

Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 2

УДК 541.64:631.4

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, СПОСОБНЫХ К СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЮ ПОЧВ

© Ж. С. Касимова, Л. К. Оразжанова, А. Н. Кливенко,
Б. Х. Мусабаева, Д. К. Асержанов

Государственный университет им. Шакарима города Семей, Республика Казахстан
E-mail: kasymova-z@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 августа 2018 г.

После доработки 22 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Исследовано комплексообразование между биополимерами — катионным полиэлектролитом хитозаном и анионным полиэлектролитом натрийкарбоксиметилцеллюлозой. Методами кондуктометрии, ИК Фурье-спектроскопии установлен состав образующегося интерполимерного комплекса. Полученный интерполимерный комплекс, а также исходные комплексообразующие полимеры были впервые применены в качестве почвенных структурообразователей на урбаноземах. Обработка урбанозема интерполимерным комплексом привела к агрегированию почвенных частиц и улучшению водопроницаемости почвы.

Ключевые слова: интерполимерный комплекс, хитозан, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, урбанозем, водопроницаемость почвы, структурирование почвы.

DOI: 10.1134/S0044461819020063

В последние годы научный и прикладной интерес представляет изучение межмолекулярных взаимодействий химически комплементарных макромолекул с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) нового поколения – эффективных структурообразователей почв и грунтов. ИПК способны в максимально короткие сроки (несколько часов с момента внесения) увеличить количество водопропрочных (>0.25 мм) и ветроустойчивых (>1 мм) агрономически ценных агрегатов в почве до оптимальных параметров (более 55%) и тем самым оказывают разностороннее воздействие на плодородие почвы: улучшают водно-физические и химические свойства, усиливают биологическую активность почв, повышают противозерозийную стойкость почв, предотвращают эрозионные процессы, что в конечном счете не только положительно сказывается на вегетации сельскохозяйственных культур и их урожайности, но и является лимитирующим фактором для успешного применения агрохимических, мелиоративных и других почвоулучшающих мероприятий [1–6]. Обусловлено это сочетанием уникальных физико-химических, коллоидных и механических свойств ИПК [5, 7–9].

Исследование этих вопросов имеет огромное как теоретическое, так и практическое значение и в условиях Республики Казахстан, где 4.95 млн га земель сельскохозяйственных угодий являются активными очагами водной и 24.168 млн га ветровой эрозии почв [10]. Значительная часть этих земель неоднократно подвергалась смыву и выдуванию, что привело к сокращению не только пашни, но и пастбищных угодий. Преобладание ветровой эрозии связано, во-первых, с равнинным рельефом большей части Казахстана, во-вторых, с частыми сильными ветрами и, в-третьих, с легким механическим составом почвы (песчаным, супесчаным). В результате эрозионных процессов наблюдается ускоренная дегумификация почв (ежегодная потеря гумуса составляет порядка $1 \text{ т} \cdot \text{га}^{-1}$) [11]. Однако в Республике Казахстан до настоящего времени недостаточно уделяют внимания оптимизации физических условий плодородия почв, в том числе и при помощи искусственных структурообразователей. Экспериментальные данные по восстановлению оптимальной водопропрочной и ветроустойчивой структуры почв при помощи ИПК практически отсутствуют.

При создании ИПК для решения экологических проблем рассматриваются биосовместимые с живыми тканями, биоинертные, биоразлагаемые природные полимеры [12–18]. К числу перспективных, в частности, относятся рассматриваемые в данной работе природные полисахариды хитозан (ХТЗ) и натрийкарбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) [18, 19]. Существуют определенные технологические преимущества, способствующие освоению приведенных полимеров в промышленности: наличие распространенной и ежегодно возобновляемой сырьевой базы, дешевизна и доступность производства [18, 20, 21]. В то же время методы синтеза и физико-химические свойства ИПК, включающих указанные полимеры, до сих пор мало изучены.

Получение и исследование ИПК на основе биополимеров ХТЗ и Na-КМЦ невозможно без характеристики каждого из компонентов в отдельности.

Биополимер ХТЗ (поли β-1,4-2-дезоксигалакто-2-амино-Д-глюкопираноза) — продукт деацетилирования природного полисахарида хитина. Известно [21, 22], что наличие аминогрупп обуславливает поведение ХТЗ в растворе как полиэлектролита катионного типа, ХТЗ обладает рН-зависимой растворимостью (способностью легко растворяться в кислых средах и не растворяться в нейтральных и щелочных). Характерным свойством ХТЗ является способность его функциональных амино- и гидроксигрупп к образованию внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей, стабилизирующих различные конформационные состояния макромолекул ХТЗ в растворе — от глобулы до вытянутой цепи [21, 23, 24].

Na-КМЦ — натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с химической формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]_n$, где $x = 0.08–1.5$, $n = 370–2950$, производное целлюлозы, в которой карбоксиметильная группа ($-CH_2COOH$) соединяется с гидроксильными группами глюкозных мономеров и в водных растворах обладает свойствами полианиона. На свойства полиэлектролита влияет молекулярная масса и степень замещения в макромолекулярной цепи гидроксильных групп карбоксиметильными. Na-КМЦ способна формировать вязкий коллоидный раствор, длительное время не утрачивающий своих свойств.

Таким образом, ХТЗ и Na-КМЦ благодаря широкому набору активных функциональных групп катионного и анионного характера обеспечивают возможность образования между полимерами ион-ионных связей различной прочности, что создает предпосылки для регулирования активности и стабильности ИПК.

Целью настоящего исследования являлась разработка метода получения ИПК с высокими показателями физико-механических свойств и структурообразующих способностей из природных полисахаридов ХТЗ и Na-КМЦ для освоения приемов направленного структурирования почв в условиях опустынивания.

