

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
А.Б. ЗЕЗИНА

УДК 541(64+49):547.31

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГУМАТОВ КАЛИЯ
И ПОЛИ(ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА)
ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЕСЧАНОГО ГРУНТА

© 2019 г. И. Г. Панова^{a,*}, Д. Д. Хайдапова^b, Л. О. Ильясов^a, А. А. Киушов^a,
А. Б. Умарова^b, А. В. Сыбачин^a, А. А. Ярославов^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Факультет почвоведения
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: igpan@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2019 г.

После доработки 22.07.2019 г.

Принята к публикации 05.08.2019 г.

Описано получение электростатических комплексов между катионным полимером, поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом), и природными полианионами, гуматами калия. Поликомплексы сохраняли устойчивость в водном растворе в течение длительного времени (до 3 месяцев) или формировали осадки, которые легко ресуспендировались при встряхивании образца. При нанесении водных растворов/суспензий поликомплексов на поверхность песка формировались полимерно-песчаные покрытия (корки), механическая прочность которых увеличивалась с ростом содержания поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) в поликомплексе. Наибольшую сопротивляемость к воде (водостойкость) имеют корки с высокой долей взаимно нейтрализованных участков обоих полимеров. Для таких корок потеря песка при поливе водой составляла от 0 до 2%. Разработанные поликомплексные рецептуры могут быть использованы для стабилизации почвы и грунта против водной и ветровой эрозии.

DOI: 10.1134/S230811391906010X

ВВЕДЕНИЕ

Процессы деградации земель происходят во всем мире и являются глобальными социальными, экономическими и экологическими проблемами современности, вызванными изменением климата и антропогенной деятельностью [1, 2]. Основная причина деградации — разрушение верхнего плодородного слоя земли (почвенного слоя) под действием воды и ветра, иначе говоря, водная и ветровая эрозия [3, 4]. Для стабилизации почвы используют различные подходы, включая механические [5, 6], биологические [7, 8] и химические [9, 10]. Последние представляют особый интерес вследствие коммерческой доступности компонентов, используемых для получения стабилизирующих рецептур, их невысокой стоимости и относительно простой технологии нанесения рецептур на поверхность почвы [10].

В качестве химических стабилизаторов почвы часто выступают полимеры с ионогенными группами (катионными или анионными, или теми и другими), которые способны эффективно адсорбироваться на поверхности сыпучих объектов [11,

12]. Накопленный к настоящему времени опыт работы с полимерными связующими показывает, что оптимальный результат может быть достигнут, если полимеры содержат в себе протяженные гидрофильные и гидрофобные участки [13, 14]. Первые взаимодействуют с гидрофильными областями на поверхности частиц почвы и грунта и склеивают их. Вторые вызывают тот же эффект в отношении гидрофобных участков. Это приводит к резкому увеличению эффективности связывания и одновременно обеспечивает равномерное распределение связующего в слое почвы/грунта. Такому условию идеально удовлетворяют интерполиэлектродитные комплексы (ПЭК), продукты кооперативного взаимодействия противоположно заряженных полимеров, катионного и анионного [14–16]. В зависимости от заряд-зарядового соотношения компонентов могут быть получены два типа ПЭК: не растворимые в воде *стехиометричные поликомплексы* и *нестехиометричные поликомплексы*, несущие избыточный положительный либо отрицательный заряд, кото-

рые растворимы в воде и водно-солевых растворах [17, 18].

