers // *Soil erosion, conservation, and rehabilitation*. – Boca Raton: CRC Press, 2023. – P. 267-300.
24. Stefanson R. Soil stabilization by polyvinyl alcohol and its effects on the growth of wheat // *Soil Research*. – 1974. – Vol. 12, No. 1. – P. 59.
25. Zhang F., Zhang L., Hong W. Stabilization of expansive soil with polyvinyl alcohol and potassium carbonate // *Advances in Civil Engineering*. – 2019. –P. 11.
26. Bouranis D. L., Theodoropoulos A. G., Drossopoulos J. B. Designing synthetic polymers as soil conditioners // *Communications in soil science and plant analysis*. – 1995. – Vol. 26, No. 9–10. – P. 1455–1480.
27. Kaliakin V. *Soil Mechanics* // V. Kaliakin. – 1st ed. – Amsterdam: Elsevier Science, 2017. – P. 447.

28. Сафиуллина И. С., Хайрулина Л. А., Шайнурова А. Р. К вопросу об изучении физико-механических свойств грунтов для инженерно-геологических целей. Исторические аспекты становления и развития грунтоведения и механики грунтов // Вестник академии наук республики Башкортостан. – 2022. – Т. 43, № 2. – С. 22-36.
29. Robinson G. W. A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions // The Journal of Agricultural Science. – 1922. – Vol. 12, No. 3. – P. 306–321.
30. Motaghedi H., Armaghani D. J. New method for estimation of soil shear strength parameters using results of piezocone // Measurement. – 2016. – Vol. 77. – P. 132–142.
31. Alnmr A., Hosamo H. H., Lyu C., Ray R. P., Alzawi M. O. Novel Insights in Soil Mechanics: Integrating Experimental Investigation with Machine Learning for Unconfined Compression Parameter Prediction of Expansive Soil // Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14, No. 11. – P. 4819.
32. Keller T., Lamand M., Peth S., Berli M., Delenne J.-Y., Baumgarten W., Rabbel W., Radja F., Rajchenbach J., Selvadurai A. P. S., Or D. An interdisciplinary approach towards improved understanding of soil deformation during compaction // Soil and Tillage Research. – 2013. – Vol. 128. – P. 61–80.
33. Salgado R. The mechanics of cone penetration: Contributions from experimental and theoretical studies // Geotechnical and geophysical site characterization 4: proceedings of the fourth International Conference on Site Characterization (ISC-4), Porto de Galinhas. Pernambuco, Brasil / ed. by R. Quental, P. W. Mayne. – Boca Raton: CRC Press, 2013. – P. 131–153.
34. Oda M. Deformation mechanism of sand in triaxial compression tests // Soils and Foundations. – 1972. – Vol. 12, No. 4. – P. 45–63.

35. el Hariri A., Ahmed A.E.E., Kiss P. Review on soil shear strength with loam sand soil results using direct shear test // *Journal of Terramechanics*. – 2023. – Vol. 107. – P. 47–59.
36. Markgraf W., Horn R. Rheometry in soil mechanics: microstructural changes in a calcaric gleysol and a dystric planosol // *Advances in GeoEcology* / ed. by R. Horn, H. Fliege, S. Peth, X. Peng. – Reiskirchen: Catena, 2006. – Vol. 38. – P. 47–58.
37. Vyalov S.S. Rheological fundamentals of soil mechanics / S.S. Vyalov. – Amsterdam: Elsevier Science Pub. Co., 2013. – P. 564.
38. Macosko C. W. Rheology: principles, measurements, and applications / C. W. Macosko. – New York: Wiley, 1994. – P. 576.
39. Ghezzehei T. A., Or D. Rheological properties of wet soils and clays under steady and oscillatory stresses // *Soil Science Society of America Journal*. – 2001. – Vol. 65, No. 3. – P. 624–637.
40. Holthusen D., Pértile P., Reichert J. M., Horn R. Viscoelasticity and shear resistance at the microscale of naturally structured and homogenized subtropical soils under undefined and defined normal stress conditions // *Soil and Tillage Research*. – 2019. – Vol. 191. – P. 282–293.
41. Startsev V. V., Khaydapova D. D., Degteva S. V., Dymov A. A. Soils on the southern border of the cryolithozone of European part of Russia (the Subpolar Urals) and their soil organic matter fractions and rheological behavior // *Geoderma*. – 2020. – Vol. 361. – P. 114006.
42. Ettehadi A., Ülker C., Altun G. Nonlinear viscoelastic rheological behavior of bentonite and sepiolite drilling fluids under large amplitude oscillatory shear // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 208. – P. 109210.
43. Dobrynin A., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // *Progress in Polymer Science*. – 2005. – Vol. 30, No. 11. – P. 1049–1118.