Экспериментальная часть

В соответствии с поставленной целью в работе в качестве комплексообразующих полимеров использовали образцы химически чистых реактивов ХТЗ с молекулярной массой $M_M = 500$ кДа, степенью деацетилирования СД 80% и Na-КМЦ с молекулярной массой $M_w \sim 250\,000$, степенью замещения 0.7 (поставки производства Sigma-Aldrich, США). Синтез ИПК осуществляли путем смешивания модельных эквимольных растворов ХТЗ с концентрацией полимера 0.01 моль $\cdot$ л $^{-1}$ в 0.1 М растворе хлороводородной кислоты с 0.01 М водным раствором Na-КМЦ в объемных соотношениях $[ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90$ при температуре 298 К. Полученную реакционную смесь интенсивно перемешивали на шейкере (модель LS 110, LOIP, Россия) в течение 1 ч при скорости 150 об $\cdot$ мин $^{-1}$ и выдерживали в течение 1 сут при комнатной температуре, после чего центрифугировали 15 мин при 3500 об $\cdot$ мин $^{-1}$ и отделяли осадок ИПК. После отмывания ИПК дистиллированной водой конечный продукт подвергали лиофилизации (FreeZone, Labconco, США).

Для изучения процесса комплексообразования, химического состава и физико-механических свойств ИПК использовались общепринятые стандартные и специализированные методы исследования полимерных систем [9].

Закономерности образования и состав образующихся ИПК устанавливали кондуктометрическим методом с использованием кондуктометра S230 Seven Compact Mettler Toledo (Швейцария).

Структуру полученных ИПК устанавливали методом ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировали на приборе ИК Фурье-спектрометре Carry 660 Agilent (США), снабженном ATR-приставкой, в области от 400 до 4000 см $^{-1}$.

Размеры и заряд частиц ИПК определяли методом динамического лазерного светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS 90 (Malvern, Великобритания).

Исследование реологических свойств растворов синтезированных ИПК проводили на ротационном вискозиметре RheolabQC, AntonPaar (Австрия) с ра-

бочим узлом цилиндр–цилиндр в интервале напряжений сдвига 3–600 Па и скоростей сдвига от 1 до 100 с⁻¹ при комнатной температуре;

Изучение механических характеристик пленок из индивидуальных полимеров, ИПК систем на их основе и почвенных структураторов проводили при комнатной температуре на приборе TAxT plus Texture analyzer (Stable MicroSystems, Великобритания) в режиме сжатия с использованием P/5S со скоростью 0.1 мм·с⁻¹. Для получения пленок исходные полимеры и смеси ИПК выливали на полимерную подложку и испаряли при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении до воздушно-сухого состояния [25]. Для получения почвенных структураторов использовался способ последовательного опрыскивания почвы растворами индивидуальных полимеров. В качестве модельной почвы был выбран образец верхнего слоя урбанозема до глубины 0–20 см, который после высушивания до воздушно-сухой массы и просева через сито 0.25 мм был помещен в чашку Петри. Полученные полимерные пленки и почвенные структуры фиксировали на предметном столике прибора и регистрировали диаграмму сжатия образца, в результате определяли величины модуля упругости по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка кривой сжатия $\sigma = f(\epsilon)$ [26].

Для агроэкологической оценки структурности почвы с целью оптимизации ее водоудерживающей способности и устойчивости к дефляции и водной эрозии проведены лабораторные опыты по изучению влияния раздельного внесения индивидуальных полимеров и ИПК на их основе на водопроницаемость урбаноземов по следующей схеме:

1. Почва, не обработанная исходными полимерами и ИПК на их основе (контроль).
2. Почва, обработанная 0.01 М ХТЗ.
3. Почва, обработанная 0.01 М Na-КМЦ.
4. Почва, обработанная ИПК состава [ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70.

Определение водопроницаемости почвы проводили в прозрачных стеклянных трубках диаметром 4 см, наполненных до высоты 20 см изучаемой почвой. Поддерживался постоянный напор воды в 5 см. Учет впитавшейся (профильтрованной) воды проводился в течение 1 ч через каждые 5–10 мин, затем через большие промежутки времени до установления постоянного расхода воды через трубку. Кроме того, фиксировалось время падения первой капли.

Водопроницаемость почвы за каждый промежуток времени (за каждые 5, 10 мин и первый час наблюдений) рассчитывали по формуле [27]

$$q_w = \frac{Q \cdot 10}{ST},$$

где q_w — водопроницаемость (или скорость потока) (мм·мин⁻¹) при данной температуре, Q — количество просачивающейся воды (см³), 10 — пересчет см³ в мм водного столба, S — площадь сечения трубки (см²), T — время (мин).

Скорость потока за первый час сравнивали с оценочной шкалой Н. А. Качинского [28].

Полученные данные по водопроницаемости после насыщения почвы водой использовались для расчета коэффициента фильтрации [29, 30]:

$$K_\phi = q_w \frac{l}{h_1 + l},$$

где K_ϕ — коэффициент фильтрации (мм·мин⁻¹), q_w — водопроницаемость (или скорость потока) (мм·мин⁻¹) при данной температуре, h_1 — постоянно поддерживаемый слой воды на поверхности почвы (см), l — высота слоя почвы в трубке (см).

Для приведения коэффициента фильтрации K_ϕ , полученного в лабораторных условиях при комнатной температуре к стандартной величине, использовалась температурная поправка Хазена [28], позволяющая сравнить результаты с оценочной шкалой Н. А. Качинского:

$$K_{10} = \frac{K_t}{0.7 + 0.03t},$$

где K_{10} — коэффициент фильтрации, приведенный к температуре +10°C (мм·мин⁻¹); K_t — коэффициент фильтрации, найденный в опыте при температуре воды t ; t — температура.