В настоящей работе описано формирование и свойства поликомплексов, образованных катионным полимером, поли(диаллилдиметаммоний хлоридом) (КАТ), и полианионами, гуматами калия (АНИ). Синтетический КАТ широко используется в качестве флокулянта для очистки сточных вод [19], природный АНИ – в качестве удобрений для почв с низким содержанием органических веществ и иммуностимуляторов для растений [20, 21]. Макромолекула кватернизованного полиамин КАТ заряжена положительно при всех значениях pH водного раствора. АНИ содержат несколько типов функциональных групп, включая карбоксильные (основной компонент), фенольные и первичные/вторичные аминогруппы; суммарный заряд АНИ зависит от pH раствора и становится все более отрицательным при переходе из кислой в нейтральную и далее в щелочную область [21, 22]. Особое внимание уделено использованию поликомплексов КАТ–АНИ разного состава для создания защитных (противоэрозионных) покрытий на неструктурированном сыпучем грунте, кварцевом песке. Варьирование состава поликомплекса позволило оптимизировать соотношения полимерных компонентов рецептуры для фиксации грунта. В более ранних работах авторы ограничивались, как правило, стехиометричными комплексами, менялась лишь химическая природа формирующих комплекс полимеров [12, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КАТ с $M_w = (400–500) \times 10^3$ (“Sigma-Aldrich”), АНИ с $M_w = 9.9 \times 10^3$ [23] (“Humintech”, Германия) и кристаллогидраты гидрофосфата и дигидрофосфата натрия (“Химмед”, Россия) использовали без предварительной очистки. Концентрацию КАТ представляли в виде количества молей катионных групп в литре раствора [КАТ]. Молярная концентрация анионных групп гуматов калия была определена ранее [23] и соответствовала $[COO^-] = 2.6 \times 10^{-4}$ моль/л в 0.01%-ном водном растворе АНИ (pH 7). Кварцевый песок с округлой формой зерен размером 0.1–0.2 мм очищали от примесей многочисленными промываниями в бидистиллированной воде.

Композиции ПЭК для обработки песка готовили простым смешением соответствующих объемов 1% КАТ и АНИ в слабо солевых буферных растворах с pH 7. Состав поликомплексов Q выражали в терминах отношения молярных концентраций ионизированных при pH 7 групп блокирующего полиэлектролита, взятого в недостатке, к ионизированным группам лиофилизующего полиэлектролита, взятого в избытке.

Гидродинамический диаметр частиц измеряли методом динамического светорассеяния на приборе “ZetaPlus” (“Brookhaven”, США), их электрофоретическую подвижность (ЭФП) – методом лазерного микроэлектрофореза на приборе “ZetaPlus” (“Brookhaven”, США). Для обработки результатов использовали программное обеспечение, предоставленное производителем прибора.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре URD-6 (Германия). Излучение – CuK_{α} , фильтрованное никелем. Микрофотографии получены в общефакультетской лаборатории электронной микроскопии биологического факультета МГУ на сканирующем аналитическом электронном микроскопе “JEOL, JSM-6380LA”, Япония (ускоряющее напряжение 20 кВ).

Прочностные характеристики полимерно-песчаной корки измеряли пенетрационным методом (погружением конуса) с использованием конического пластометра Ребиндера, Россия [24]. Образцы песчаного грунта с защитным слоем на поверхности готовили следующим образом. В пластиковые контейнеры помещали 60 г кварцевого песка, высота слоя грунта составляла 5 см, площадь поверхности ~ 16 см². С помощью пульверизатора на поверхность наносили 1%-ный раствор/суспензию поликомплекса с нормой расхода 3 л/м². Образцы сушили до постоянной массы на воздухе.

Все представленные результаты являются средними значениями, полученными в результате трехкратного повторения каждого эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За формированием поликомплексов следили, регистрируя заряд частиц в системе. Эксперименты проводили в фосфатном буфере с pH 7. В этих условиях размер (гидродинамический диаметр) частиц АНИ составлял 130 нм при ЭФП = -3.9×10^{-8} м²/В с. Добавление раствора КАТ к раствору АНИ приводило к нейтрализации полианиона, ЭФП, равное нулю, достигалось при соотношении [КАТ] : [АНИ] = 1 (рис. 1, кривая 1), т.е. при взаимной нейтрализации всех заряженных групп КАТ и АНИ в растворе. Последующее увеличение концентрации КАТ придавало частицам комплекса положительный заряд; предельное значение ЭФП = $+4 \times 10^{-8}$ м²/В с) достигалось при [КАТ] : [АНИ] = 2.1; pH 7.