44. Polyelectrolytes / ed. by P.M. Visakh, O. Bayraktar, G. A. Picó. – Cham: Springer International Publishing, 2014. – P. 288.
45. Jurago A. A., Viers R. A., Nguyen A. T., Ribeiro E. L., Espera A. H., Caldon E. B., Advincula R. C. On the 3D printing of polyelectrolyte complexes: A novel approach to overcome rheology constraints // MRS Communications. – 2023. – Vol. 13, No. 5. – P. 862–870.
46. Zolfagharian A., Kaynak A., Khoo S. Y., Kouzani A. Z. Polyelectrolyte soft actuators: 3D printed chitosan and cast gelatin // 3D Printing and Additive Manufacturing. – 2018. – Vol. 5, No. 2. – P. 138–150.
47. Bhattarai A., Ghimire Y. A review on polyelectrolytes (PES) and polyelectrolyte complexes (PECs) // International Journal of Engineering Research and Technology. – 2020. – Vol.9, No. 08. – 876-889.
48. Anastas P. T., Warner J. C. Green chemistry: theory and practice / P. T. Anastas, J. C. Warner. – Oxford: Oxford University Press, 2000. – Vol. 135. – P. 135.
49. 17 целей устойчивого развития ООН: [веб-сайт] / Организация Объединенных Наций. – URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/> (дата обращения: 20.08.25)
50. Bucatariu F., Teodosiu C., Morosanu I., Fighir D., Ciobanu R., Petrila L.-M., Mihai M. An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 22. – P. 3963.
51. Claesson P. M., Poptoshev E., Blomberg E., Dedinaite A. Polyelectrolyte-mediated surface interactions // Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 114–115. – P. 173–187.
52. Shen C. C., Petit S., Li C. J., Li C. S., Khatoon N., Zhou C. H. Interactions between smectites and polyelectrolytes // Applied Clay Science. – 2020. – Vol. 198. – P. 105778.

53. Panova I. G., Khaydapova D. D., Ilyasov L. O., Umarova A. B., Yaroslavov A. A. Polyelectrolyte complexes based on natural macromolecules for chemical sand/soil stabilization // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 590. – P. 124504.
54. Panova I. G., Ilyasov L. O., Yaroslavov A. A. Polycomplex formulations for the protection of soils against degradation // *Polymer Science, Series C*. – 2021. – Vol. 63, No. 2. – P. 237–248.
55. Novoskoltseva O. A., Belov A. A., Loiko N. G., Nikolaev Y. A., Panova I. G., Yaroslavov A. A. Biodegradable interpolycomplexes for anti-erosion stabilization of soil and sand // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 24. – P. 5383.
56. Wandrey C., Hernández-Barajas J., Hunkeler D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymers in radical polymerisation *Polyelectrolytes* // Springer Berlin Heidelberg. – 1999. – P. 123–183.
57. Akbour R. A., el Gaayda J., Titchou F. E., Khenifi A., Afanga H., Farahi A., Yap P.-S., Forte M. B. S., Hamdani M. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution using polyelectrolyte PDADMAC-modified-montmorillonite clay // *Desalination and Water Treatment*. – 2020. – Vol. 208. – P. 407–422.
58. de Alvarenga E. S., Pereira de Oliveira C., Roberto Bellato C. An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 80, No. 4. – P. 1155–1160.
59. Sun K., Li Z. H. Preparations, properties and applications of chitosan-based nanofibers fabricated by electrospinning // *Express Polymer Letters*. – 2011. – Vol. 5, No. 4. – P. 342–361.
60. Lu S., Song X., Cao D., Chen Y., Yao K. Preparation of water-soluble chitosan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 91, No. 6. – P. 3497–3503.