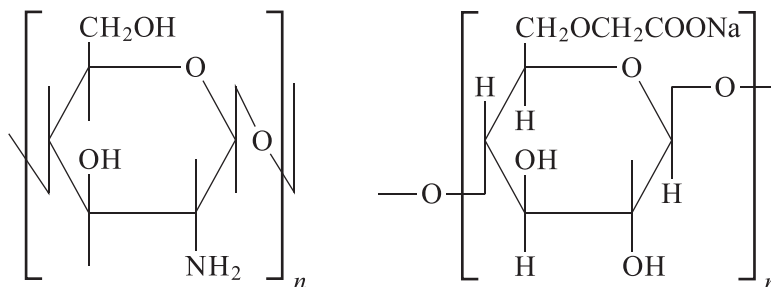
Для проведения лабораторных опытов по искусственному структурированию почвы были отобраны образцы почв в шести точках по ул. Би-Боранбая г. Семей Восточно-Казахстанской области. Территория отбора проб находится в оживленной транспортной зоне с интенсивностью транспортного потока 1140 ед·ч⁻¹. Точечные пробы отбирали на расстоянии 5 м от дорожного покрытия с участков размером 1 м², не покрытых газоном, из слоя почвы 0–20 см методом конверта. Отбор почвенных образцов осуществляли согласно общепринятой в почвоведении методике [31]. В лабораторных условиях проводилась первичная обработка почвенных образцов, их пробоподготовка к агрохимическому анализу. В почвенных образцах определены основные агрохимические показатели по соответствующим методикам: гранулометрический состав — методом Качинского, активная кислотность ($pH_{\text{водн}}$) и обмен-

ная кислотность ($\text{pH}_{\text{сол}}$) — потенциометрическим методом с использованием рН метра рН-150МИ (Россия) [32], валовый углерод органического вещества — методом И. В. Тюрина в модификации В. Н. Симакова [33], подвижный фосфор — методом Кирсанова, гидролитическая кислотность (H_r) — методом Каппена, сумма поглощенных оснований (S) — методом Каппена–Гильковица [34, 35].

Все исследования проводили в трехкратной повторности. Вариационный статистический анализ полученных данных проводился с помощью программы Excel. Достоверность разницы определялась по параметрическим и непараметрическим показателям в зависимости от результатов проверки выборки на нормальность.

Обсуждение результатов

В настоящей работе ИПК на основе ХТЗ и Na-КМЦ, а также исходные комплексообразующие полимеры были впервые применены в качестве почвенных структурообразователей на урбаноземах. В связи с этим необходимо было в первую очередь методом смешения растворов индивидуальных полимеров изучить особенности комплексообразования, а именно состав и структуру полученных ИПК, т. е.



Были исследованы фазовое состояние и особенности межмолекулярного взаимодействия в смесях 0.01 МХТЗ в 0.1 М HCl и 0.01 М водного раствора Na-КМЦ.

Формирующийся непосредственно после смешения растворов полиэлектролитов случайный первичный комплекс неравновесен и нерегулярен, менее плотно упакован и имеет значительно больший свободный объем. В результате внутрикомплексной перестройки первичный комплекс переходит в более упорядоченный вторичный комплекс. При этом происходит образование новых связей или исправление дефектов конформации первичного комплекса [37]. Образованные вторичные комплексы могут иметь в цепи одновременно участки как с упорядоченной структурой, когда противоположно заряженные ионные группы находятся в прочной взаимосвязи и на-

доказательства их наличия, а не присутствия механической смеси исходных полимеров.

Как известно, ИПК являются продуктами реакции взаимодействия химически комплементарных полимеров. Комплементарными называются разнородные макромолекулы, содержащие функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям, а геометрическое строение цепей не создает препятствий для возникновения достаточно большого числа межмолекулярных связей. Это могут быть водородные связи, электростатические, ион-дипольные, ван-дер-ваальсовы и гидрофобные взаимодействия. Функциональные группы, участвующие в реакции ИПК, могут располагаться как в основной цепи, так и в боковых группах, а также на поверхности глобулярных и других частиц [36].

В нашем случае исходные комплексообразующие полиэлектролиты содержат ионогенные группы (слабое полиоснование ХТЗ — первичные, вторичные и третичные аминогруппы, соль слабой поликислоты Na-КМЦ — метилкарбоксильную группу). Образование ИПК возможно в водных растворах посредством связывания противоположно заряженных ионов при ионизации их реакционноспособных функциональных групп. Структурные формулы хитозана (слева) и натрий-карбоксиметилцеллюлозы (справа) приведены ниже:

блюдается гидрофобизация данного участка, так и с неупорядоченной структурой, когда ионные группы не связаны между собой. Посредством гидрофобных взаимодействий происходит агрегация вторичных комплексов в надмолекулярную структуру, приводящую к энергетически более благоприятному и стабильному состоянию, поэтому конечные агрегаты ИПК часто нерастворимы в воде. Схематически процесс комплексообразования можно представить следующим образом: смешение (полиоснование + + поликислота) → первичный комплекс → изменение конформации первичного комплекса → вторичный комплекс → агрегация вторичного комплекса → образование ИПК [38].

Визуальным свидетельством комплексообразования ХТЗ и Na-КМЦ является образование осадка, не-

растворимого в воде и кислых растворах (рН 4.5–5.5). Полученные осадки ИПК представляли собой белую гелеобразную массу без запаха, стабильную при центрифугировании, максимальная масса осадка была установлена для состава ИПК 30:70 (рис. 1).