Кривая 2 на рис. 1 отражает изменение ЭФП частиц ПЭК при “обратном титровании”, когда раствор АНИ добавляли к раствору КАТ. При [АНИ] : [КАТ] < 1 частицы поликомплекса несли отрицательный заряд, нейтрализация комплекса достигалась при [АНИ] : [КАТ] = 1, область [АНИ] : [КАТ] > 1 соответствовала поликомплексу с избыточным отрицательным зарядом. Таким

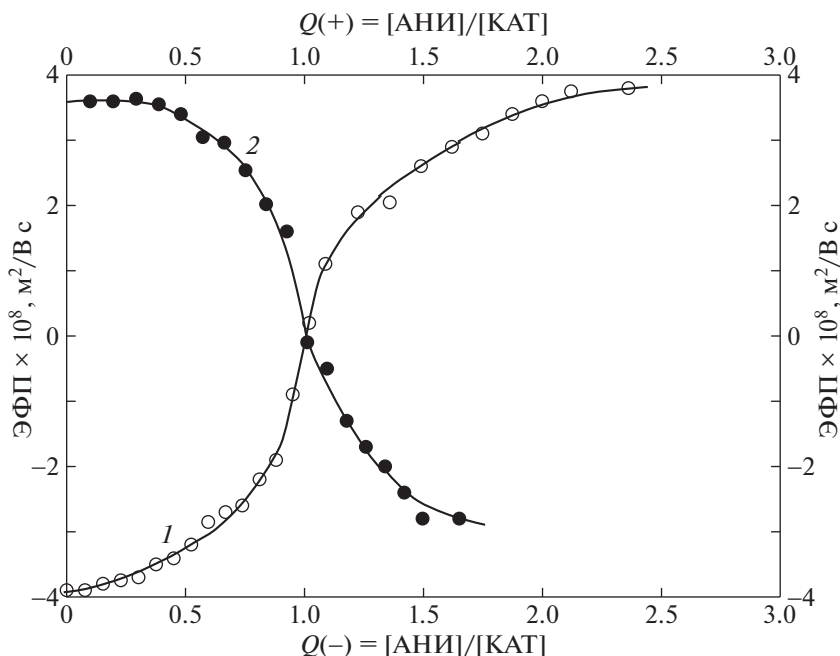


Рис. 1. Зависимость ЭФП частиц в 0.01%-ном растворе АНИ от соотношения функциональных групп $Q(-) = [КАТ]/[АНИ]$ (1) и в 5×10^{-3} М растворе КАТ от соотношения функциональных групп $Q(+)= [АНИ]/[КАТ]$ (2). Фосфатный буфер, 2×10^{-3} М, рН 7.

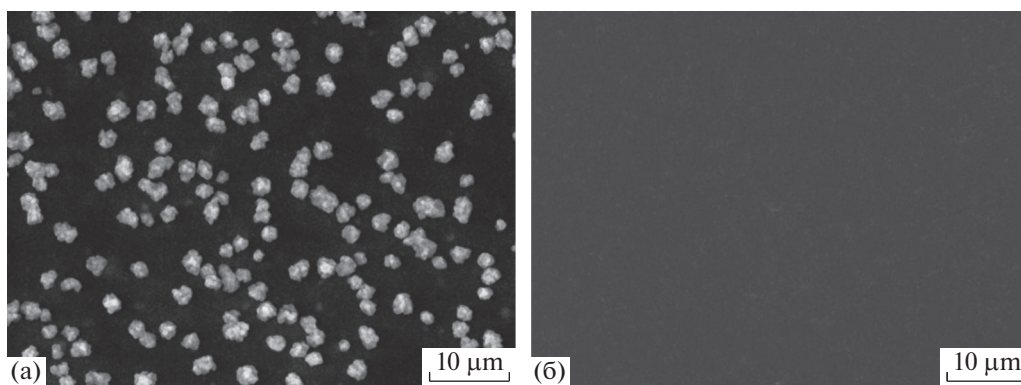


Рис. 2. Микрофотографии пленок, отлитых из 1%-ных дисперсий/суспензии эквимольной смеси АНИ/КАТ с $Q = 1$ (а), эквимольной смеси АНИ/КАТ после промыва в воде (б).