61. Costa C. N., Teixeira V. G., Delpech M. C., Souza J. V. S., Costa M. A. S. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Vol. 133. – P. 245–250.
62. Bakshi P. S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N. S. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 150. – P. 1072–1083.
63. Wang J., Wang L., Yu H., Zain-ul-Abdin, Chen Y., Chen Q., Zhou W., Zhang H., Chen X. Recent progress on synthesis, property and application of modified chitosan: An overview // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – Vol. 88. – P. 333–344.
64. Adamczuk A., Jozefaciuk G. Impact of Chitosan on the Mechanical Stability of Soils // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, No. 7. – P. 2273.
65. Lewandowska K., Sionkowska A., Kaczmarek B., Furtos G. Mechanical and Morphological Studies of Chitosan/Clay Composites // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2014. – Vol. 590, No. 1. – P. 193–198.
66. Park J. H., Tai G. Z., Lee B. K., Park S. H., Jang J. Y., Lee J. S., Kim J. H., Park K., Jang J. W., Kim M. S. Preparation and investigation of hydrolyzed polyacrylonitrile as a preliminary biomedical hydrogel // *Biomaterials Research*. – 2015. – Vol. 19, No. 1. – P. 8.
67. Sherquzyev D. S., Shirinov S. D., Asqarova O., Yusupov M. O. Hydrogel production of new generation based on local raw materials // *European Science Review*. – 2019. – P. 141–145.
68. Godjevargova T., Simeonova A., Dimov A. Adsorption of lead and copper on modified polyacrylonitrile bead // *Journal of applied polymer science*. – 2001. – Vol. 79, No. 2. – P. 283–288.
69. Novoskoltseva O., Panova I., Titkina K., Sinelnikova D., Yakimenko O., Gruzdenko D., Stepanov A., Yaroslavov A. Binary soil ameliorants composed of

synthetic polyanion and natural humates // *Polymer Science, Series B.* – 2024. – Vol. 66, No. 4. – P. 570–579.

70. Novoskoltseva O. A., Loiko N. G., Nikolaev Y. A., Lisin A. O., Panova I. G., Yaroslavov A. A. Interpolyelectrolyte complexes based on hydrolyzed polyacrylonitrile for anti-erosion stabilization of soils and ground // *Polymer International.* – 2022. – Vol. 71, No. 6. – P. 697–705.

71. MacCarthy P. The Principles of Humic Substances // *Soil Science.* – 2001. – Vol. 166, No. 11. – P.738-751.

72. Woodwell G.M., Houghton R.H. Biotic influences on the world carbon budget. In *Global chemical cycles and their alterations by man* / G.M. Woodwell, R.H. Houghton. – New York: Wiley, 1977. – P. 61-72.

73. Imbufe A. U., Patti A. F., Burrow D., Surapaneni A., Jackson W. R., Milner A. D. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia // *Geoderma.* – 2005. – Vol. 125. – P. 321-330.

74. Piccolo A., Mbagwu J.S.C. Effects of humic substances and surfactants on the stability of soil aggregates // *Soil Science.* – 1989. – P. 47-54.

75. Pettit R. E. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: Their importance in soil fertility and plant health // *Texas A&M University.*

76. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. –М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. – с. 324.

77. Zavarzina A. G., Danchenko N. N., Demin V. V., Artemyeva Z. S., Kogut B. M. Humic substances: Hypotheses and reality (a review) // *Eurasian Soil Science.* – 2021. – Vol. 54, No. 12. – P. 1826–1854.