Результаты кондуктометрического и ИК спектроскопического исследований процесса комплексообразования в системе ХТЗ–Na-КМЦ для изучаемых объемных соотношений представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, *а*, кривая кондуктометрического исследования имеет ярко выраженный перегиб при соотношении $[ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70$, что, согласно основам физико-химического анализа, свидетельствует об образовании индивидуально соединения — ИПК состава $[ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70$. Выявленное объемное соотношение для взаимодействующей пары полиэлектролитов характеризует формирование нестехиометрического ИПК. При смешивании растворов полиэлектролитов в определенных технологических условиях возможно образование стабилизированных ионными, водородными и другими видами связей стехиометрических и нестехиометрических ИПК, свойства которых могут варьироваться в широких пределах [9, 18, 25]. Например, нестехиометрические ИПК, содержащие одновременно разнородные, как связанные, так и не связанные между собой функциональные группы, позволяют создавать связующие добавки для окомкования агломерационных материалов со свойствами, отличными от свойств применявшихся ранее исходных полимеров. При добавлении ИПК связующих в

почву нестехиометрического состава в отличие от обычного способа окомкования, когда гидрофобные частицы комплекса удерживаются в комке почвенного материала исключительно за счет механического воздействия, несвязанные функциональные группы ИПК дополнительно обеспечивают сцепление частиц различной природы на его поверхности. При этом обеспечиваются высокие прочностные свойства получаемых комков материала.

Формирование ИПК при взаимодействии ХТЗ и Na-КМЦ подтверждено также методом ИК Фурье-спектроскопии в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$. Получены ИК спектры ХТЗ, Na-КМЦ и ИПК на их основе (рис. 2–*з*). В области спектров между 3600 и 2800 см^{-1} можно наблюдать характерные для полисахаридов полосы поглощения: ν_{O-H} (полоса поглощения $3700-3000\text{ см}^{-1}$), ν_{C-H} (полоса поглощения $3000-2800\text{ см}^{-1}$), $\nu_{C=O}$ (полоса поглощения $1800-1500\text{ см}^{-1}$), ν_{NH_2} (полоса поглощения $1600-1317\text{ см}^{-1}$) [39–41]. Наличие интенсивных колебаний полос поглощения в интервале, характерном для амидных групп в структуре полисахарида, свидетельствует о том, что исходный ХТЗ имеет высокую степень деацетилирования [18]. Спектры ИПК объединяют полосы, связанные с ХТЗ и Na-КМЦ. Основные изменения происходят в области спектров полос поглощения NH_2 -групп и метилкарбоксильных групп, что свидетельствует об их электростатическом взаимодействии при формировании ИПК [41].

Методом динамического лазерного светорассеяния был исследован ζ -потенциал синтезируемых ИПК для всех изучаемых составов $[ХТЗ]:[Na-КМЦ]$, который характеризует степень адсорбции ионных групп взаимодействующих полиэлектролитов (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при соотношении $[ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70$ ζ -потенциал достигает нулевого значения, т. е. в полученном ИПК положительный заряд аминогруппы ХТЗ полностью нейтрализуется отрицательным зарядом метилкарбоксильной группы Na-КМЦ, что, вероятно, связано с гидрофобным или электростатическим взаимодействием макромолекул полисахаридов и свидетельствует о кооперативном комплексообразовании. Как известно, иногда при падении ζ -потенциала до нуля не все столкновения частиц приводят к максимальной скорости коагуляции. В нашем случае увеличение в смеси коллоидного раствора количества полиэлектролита Na-КМЦ и отрицательный ζ -потенциал увеличивают заряд и притяжение противоионов, что в свою очередь вызывает образование осадка ИПК с максимальным радиусом частиц при соотношении $[ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 20:80$ (рис. 3).

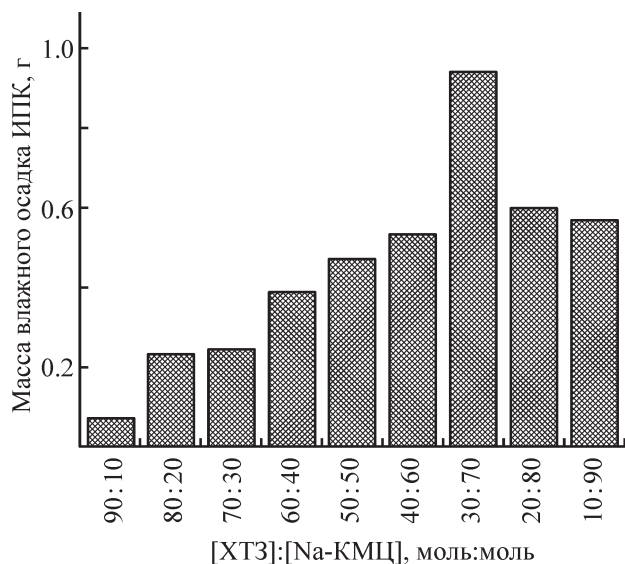


Рис. 1. Массы влажных осадков ИПК различных соотношений состава $[ХТЗ]:[Na-КМЦ]$.