образом, формирование электронейтрального стехиометрического поликомплекса с $[АНИ] : [КАТ] = 1$ не зависело от порядка смешения исходных компонентов комплекса.

Электростатическая природа взаимодействия была подтверждена данными сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. На рис. 2а показана микрофотография пленки, полученной нанесением суспензии стехиометричного ПЭК с $Q = 1$ на стеклянную пластинку и последующим высушиванием в течение 3 дней. На фотографии отчетливо видны многочисленные микроразмерные объекты, которые

удаляются при промывке полученной пленки водой (рис. 2б).

На дифрактограмме образца ПЭК с $Q = 1$ (рис. 3, кривая 1) наряду с аморфным гало поликомплекса присутствуют узкие рефлексы при $2\Theta = 28.4$ и 40.6 А. Те же рефлексы наблюдаются на дифрактограмме кристаллов соли КСl (рис. 3, кривая 2).

Итак, образование поликомплексов гуматов калия и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) сопровождается выделением в раствор значительного количества малых противоионов (K^+ и Cl^-) и формированием кристаллов хлорида калия

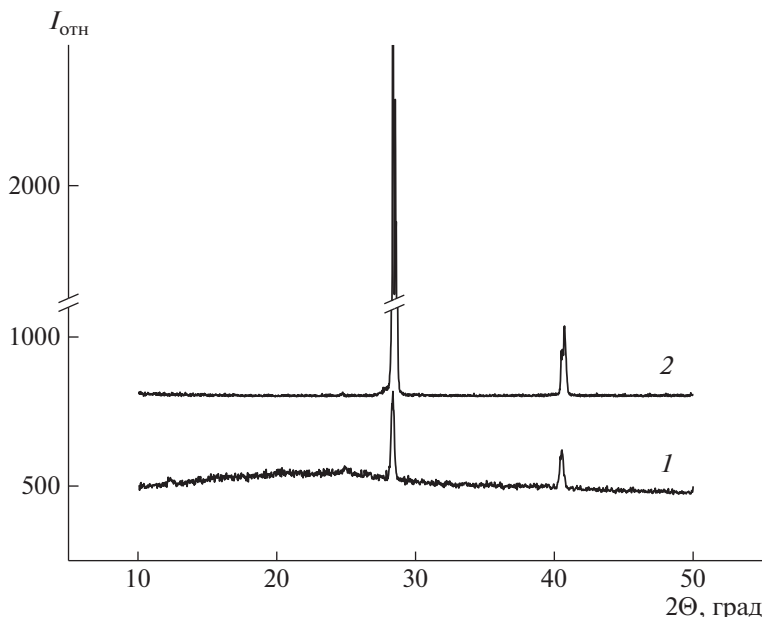


Рис. 3. Дифрактограммы сухого поликомплекса с $Q = 1$ (1) и хлорида калия (2).

при высушивании образца. Эти кристаллы легко растворяются в воде и удаляются с поверхности полимерной пленки при ее промывке водой.

За дисперсионной устойчивостью поликомплексов следили методом динамического светорассеяния. В табл. 1 приведены величины гидродинамического диаметра и значения ЭФП частиц ПЭК через 15 мин и 3 месяца после приготовления. Состав поликомплексов представлен в виде соотношения $Q(+)$ = [АНИ] : [КАТ] для отрицательно заряженных поликомплексов с избытком анионного АНИ и $Q(-)$ = [КАТ] : [АНИ] для положительно заряженных ПЭК с избытком кати-

онного КАТ. Состав $Q = 1$ отвечает стехиометрическому поликомплексу с эквимольным заряд-зарядовым соотношением компонентов.

Перед измерением размера и заряда расслоившиеся образцы с $Q(-) = 0.6$ и 0.8 и $Q(+)$ = 0.6 и 0.8 встряхивали вручную в течение 3–4 мин. Образец с $Q = 1$ давал после встряхивания суспензию с размером частиц за пределами технических возможностей фотометра. Другие образцы представляли собой гомогенные светло-коричневые растворы, которые не требовали дополнительного диспергирования. Как следует из табл. 1, размер частиц ПЭК увеличивался по мере уменьшения абсолютной величины их заряда. Однако во всех случаях (кроме образца с $Q = 1$) их размер не превышал 500 нм. Через 3 месяца картина сохранялась: за это время размер частиц в гомогенных растворах и растворах, подвергнутых диспергированию, практически не менялся.