78. Chen H., Koopal L. K., Xiong J., Avena M., Tan W. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2017. – Vol. 504. – P. 457–467.

79. Kulikova N. A., Volikov A. B., Filippova O. I., Kholodov V. A., Yaroslavtseva N. V., Farkhodov Y. R., Yudina A. V., Roznyatovsky V. A., Grishin Y. K., Zhilkibayev O. T., Perminova I. V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials // *Agronomy*. – 2021. – Vol. 11, No. 1. – P. 150.
80. Roulia M. Sustainable utilization of humic substances and organic waste in green agriculture // *Agriculture*. – 2024. – Vol. 14, No. 1. – P. 115.
81. Kabanov V. A. Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk // *Russian Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 74, No. 1. – P. 3–20.
82. Kossel A. The protamines and histones / A. Kossel. – London, New York: Longmans, Green and Co., 1928.
83. Bungenberg de Jong H.G., Kruyt H.R. Coacervation (partial miscibility in colloid systems) // *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*. – 1929. – Vol. 32. – P. 849-856.
84. Alan S.M., Richard G.M. Polycation-polyanion complexes: preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate) // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – Vol. 65, No. 10. – P. 1765-1773.
85. Alan S.M., Leon M., Nathaniel S.S. A conductometric study of polycation— polyanion reactions in dilute aqueous solution // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1965. – Vol. 69, No. 5. – P. 1447-1455.
86. Sato H., Nakajima A. Formation of a polyelectrolyte complex from carboxymethyl cellulose and poly (ethylenimine) // *Polymer Journal*. – 1975. – Vol. 7. – P. 241-247.
87. Zezin A.B., Kabanov V.A. A new class of complex water-soluble polyelectrolytes // *Russian Chemical Reviews*. – 1982. – Vol. 51, No. 9. – P. 833–855.
88. Pergushov D. V., Zezin A. A., Zezin A. B., Müller A. H. E. Advanced functional structures based on interpolyelectrolyte complexes // *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid-State I*. – 2013. – Vol. 255. – P. 173–225.

89. Novoskoltseva O. A., Chernikova E. V., Rogacheva V. B., Zezin A. B. Competitive interactions in hydrogel-interpolyelectrolyte complex systems // Polymer Science Series B. – 2015. – Vol. 57, No. 2. – P. 132–139.
90. Izumrudov V. A., Zhiryakova M. V. Competitive reactions in solutions of the complex of chitosan and DNA // Polymer Science Series A. – 2011. – Vol. 53, No. 6. – P. 441–448.
91. Brahmi M., Essifi K., Bakirhan N. K., el Bachiri A., Ouldriane S. D., Tahani A. New insights into physicochemical aspects involved in the formation of chitosan@alginate biobased polyelectrolyte complexes on natural montmorillonite clay surface // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 387. – P. 122635.
92. Izumrudov V. A., Sybachin A. V. Phase separation in solutions of polyelectrolyte complexes: the decisive effect of a host polyion // Polymer Science Series A. – 2006. – Vol. 48. – P. 1098–1104.
93. Комаров С.М. Полиэлектролиты на службе мира и на тропе войны // ХИМИЯ И ЖИЗНЬ. – 2003. – №5. – С. 8-13.
94. Kuldasheva Sh., Jumabaev B., Agzamkhodjayev A., Aymirzaeva L., Shomurodov Kh. Stabilization of the moving sands of the drained and dried Aral Sea bed // Journal of Chemistry Technology and Metallurgy. – 2015. – Vol. 50, No. 3. – P. 314-320.
95. Panova I. G., Sybachin A. V., Spiridonov V. V., Kydraliev K., Jorobekova S., Zezin A. B., Yaroslavov A. A. Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: Promising candidates for protection of soils // Geoderma. – 2017. – Vol. 307. – P. 91–97.
96. Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A. Humics-based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: Model investigation // Land Degradation & Development. – 2019. – Vol. 30, No. 3. – P. 337–347.