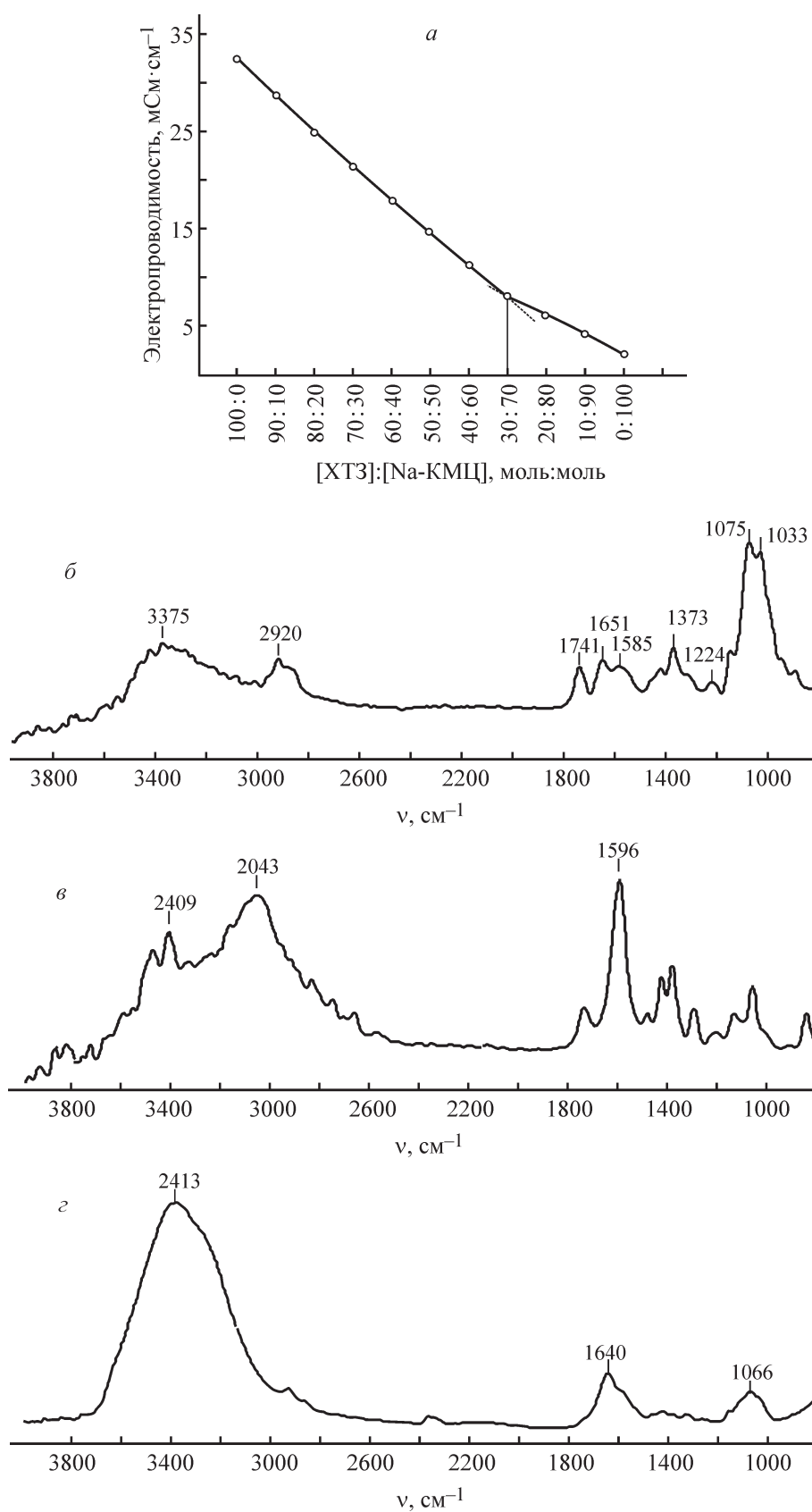
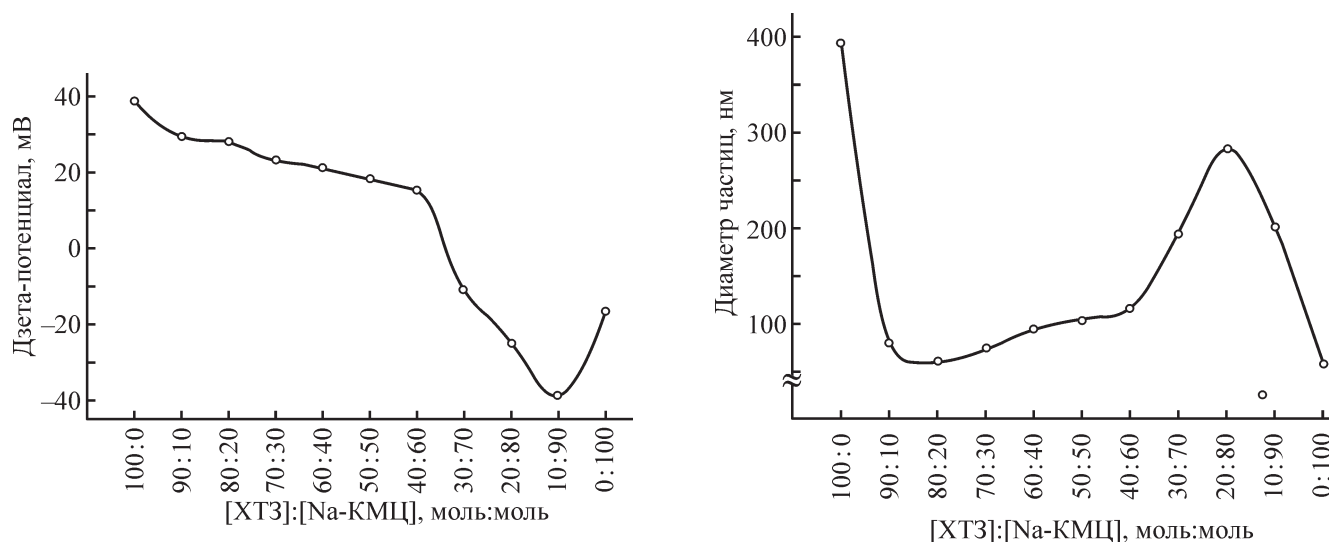


Рис. 2. Кондуктометрические (а) и ИК спектроскопические (б — ХТЗ, в — Na-КМЦ, г — [ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70) исследования образования и состава ИПК.

Рис. 3. ζ -потенциал и диаметр частиц ИПК различного состава [ХТЗ]:[Na-КМЦ].