Для исследования стабилизирующих свойств ПЭК использовали следующую процедуру. 100 г песка помещали в чашку Петри и сверху наносили 25 мл 1%-ного водного раствора/суспензии исходных полимеров, КАТ или АНИ, или поликомплексов разного состава. Полученные образцы сушили на воздухе в течение 3 дней. На рис. 4 показаны образцы исходного песка и песка, обработанного ПЭК с $Q(+)$ = 0.6 . После того, как чашку Петри приподняли за один край на угол 25° , небработанный песок переместился к противоположному краю чашки (рис. 4а). Обработанный полимерной рецептурой песок не перемещался и не высыпался из чашки даже после того, как она была переведена в вертикальное положение (рис.

Таблица 1. Гидродинамический диаметр и ЭФП частиц в 0.01%-ных дисперсиях/суспензиях поликомплексов в 2×10^{-3} М фосфатном буфере (рН 7)

Состав ПЭК	Диаметр, нм	ЭФП $\times 10^8$, м ² /В с
$Q(-) = 0.2$	135/140	-3.5/-3.5
$Q(-) = 0.4$	140/150	-2.9/-3.0
$Q(-) = 0.6$	190 (ф.р)/200 (ф.р)	-2.2/-2.1
$Q(-) = 0.8$	480 (ф.р)/470 (ф.р)	-1.3/-1.3
$Q = 1$	Ф.р/ф.р	0/0
$Q(+)$ = 0.8	510 (ф.р)/500 (ф.р)	0.9/1.0
$Q(+)$ = 0.6	340 (ф.р)/350 (ф.р)	2.4/2.5
$Q(+)$ = 0.4	220/230	3.1/3.2
$Q(+)$ = 0.2	205/200	3.9/3.9

Примечание. В числителе – через 15 мин, в знаменателе – через 3 месяца. Ф.р – фазовое разделение (размер частиц после встряхивания).

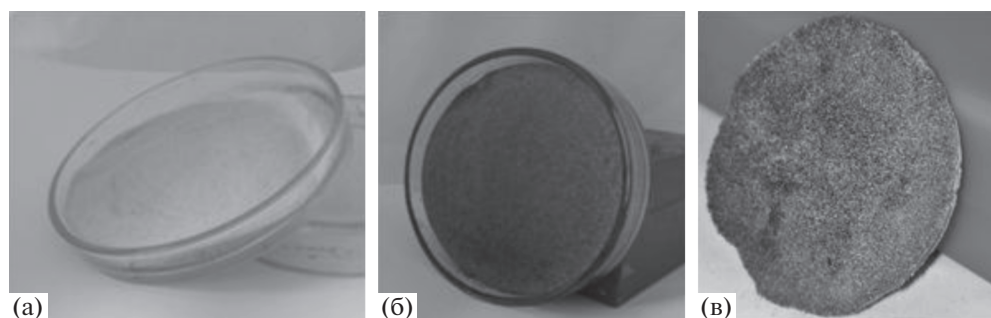


Рис. 4. Фотографии исходного песка (а), песка, обработанного ПЭК с $Q(+)=0.6$ (б), и снятой с поверхности полимерно-песчаной корки (в).

4б), в результате формирования поверхностной полимерно-песчаной корки. Фотография корки, снятой с поверхности песка, приведена на рис. 4в.

Прочность полимерно-песчаной корки измеряли пенетрационным методом с использованием конического пластометра Ребиндера. В работах [25, 26] было показано, что такая характеристика композиционных покрытий (пенетрационная прочность) хорошо отражает эффективность их использования в качестве противоэрозионных экранов. Прочность корки из песка и АНИ составила 1.5 ± 0.3 кг/см² (табл. 2). Корки, сформированные из песка и поликомплексов, имели заметно бóльшую прочность, которая прогрессивно возрастала по мере увеличения доли КАТ в поликомплексе и достигала максимального значения 730 ± 40 кг/см² для корки из песка и индивидуального КАТ. Такое поведение корок связано с тем, что поверхность песка несет отрицательный заряд [27], и для их связывания в крупные и прочные агрегаты (корки) требуется полимер с высокой плотностью катионных групп.