97. Panova I. G., Demidov V. V., Shulga P. S., Ilyasov L. O., Butilkina M. A., Yaroslavov A. A. Interpolyelectrolyte complexes as effective structure-forming agents for Chernozem soil // *Land Degradation & Development*. – 2021. – Vol. 32, No. 2. – P. 1022–1033.
98. Götze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz — geological interpretation and technical application // *Mineralogical Magazine*. – 2009. – Vol. 73, No. 4. – P. 645–671.
99. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Минеральные компоненты почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв / С.Я. Трофимов, Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: Гриф и К., 2007. – С. 104.
100. Ballato A. Basic material quartz and related innovations / A. Ballato // *Piezoelectricity*. – Berlin: Springer, 2008. – P. 9–35.
101. Dirri F., Palomba E., Longobardo A., Zampetti E., Saggin B., Scaccabarozzi D. A review of quartz crystal microbalances for space applications // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2019. – P. 48-75.
102. Айлер Р. Химия кремнезема: в Т. 2 / Р. Айлер; пер. с англ. Л.Т. Журавлева. – М.: Мир, 1982. – С. 856-950.
103. Kenig Kr. Surface microtextures of quartz grains from Vistulian loesses from selected profiles of Poland and some other countries // *Quaternary International*. – 2006. – Vol. 152-153. – P. 118-135.
104. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства / В.Н. Соколов // «Науки о Земле», Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, № 9. – С. 59-65.
105. Valaskova M., Martynkova Gr. S. Clay minerals in nature – their characterization, modification and application // *Intech, Croatia*. – 2013. – P. 312.

106. Revelo C., Colorado H. 3D printing of kaolinite clay with small additions of lime, fly ash and talc ceramic powders // *Processing and Application of Ceramics*. – 2019. – Vol. 13, No. 3. – P. 287–299.
107. Alexa R. L., Iovu H., Trica B., Zaharia C., Serafim A., Alexandrescu E., Radu I.-C., Vlasceanu G., Preda S., Ninciuleanu C. M., Ianchis R. Assessment of naturally sourced mineral clays for the 3D printing of biopolymer-based nanocomposite inks // *Nanomaterials*. – 2021. Vol. 11, No. 3. – P. 703.
108. Asaf O., Bentur A., Larianovsky P., Sprecher A. From soil to printed structures: A systematic approach to designing clay-based materials for 3D printing in construction and architecture // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 408. – P. 133783.
109. sen Gupta S., Bhattacharyya K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14, No. 19. – P. 6698.
110. Zhu H., Xiao X., Guo Z., Han X., Liang Y., Zhang Y., Zhou C. Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite: Characteristics and mechanism // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 161. – P. 310–316.
111. Murray H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview // *Applied Clay Science*. – 2000. – Vol. 17, No. 5–6. – P. 207–221.
112. Heidmann I., Christl I., Kretzschmar R. Sorption of Cu and Pb to kaolinite-fulvic acid colloids: Assessment of sorbent interactions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69, No. 7. – P. 1675–1686.
113. Jemeljanov M., Ozola R., Klavins M. Physical-chemical properties and possible applications of clay minerals and humic acid composite materials // *Agronomy Research*. – 2019. – Vol. 17. – P. 1023-1032.