Были исследованы реологические свойства смесей ИПК [ХТЗ]:[Na-КМЦ]. Изучение реологических свойств водных растворов ИПК весьма информативно, поскольку именно реологические свойства чувствительны к изменениям молекулярной структуры полимеров полисахаридов и их комплексов [42]. Реологическое поведение полимерных систем определяется механизмом их формирования, для которого особое значение имеет природа, расположение и взаимодействие функциональных групп полимерной матрицы.

Как видно из рис. 4, наиболее высокая величина напряжения сдвига установлена в растворе комплекса состава 30:70 и определяется высокой степенью сцепления разветвленных структур и высокой интенсивностью межмолекулярных взаимодействий исходных полимеров [9], что соответственно приводит к уменьшению размеров ассоциатов ИПК и их прочности.

Таким образом, в результате проведенных комплексных физико-химических исследований установлено, что при взаимодействии биополимеров ХТЗ и Na-КМЦ происходит комплексообразование с оптимальным вариантом состава композиции ИПК 30:70.

На основе изученных исходных полимеров и оптимального варианта ИПК системы из водных растворов были изготовлены пленочные материалы и проведена оценка механических свойств их образцов в воздушно-сухом состоянии. Механическая прочность является важной характеристикой ИПК, так как они должны переносить различные нагрузки и сохранять целостность структуры в качестве структурообразователей почвы.

Пленкообразование на полимерной подложке и формирование почвенных структураторов при ком-

натной температуре для исходных полиэлектролитов и оптимального состава ИПК [ХТЗ]:[Na-КМЦ] составляло 3 сут. Механические характеристики сформированных пленок приведены в табл. 1 и почвенных структураторов — на рис. 5.

Как видно из данных табл. 1 и рис. 5, модуль упругости пленки ИПК превышает прочность пленки из ХТЗ, а модуль упругости почвенных структураторов, обработанных ИПК, выше прочности почвенных структураторов, обработанных индивидуальными полимерами, что показывает вклад кооперативных взаимодействий в стабилизацию структуры ИПК.

Таким образом, можно заключить, что использование ИПК на основе системы ХТЗ–Na-КМЦ в качестве структурирующих агентов почв, подверженных опустыниванию, представляет практический интерес.

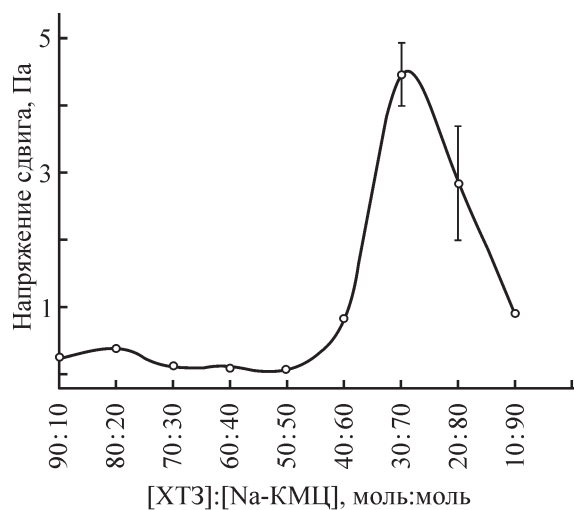


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от соотношения [ХТЗ]:[Na-КМЦ].

Таблица 1

Механические характеристики пленок из хитозана, натрийкарбоксиметилцеллюлозы и ИПК на их основе

Состав пленки	Модуль упругости, Па
Na-КМЦ	1.28 ± 0.34
ХТЗ	0.26 ± 0.08
ИПК [ХТЗ]:[Na-КМЦ]= 30:70	0.5 ± 0.1

Применение ИПК для улучшения структуры почвы связано с его влиянием на водно-физические свойства почвы. К таким свойствам в первую очередь относится водопроницаемость, определяющая оптимальный запас воды для растений и интенсивность процессов эрозии. Оптимизация водопроницаемости особенно актуальна для городских почв — урбаноземов, нижние слои которых под влиянием строительных работ и автотранспорта, промышленных выбросов сильно уплотняются, а верхние — распыляются, обесструктурируются [43, 44]. Следует отметить, что при этом профиль почв нарушен настолько, что отношение городских почв к определенному почвенному типу правомерно лишь по генезису.

В табл. 2 представлены результаты исследования основных агрохимических показателей исследуемого урбанозема, сформированного на светло-каштановой почве.

Полученные данные свидетельствуют о том, что верхние горизонты исследованного урбанозема, расположенного вдоль автодороги, характеризовались песчаным механическим составом, нормальным содержанием органического вещества и гумуса, щелочной реакцией среды [45], очень низким содержанием подвижного фосфора, высоким значением суммы поглощенных оснований. Подщелачивание почвы и высокое содержание поглощенных оснований обусловлено большим количеством поступающей с автодороги пыли, содержащей карбонаты кальция и магния, а также разбрызгиванием калийных солей в зимний период для борьбы с гололедицей. Достаточное содержание органического вещества

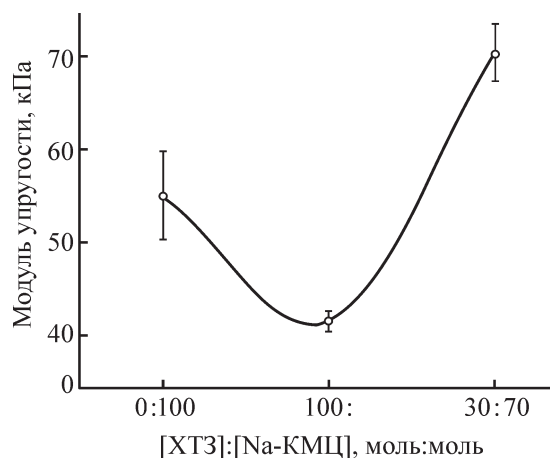


Рис. 5. Исследование механической прочности почвенных структураторов.