Другим важным параметром корок является водостойкость, которая отражает их способность к долговременной защите почвогрунта в случае возможных осадков. В ходе проведенных экспериментов чашки Петри, заполненные 100 г песка и обработанные АНИ, КАТ и поликомплексами, наклоняли на 45° и поливали 15 мин водой в импульсном режиме (имитирующем дождевание) с расстояния 20 см. Общее количество нанесенной воды составляло 200 мл на образец.

Исходный неструктурированный песок (до обработки полимерной рецептурой) после дождевания терял 55 ± 3 г песка (табл. 2). После обработки АНИ количество смытого песка возрастало до 58 ± 5 г, после обработки КАТ – до 80 ± 6 г. Вероятно, такое поведение полимерно-песчаной корки из индивидуальных полимеров связано, с одной стороны, с высокой растворимостью АНИ и КАТ в воде и быстрым вымыванием полимеров из межчастичного пространства, а с другой, с гидрофилизацией поверхности частиц адсорбиро-

ванными полимерами и улучшением скольжения модифицированных частиц относительно друг друга. Обработка песка поликомплексными рецептурами привела к формированию защитных покрытий, существенно снижающих либо полностью блокирующих смыв грунта. Водостойкость полимерно-песчаной корки сильно зависела от состава полимерной рецептуры. Наиболее устойчивыми к дождеванию оказались корки, сформированные из поликомплексов с высокой долей взаимно нейтрализованных участков обоих полимеров: от $Q(-)=0.6$ через $Q=1$ и далее до $Q(+)=0.4$. Для таких полимерно-песчаных корок потеря песка при дождевании составляла от 0 до 2%. Полимерно-песчаные корки с высокой долей некомпенсированного заряда $Q(-) \leq 0.4$ и $Q(+)=0.2$ теряли заметно больше песка. Очевидно, устойчивость пленок в присутствии воды была связана с наличием протяженных гидрофобных блоков в ПЭК, представленных последовательностями из взаимно нейтрализованных фрагментов цепей обоих полимеров. Такие ПЭК связывались с ча-

Таблица 2. Характеристики прочности и водостойкости защитных покрытий

Состав	Прочность полимерно-песчаной корки, кг/см ²	Количество смытого песка, г
АНИ	1.5 ± 0.3	58 ± 5
$Q(-)=0.2$	25 ± 3	21 ± 3
$Q(-)=0.4$	40 ± 10	7 ± 2
$Q(-)=0.6$	55 ± 15	1 ± 0.5
$Q(-)=0.8$	140 ± 15	0
$Q=1$	180 ± 20	0
$Q(+)=0.8$	220 ± 21	0
$Q(+)=0.6$	300 ± 27	0
$Q(+)=0.4$	360 ± 30	2 ± 1
$Q(+)=0.2$	570 ± 40	14 ± 2
КАТ	730 ± 40	80 ± 6

стицами песка за счет ионных и гидрофобных контактов, что стабилизировало полимерно-песчаные корки в водном окружении. Сокращение доли гидрофобных блоков в ПЭК (уменьшение величины Q) придавало поликомплексам растворимость в воде и приводило к разрушению полимерно-песчаных корок при дождевании.

Таким образом, в работе продемонстрирован подход к формированию водостойких композиционных покрытий на поверхности сыпучего материала, кварцевого песка, с использованием комбинации водорастворимых макромолекул: природных полианионов гуматов калия и синтетического поликатиона, поли(диаллилдиметиламмоний хлорида). Механическая прочность полимерно-песчаных корок, отражающая эффективность скрепления песка полимерами, увеличивается с ростом содержания в комплексе поликатиона. Защитные покрытия на основе большей части ПЭК в отличие от индивидуальных полиэлектролитов на 90–100% предотвращали смыв песка с наклонной поверхности при интенсивном дождевании. Наибольшую водостойкость проявили полимерно-песчаные корки на основе положительно-заряженных составов со средней и высокой степенью компенсации зарядов.