114. Akisanmi P. Classification of clay minerals / P. Akisanmi. – Rijeka: IntechOpen, 2022. – P. 3-9.
115. Burgos W. D., Pisutpaisal N., Mazzaresse M. C., Chorover J. Adsorption of quinoline to laolinite and montmorillonite // Environmental Engineering Science. – 2002. – Vol. 19, No. 2. – P. 59–68.
116. Yaghmaeiyan N., Mirzaei M., Delghavi R. Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: A review // Results in Chemistry. – 2022. – Vol. 4. – P. 100549.
117. Uddin F. Montmorillonite: An introduction to properties and utilization / F. Uddin // Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications // Rijeka: IntechOpen, – 2018.
118. Uddin F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals // Metallurgical and Materials Transactions A, – 2008. – Vol. 39, No. 12. – P. 2804–2814.
119. Yudina A. V., Fomin D. S., Kotelnikova A. D., Milanovskii E. Y. From the notion of elementary soil particle to the particle-size and microaggregate-size distribution analyses: a review // Eurasian Soil Science. – 2018. – No. 11. – P. 1326-1347.
120. Тюлин А. Ф. Органно-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений / А.Ф. Тюлин. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 52.
121. Федотов Г. Н., Шоба С. А., Хайдапова Д. Д. Изучение механизма влияния органического вещества на структурно-механические свойства почв // Доклады Академии Наук. – 2014. –Т. 456, №1. – С. 121-125.
122. Воронин А. Д. Основы физики почв / А.Д. Воронин. – М.: МГУ. – 1986. – С. 244.
123. Lado M., Ben-Hur M., Shainberg I. Soil wetting and texture effects on aggregate stability, seal formation, and erosion // Soil Science Society of America Journal. – 2004. – Vol. 68, No. 6. – P. 1992–1999.

124. Adnan S., Aldefae A. H., Humaish W. H. Soil erosion and the influenced factors: A review article // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1058, No. 1. – P. 012041.
125. Matsumoto Sh., Ogata Sh., Shimada H., Sasaoka T., Kusuma J. G., Gautama R. S. Application of coal ash to postmine land for prevention of soil erosion in coal mine in Indonesia: Utilization of fly ash and bottom ash // Advances in Materials Science and Engineering. – 2016. – P. 8.
126. Acosta-Martinez V., Van Pelt S., Moore-Kucera J., Baddock M. C., Zobeck T. M. Microbiology of wind-eroded sediments: Current knowledge and future research directions // Aeolian Research. – 2015. – Vol. 18. – P. 99-113.
127. Chenu C., le Bissonnais Y., Arrouays D. Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability // Soil Science Society of America Journal. – 2000. – Vol. 64, No. 4. – P. 1479–1486.
128. Carrière S. R., Jongmans D., Chambon G., Bièvre G., Lanson B., Bertello L., Berti M., Jaboyedoff M., Malet J.-P., Chambers J. E. Rheological properties of clayey soils originating from flow-like landslides // Landslides. – 2018. – Vol. 15, No. 8. – P. 1615–1630.
129. Dembovetsky A. V., Tyugai Z., Shein E. V. Granulometric composition of soils: history, development of methods, current state and prospects // Lomonosov Soil Science Journal. – 2024. – Vol. 79, No. 4. – P. 7–13.
130. Shein E. V. The particle-size distribution in soils: Problems of the methods of study, interpretation of the results, and classification // Eurasian Soil Science. – 2009. – Vol. 42, No. 3. – P. 284–291.
131. Murthy I. N., Rao J. B. Investigations on physical and chemical properties of high silica sand, Fe-Cr slag and blast furnace slag for foundry applications // Procedia Environmental Sciences. – 2016. – P. 583-596.

132. Kaolinite: [кристаллографическая база данных] // RUFF Project. – URL: <https://rruff.info/kaolinite/R140004> (дата обращения: 22.08.2025)
133. Krasinskyi V., Dulebova L., Malinowski R., Bajer K., Krasinska O. Comparison of the properties and structure of montmorillonites modified with polyvinylpyrrolidone // *Applied Science*. – 2024. – Vol. 14. – P. 2983.
134. Mandel M. The potentiometric titration of weak polyacids // *European Polymer Journal*. – 1970. – Vol. 6, No. 6. – P. 807–822.
135. Tucker I. M., Corbett J. C. W., Fatkin J., Jack R. O., Kaszuba M., MacCreath B., McNeil-Watson F. Laser doppler electrophoresis applied to colloids and surfaces // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2015. – Vol. 20, No. 4. – P. 215–226.
136. Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K. Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants // *Colloid & Polymer Science*. – 1998. – Vol. 276, No. 2. – P. 125–130.
137. Mjahed H., Voegel J.-C., Chassepot A., Senger B., Schaaf P., Boulmedais F., Ball V. Turbidity diagrams of polyanion/polycation complexes in solution as a potential tool to predict the occurrence of polyelectrolyte multilayer deposition // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 346, No. 1. – P. 163–171.
138. Verma G., Mishra M. Development and optimization of UV-Vis spectroscopy-a review // *World Journal Pharm. Research*. – 2018. – Vol. 7, No. 11. – P. 1170-1180.
139. Roulia M., Vassiliadis A. A. Water purification by potassium humate–C.I. basic blue 3 adsorption-based interactions // *Agronomy*. – 2021. – Vol. 11, No. 8. – P. 1625.
140. Mezger T. *The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers* / T. Mezger. – 4th ed. – Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2014. – P. 434.