(не менее 4% гумуса) связано с загрязнением верхних горизонтов урбанозема органополютантами от автотранспорта, частицами сажи и пыли от битумно-асфальтовых смесей. В целом поверхностные слои урбанозема значительно нарушены и претерпели снижение плодородия: нарушение структуры, ухудшение аэрации, водно-физических свойств, отсутствие накопления жизненно важных питательных элементов, закрепление загрязнителей, поступающих с выбросами автотранспорта и промышленных предприятий.

Была исследована водопроницаемость урбанозема до и после обработки исходными полимерами и ИПК на их основе (табл. 3).

Процесс водопроницаемости включает две стадии: быстрое впитывание свободной воды в ненасыщенную влагой почву — влагопроводность; медленное и стабильное движение воды в почве, поры которой полностью заполнены водой, — фильтрацию. В нашем опыте средняя водопроницаемость зафиксирована в 3-м варианте, в остальных вариантах — хорошая водопроницаемость. Таким образом, урбанозем после обработки 0.01 М Na-КМЦ приобрел тонкопористую и плотную структуру, и его водопроницаемость снизилась. При слабой водопроницаемости часть воды стекает по поверхности, что приводит к вымоканию и смыву почвенной поверхности и непродуктивному расходу влаги. Обработка урбанозема 0.01 М ХТЗ и ИПК

Таблица 2

Агрохимические показатели поверхностных горизонтов (0–20 см) урбанозема г. Семей Восточно-Казахстанской области

$c_{\text{орг}}, \%$	$\text{pH}_{\text{водн}}$	$\text{pH}_{\text{сол}}$	$H_p, \text{мг-экв/100 г}$	$\text{P}_2\text{O}_5, \text{мг/100 г}$	$S, \text{мг-экв/100 г}$
3.68	8.11	7.92	3.67	2.018	60.48

Таблица 3

Водопроницаемость урбанозема до и после обработки исходными полимерами и ИПК на их основе

Вариант опыта	Показатели водопроницаемости, мм·мин ⁻¹			Разновидность по шкале [28, 46]
	q_w	K_ϕ	K_{10}	
1 — почва без внесения исходных полимеров и ИПК (контроль)	2.40	1.92	1.32	Водопроницаемая (хорошая)
2 — почва, обработанная 0.01 М ХТЗ	6.67	5.34	3.68	Сильно водопроницаемая (наилучшая)
3 — почва, обработанная 0.01 М Na-КМЦ	2.00	1.60	1.10	Водопроницаемая (удовлетворительная)
4 — почва, обработанная ИПК состава [ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70	2.83	2.26	1.56	Водопроницаемая (хорошая)

состава [ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70 улучшила водопроницаемость почвы, что свидетельствует о ее крупнопористой структуре и агрегировании почвенных частиц, повышающих устойчивость к эрозии почвы и создающих хороший запас воды в корнеобитаемом слое.

Выводы

Исследовано образование интерполимерного комплекса при взаимодействии двух биополимеров хитозана и натрийкарбоксиметилцеллюлозы, стабилизация которого происходит в результате ион-ионных связей между макромолекулами. В отличие от исходных полимеров полученный интерполимерный комплекс нерастворим в воде и слабокислых растворах (рН 4.5–5.5).

Объемное соотношение для взаимодействующей пары полиэлектролитов, характеризующее формирование нестехиометрического интерполимерного комплекса, составляет 30:70. При этом полученный интерполимерный комплекс имеет максимальную массу осадка, нулевой дзета-потенциал, наиболее высокую величину напряжения сдвига, небольшой диаметр частиц в сравнении с другими вариантами состава композиции из исходных полимеров.

Обработка урбанозема интерполимерным комплексом состава [ХТЗ]:[Na-КМЦ] = 30:70 повысила механическую прочность почвенных структураторов и улучшила водопроницаемость почвы, что свидетельствует об агрегировании почвенных частиц и крупнопористой структуре, повышающих устойчивость почвы к водной и ветровой эрозии и создающих хороший запас воды в корнеобитаемом слое.

Работа выполнена в рамках грантового финансирования МОН РК, AP05134681 «Разработка техноло-

гии предотвращения опустынивания земель на основе интерполимерных комплексов».

Список литературы

- [1] Карабанова В. Б., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37А. № 11. С. 1861–1867.
- [2] Лезов А. В., Мельникова А. В., Коломиец И. П., Рюмцев Е. И., Бакеев К. Н., Ян Мин Шу, Зезин А. Б., Макнайт В. Дж., Кабанов В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37А. № 11. С. 1904–1909.
- [3] Коробко Т. А., Изумрудов В. А., Зезин А. Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 33А. № 1. С. 87–92.
- [4] Мухамедов Г. И. Интерполимерные комплексы на основе аминокислотных мочевиноформальдегидных олигомеров и полимеров и их применение: Автореф. докт. дис. Ташкент, 1991. 45 с.
- [5] Кабанов В. А., Зезин А. Б., Касаикин В. А., Ярославов А. А., Топчиев Д. А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 595–601 [Kabanov V. A., Zezin A. B., Kasaikin V. A., Yaroslavov A. A., Topchiev D. A. // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. N 3. P. 288–291].
- [6] Алдошина И. В., Зансохова М. Ф., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 4. С. 776–783.
- [7] Хафизов М. М. // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43Б. № 5. С. 915–919 [Khafizov M. M. // Polym. Sci. Ser. B. 2001. V. 43. N 5–6. P. 140–143].
- [8] Федосеева Е. Н., Смирнова Л. А., Федосеев В. Б. // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачева. 2008. № 4. С. 59–64.
- [9] Кабанов В. А. // Успехи химии. 2005. № 74 (1). С. 5–23 [Kabanov V. A. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. N 1. P. 3–20].