Авторы выражают благодарность А.Г. Богданову за помощь в проведении экспериментов на электронном микроскопе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-25017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lal R. // Land Degrad. Development. 2001. V. 12. № 6. P. 519.
2. Brown A.G., Tooth S., Bullard J.E., Thomas D.S., Chiverrell R.C., Plater A.J., Wainwright J. // Earth Surface Processes Landforms. 2017. V. 42. № 1. P. 71.
3. Colazo J.C., Buschiazzo D. // Land Degrad. Development. 2015. V. 26. № 1. P. 62.
4. Guillaume T., Damris M., Kuzyakov Y. // Global Change Biol. 2015. V. 21. № 9. P. 3548.
5. Afrin H. // Int. J. Transport. Eng. Technol. 2017. V. 3. № 2. P. 19.
6. Prosdocimi M., Tarolli P., Cerdà A. // Earth-Sci. Revis. 2016. V. 161. P. 191.
7. Zhang L., Wang J., Bai Z., Lv C. // Catena. 2015. V. 128. P. 44.
8. Vannoppen W., Vanmaercke M., De Baets S., Poesen J. // Earth-Sci. Revis. 2015. V. 150. P. 665.
9. Tian K., Wu Y., Zhang H., Li D., Nie K., Zhang S. // Land Degrad. Development. 2018. V. 29. № 12. P. 4271.
10. Yan L., Yang J. // Mater. Revis. 2009. V. 23. № 3. P. 51.
11. Shulga G., Betkers T., Vitolina S., Neiberte B., Verovkins A., Anne O., Žukauskaitė A. // J. Environment. Eng. Landscape Management. 2015. V. 23. № 4. P. 279.
12. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydralievа K., Jorobekova S., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. // Geoderma. 2017. V. 307. P. 91.
13. Adachi Y. // Paddy Water Environment. 2019. V. 17. P. 1.
14. Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 226. P. 17.
15. Lysenko E.A., Bilan R.S., Chelushkin P.S. // Polymer Science C. 2017. V. 59. № 1. P. 35.
16. Kulkarni A.D., Vanjari Y.H., Sancheti K.H., Patel H.M., Belgamwar V.S., Surana S.J., Pardeshi C.V. // Artificial Cells, Nanomedicine Biotechnol. 2016. V. 44. № 7. P. 1615.
17. Izumrudov V.A., Sybachin A.V. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 10. P. 1098.
18. Parashchuk V.V., Izumrudov V.A. // Polymer Science A. 2015. V. 55. № 1. P. 24.
19. Sun Y., Liu Z., Fatehi P. // J. Environment. Management. 2017. V. 200. P. 275.
20. Perminova I.V., García-Mina J.M., Knicker H., Miano T. // J. Soils Sediments. 2019. V. 19. № 6. P. 2663.
21. García A.C., De Souza L.G.A., Pereira M.G., Castro R.N., García-Mina J.M., Zonta E., Berbara R.L.L. // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 20798.
22. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. // Mater. Sci. Eng. 2016. V. 62. P. 967.
23. Panova I.G., Drobyazko A.A., Spiridonov V.V., Sybachin A.V., Kydralievа K., Jorobekova S., Yaroslavov A.A. // Land Degrad. Development. 2019. V. 30. № 3. P. 337.
24. Хайданова Д.Д., Пестонова Е.А. // Почвоведение. 2007. Т. 11. С. 1330.
25. Liu J., Shi B., Jiang H., Huang H., Wang G., Kamai T. // Eng. Geology. 2011. V. 117. P. 114.
26. Liu J., Bai Y., Song Z., Lu Y., Qian W., Kanungo D. // Polymers. 2018. V. 10. № 123. P. 287.
27. Junhao H., Liu X., Thormann E. // Langmuir. 2018. V. 34. № 25. P. 7264.