141. Holthusen D., Batistão A. C., Reichert J. M. Amplitude sweep tests to comprehensively characterize soil micromechanics: brittle and elastic interparticle bonds and their interference with major soil aggregation factors organic matter and water content // *Rheologica Acta*. – 2020. – Vol. 59, No. 8. – P. 545–563.

142. Holthusen D., Pértile P., Reichert J. M., Horn R. Controlled vertical stress in a modified amplitude sweep test (rheometry) for the determination of soil microstructure stability under transient stresses // *Geoderma*. – 2017. – Vol. 295. – P. 129–141.

143. Khaidapova D. D., Chestnova V. V., Shein E. V., Milanovskii E. Yu. Rheological properties of typical chernozems (Kursk oblast) under different land uses // *Eurasian Soil Science*. – 2016. – Vol. 49, No. 8. – P. 890–897.

144. Wang Q. Z., Chen X. G., Liu N., Wang S. X., Liu C. S., Meng X. H., Liu C. G. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – Vol. 65, No. 2. – P. 194–201.

145. Eiser E. Dynamic light scattering / E. Eiser // *Multi Length-Scale Characterization*. – Chichester: Wiley, 2014. – P. 233–282.

146. Sandhu R. Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications // *Nanotechnol. Biochem. Tech. Assess. Qual. Saf. Milk Milk Prod*. – 2018. – Vol. 8. – P. 135–137.

147. Förster S., Schmidt M., Antonietti M. Static and dynamic light scattering by aqueous polyelectrolyte solutions: effect of molecular weight, charge density and added salt // *Polymer*. – 1990. – Vol. 31, No. 5. – P. 781–792.

148. Sedlák M. What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures? // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, No. 12. – P. 4045–4051.

149. 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(диаллилдиметиламмоний хлорида) для закрепления песчаного грунта // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2019. – Т. 61, №6. – С. 411-416.

150. 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.

151. 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.

152. 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.

Приложение А. Реологические параметры

Таблица А.1 – Реологические параметры ($\lg G'_0$, $\lg G'_{кр}$, $\lg \gamma_0$, $\lg \gamma_{кр}$) увлажненных нативных и модифицированных минеральных и почвенных субстратов.