- [10] Экологические индикаторы мониторинга и оценки окружающей среды. Е. Земельные ресурсы. 22. Районы, подверженные эрозии почв. URL: http://stat.gov.kz/faces/homePage/ecolog?_afzLoop=365426874273334#%40%3F_afzLoop%3D365426874273334%26_adf.ctrl-state%3-Dmaguam3d_92 (дата обращения: 25.07.2018).
- [11] Панин М. С. Экология Казахстана. Семипалатинск: ТОО «Эверо», 2005. 547 с.
- [12] Rhazi M., Tolaimate J., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A., Meray M. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. N 8. P. 1523–1530.
- [13] Riccardo A. A. // Carbohydr. Polym. 2009. N 77. P. 1–9.
- [14] Kumari Rinki, Dutta P. K. // Int. J. Biol. Macromol. 2010. N 46. P. 261–266.
- [15] Riccardo A. A. // Carbohydr. Polym. 2009. N 76. P. 167–182.
- [16] Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
- [17] URL: http://www.cleandex.ru/articles/2015/10/01/bioplastics_publication (дата обращения: 25.07.2018).
- [18] Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А. // Успехи химии. 2008. № 77 (9). С. 854–869 [Krayukhina M. A., Samoilova N. A., Yamskov I. A. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 9. P. 799–813].
- [19] Камская В. Е. // Науч. обозрение. Биол. науки. 2016. № 6. С. 36–42.
- [20] Гартман О. Р., Воробьева В. М. // Фармацевтические науки. 2013. № 6. С. 1188–1192.
- [21] Курченко В. П., Буга С. В., Петрашкевич Н. В., Буткевич Т. В., Ветошкин А. А., Демченков Е. Л., Лодыгин А. Д., Зуева О. Ю., Варламов В. П., Бородин О. И. // Тр. БГУ. 2016. Т. 22. № 8. С. 110–126.
- [22] Гамзааде А. И., Скляр А. М., Павлова С. А., Рогожин С. В. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 11А. Ч. 1. С. 594–597 [Gamzaade A. I., Sklyar A. M., Pavlova S. A., Rogozhin S. V. // Polym. Sci. USSR. 1981. V. 23. N 3. P. 665–669].
- [23] Погодина Н. В., Павлов Г. М., Бушин С. В., Мельников А. Б., Лысенко Е. Б., Нудьга Л. А., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 2. С. 232–239 [Pogodina N. V., Pavlov G. M., Bushin S. V., Mel'nikov A. B., Lysenko Y. B., Nud'ga L. A., Marшева V. N., Marchenko G. N., Tsvetkov V. N. // Polym. Sci. USSR. 1986. V. 28. N 2. P. 251–259].
- [24] Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталева А. З., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 2. С. 240–244 [Pogodina N. V., Yevlampiyeva N. P., Khrustaleva A. Z., Marшева V. N., Marchenko G. N., Tsvetkov V. N. // Polym. Sci. USSR. 1986. V. 28. N 2. P. 260–265].
- [25] Инагамов С. Я., Каюмходжаев Ф. С., Абзалов А. А. // Науч. обозрение. Биол. науки. 2017. № 2. С. 71–74.
- [26] Бузинова Д. А., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 31–38.
- [27] Кулагина В. И., Григорьян Б. Р., Грачев А. Н., Рязанов С. С. // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 11. С. 129–133.
- [28] Качинский Н. А. Физика почвы. Ч. 2. Водно-физические свойства и режимы почв. М.: Высш. шк., 1970. 358 с.
- [29] Пузанов А. В., Бабошкина С. В., Рождественская Т. А., Балыкин С. Н. // Вестн. Алтай. гос. аграр. ун-та. 2014. № 7 (117). С. 48–55.
- [30] Шейн Е. В. Курс физики почв. М.: МГУ, 2005. 432 с.
- [31] ГОСТ Р 53123–2008. Качество почвы. Отбор проб. Ч. 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы. М.: Стандартинформ, 2009. 28 с.
- [32] Громовик А. И., Йонко О. А. Современные инструментальные методы в почвоведении. СПб: Воронеж, 2010. 60 с.
- [33] Новицкий М. В., Донских И. Н., Чернов Д. В. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. СПб: Проспект Науки, 2009. 320 с.
- [34] Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почвы. М.: МГУ, 1970. 487 с.
- [35] Агрохимические методы исследования почв / Под ред. А. В. Соколова. М.: Наука, 1975. 656 с.
- [36] Изумрудов В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 7. С. 1570–1595 [Izumrudov V. A., Zezin A. B., Kabanov V. A. // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. N 7. P. 792–806].
- [37] Бовальдинова К. А. Получение и свойства «умных» чувствительных к давлению адгезивов на основе интерполимерных комплексов: Автореф. канд. дис. М., 2018. 20 с.
- [38] Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12. № 5. С. 329–331.
- [39] Kondo T. // Cellulose. 1997. N 4. P. 281–292.
- [40] Liang C. Y., Marchessault R. H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 71–84.
- [41] Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем сшивания. Л.: Наука, 1988. 295 с.
- [42] Тураев А. С., Шомуратов Ш. А., Мухамеджанова М. Ю., Хайтметова С. Б., Ходжакова Д. А. // Химия раст. сырья. 2008. № 4. С. 35–40.
- [43] Балацкий Д. В., Швецов А. Я. // Вестн. Алтай. гос. аграр. ун-та. 2003. № 4. С. 36–38.
- [44] Шорина Т. С., Попов А. В., Укенов Б. С. // Вестн. Оренбург. гос. ун-та. 2013. № 6 (155). С. 134–137.
- [45] Добровольский В. В. // Развитие идей В. И. Вернадского в геологических науках. М.: Наука, 1999. С. 86–96.
- [46] ГОСТ 25100–2011. Грунты. Классификация. М.: Стандартинформ, 2013. 44 с.