№	Модификатор (опэ, масс.%)	$\lg G'_0$	$\lg G'_{кр}$	$\lg \gamma_{кр}$	$\lg \gamma_0$
1	Каолинит	2,32	–0,15	0,98	–2,02
2	+ ПДАДМАХ (0,05%)	3,53	1,51	0,62	–2,51
3	+ ПДАДМАХ (0,1%)	3,78	1,98	0,76	–2,50
4	+ ПДАДМАХ (0,25%)	3,93	1,73	0,77	–2,54
5	+ ПДАДМАХ (0,4%)	4,04	2,08	0,83	–2,66
6	+ ПДАДМАХ (0,6%)	3,94	1,99	0,82	–2,50
7	+ ПДАДМАХ (1%)	3,66	1,98	0,49	–2,44
8	+ ИПК 1 (–) (0,5%)	3,05	–0,25	1,43	–2,35
9	+ ИПК 2 (–) (0,5%)	3,57	1,33	0,79	–2,28
10	+ ИПК 3 (–) (0,5%)	3,77	1,58	0,85	–2,30
11	+ ИПК 4 (+) (0,5%)	3,88	1,75	0,83	–2,32
12	+ ИПК 5 (+) (0,5%)	3,96	1,90	0,88	–2,20
13	+ ИПК 6 (+) (0,5%)	4,10	2,15	0,87	–2,34
14	+ хитозан (0,05%)	3,26	0,75	0,99	–2,31
15	+ хитозан (0,1%)	3,28	1,21	0,76	–2,43
16	+ хитозан (0,25%)	3,59	1,83	0,74	–2,28
17	+ хитозан (0,4%)	3,72	1,96	0,92	–2,22
18	+ хитозан (0,6%)	3,73	1,84	1,00	–2,18
19	+ ИПК 7 (–) (0,25%)	2,50	–0,52	1,73	–2,25
20	+ ИПК 8 (–) (0,25%)	3,05	0,36	1,25	–2,26
21	+ ИПК 9 (+) (0,25%)	3,26	1,30	0,71	–2,35
22	+ ИПК 10 (+) (0,25%)	3,36	1,56	0,66	–2,23
23	+ ГумК (0,05%)	2,83	–0,24	1,46	–2,36
24	+ ГумК (0,1%)	2,84	–0,34	1,67	–2,31
25	+ ГумК (0,25%)	2,59	–0,63	1,90	–2,37

26	+ ГумК (0,5%)	2,02	–0,96	2,01	–2,43
27	+ ГумК (0,9%)	1,87	–0,80	2,01	–2,50
28	Монтмориллонит	0,92	– 1,65	1,17	– 1,69
29	+ ПДАДМАХ (0,024%)	1,43	– 1,06	1,21	– 1,62
30	+ ПДАДМАХ (0,047%)	1,81	– 0,41	0,72	– 1,48
31	+ ПДАДМАХ (0,062%)	1,91	– 0,34	0,96	– 1,94
32	+ ПДАДМАХ (0,07%)	2,15	0,62	0,59	– 1,99
33	+ ПДАДМАХ (0,1%)	1,94	0,08	0,82	– 1,88
34	+ ПДАДМАХ (0,125%)	2,01	– 0,31	0,67	– 1,89
35	+ ГумК (0,1%)	0,43	–1,72	1,67	– 0,97
36	+ ИПК 4 (+) (0,1%)	1,15	– 0,79	1,26	– 1,62
37	+ ИПК 4 (+) (0,125%)	2,06	0,46	0,62	– 2,01
38	+ ИПК 3 (–) (0,047%)	1,98	– 0,19	0,83	– 2,12
39	+ ИПК 3 (–) (0,1%)	1,12	– 1,24	1,05	– 1,23
40	+ ГИПАН (0,1%)	0,71	– 1,95	1,83	– 1,58
41	Кварцевый песок	3,72	2,28	– 0,92	– 2,71
42	+ ГумК (0,1%)	3,45	1,99	– 0,92	– 2,69
43	+ ПДАДМАХ (0,1%)	3,76	2,36	– 0,91	– 2,52
44	+ ИПК 4 (+) (0,1%)	4,13	2,56	– 1,11	– 3,01
45	+ ИПК 3 (–) (0,1%)	3,73	2,32	– 1,08	– 2,87
46	Чернозем	2,17	0,36	0,51	– 2,04
47	+ ПДАДМАХ (0,1%)	2,72	1,41	0,38	– 1,85
48	+ ИПК 3 (–) (0,1%)	2,78	0,99	0,47	– 1,92
49	+ ИПК 4 (+) (0,1%)	2,75	0,95	0,42	– 1,89
50	ДПП	2,74	1,34	– 0,22	– 2,55
51	+ ГумК (0,1%)	2,14	– 0,15	0,60	– 2,15
52	+ ПДАДМАХ (0,1%)	2,24	0,75	0,10	– 1,96
53	+ ИПК 4 (+) (0,1%)	2,19	– 0,16	0,45	– 2,30
54	+ ИПК 3 (–) (0,1%)	2,11	– 0,18	0,63	– 1,97