

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+49+13)

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ И ПОЛИКОМПЛЕКСЫ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕСЧАНЫХ ГРУНТОВ

© 2021 г. О. А. Новоскольцева^{а,*}, И. Г. Панова^а, Н. Г. Лойко^б,
Ю. А. Николаев^б, Е. А. Литманович^а, А. А. Ярославов^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^б Федеральное государственное учреждение “Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук”
119071 Москва, Ленинский пр., 33, Россия

*e-mail: nsn07@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 07.06.2021 г.

Принята к публикации 21.06.2021 г.

Исследовано взаимодействие сополимера акриловой кислоты и акриламида с мольным соотношением мономерных звеньев 75 : 25 и поли(*N,N'*-диаллил-*N,N'*-диметиламмоний хлорида) в водном растворе. Взаимодействие сопровождается образованием поликомплекса, стабилизированного множественными солевыми связями между противоположно заряженными группами обоих полиэлектролитов. Нестехиометричный поликомплекс с десятикратным избытком анионных групп присутствует в растворе в виде частиц с диаметром около 300 нм, которые сохраняют агрегативную устойчивость в течение 30 суток. Нанесение водных растворов индивидуальных полимеров и нестехиометричного поликомплекса на поверхность песка с размером частиц 0.15 ± 0.05 мм сопряжено с образованием композитных полимерно-песчаных покрытий. Наибольшей механической прочностью обладают покрытия с участием анионного сополимера и поликомплекса. Для покрытия из песка и поликомплекса потеря массы при обработке водой составляет 10%, это ниже, чем при использовании традиционного стабилизатора почвы полиакриламида. Поликомплекс в концентрации до 0.33 мас. % не проявляет токсичности по отношению к микроорганизмам, указывая тем самым на перспективность применения отрицательно заряженного поликомплекса для получения водостойких защитных покрытий на поверхности песчаных почв.

DOI: 10.31857/S2308113921050090

ВВЕДЕНИЕ

Эрозия почв – деструкция и деградация поверхностного почвенного слоя – представляет собой глобальную проблему современности [1–3]. Для минимизации эрозионных процессов предложено использовать водные рецептуры на основе коммерчески доступных синтетических полиэлектролитов [4–11]. Мировым стандартом для решения подобных задач считается полиакриламид (ПАМ); под этим термином обычно понимают сополимеры с разным соотношением акриламида и соли акриловой кислоты [4, 10]. Наряду с ПАМ хорошие стабилизирующие свойства демонстрируют интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) – продукты взаимодействия двух противоположно заряженных полиэлектролитов, катионного и анионного [11–16]. В зависимости от заряд-зарядового соотношения компонентов могут быть получены нерастворимые в воде стехиометричные поликомплексы и нестехиомет-

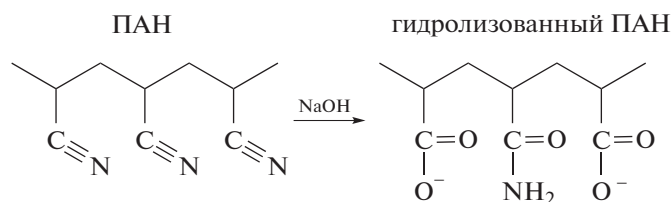
ричные, несущие избыточный положительный либо отрицательный заряд (“катионные” и “анионные” поликомплексы соответственно), которые растворимы в воде и водно-солевых растворах [17–19]. Первыми в качестве структурообразователей были использованы стехиометричные комплексы на основе гидролизованного ПАН и поли(*N,N'*-диаллил-*N,N'*-диметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) [11]. Позже были предложены поликомплексы на основе других пар полиэлектролитов, синтетических и природных [11–16].

Нанесение водных рецептур ПАМ и ИПЭК на поверхность почвы способствует формированию полимерно-почвенных покрытий (корок), эффективно защищающих почву от ветровой и водной эрозии [4, 5, 8, 10–16]. Противоэрозионная устойчивость покрытий с участием ПАМ объясняется множественными водородными, электростатическими и вандерваальсовыми связями, образуемыми звеньями полимера с комплементарными областями на поверхности почвенных

частиц [10], что приводит к “склеиванию” частиц в более крупные агрегаты с повышенным сопротивлением внешним воздействиям. Те же факторы обеспечивают механическую прочность покрытий, в которых роль связующего выполняют поликомплексы [11–16]; дополнительный вклад в стабилизацию корок вносят гидрофобные взаимодействия почвенных частиц и фрагментов

(блоков) ИПЭК с взаимно нейтрализованными зарядами [11].

Гидролизированный ПАН представляет собой сополимер, в составе которого содержатся звенья акриламида и акриловой кислоты, способные участвовать в формировании водородных и ионных связей:



Поэтому он также может связываться с частицами почвы, формируя на ее поверхности защитные покрытия. Между тем, структурообразующие свойства у гидролизованного ПАН исследованы существенно меньше, чем у ПАМ и ИПЭК. Возможно, причина такого положения дел состоит в том, что коммерческие образцы гидролизованного ПАН представляют собой сополимеры с разным соотношением звеньев акриламида и акриловой кислоты [20], следствием чего является невоспроизводимость свойств полимера и связанные с ней трудности контроля качества полимерно-почвенных покрытий.

Гидролизированный ПАН может быть использован в составе поликомплекса с катионным полимером. Такой подход описан в основном в патентной литературе [21, 22]. ИПЭК, включающий гидрофобные блоки из взаимно нейтрализованных фрагментов анионного и катионного полимеров и разобщенные полимерные звенья, связывается с частицами почвы, формируя прочные полимерно-почвенные покрытия. В качестве наносимой рецептуры обычно выступали эквивалентные водные растворы обоих полимеров, которые получали в присутствии низкомолекулярной соли в высокой концентрации (до 10 мас. %) [22]. В таких условиях образование нерастворимого стехиометричного ИПЭК было подавлено, что обеспечивало гомогенность наносимого раствора. После нанесения рецептуры на поверхность почвы и последующей обработки водой формировалась композитная корка из полимеров и почвенных частиц. Неприятным побочным эффектом этого метода было засоление почвы, которое особенно нежелательно для земель сельскохозяйственного назначения.

Нестехиометричные ИПЭК с избытком анионного гидролизованного ПАН образуются в растворах с невысокой концентрацией соли. Гидрофобные блоки в таких поликомплексах придают

дополнительную стабильность композитным коркам, а полученные рецептуры не оказывают отрицательного воздействия на водно-солевой баланс почвы.

Настоящая работа посвящена определению количественных характеристик покрытий, полученных нанесением водного раствора гидролизованного ПАН на песок — основной компонент большинства видов почв. Проанализированы молекулярные характеристики гидролизованного ПАН и физико-химические свойства его водных растворов, описано образование отрицательно заряженных нестехиометричных ИПЭК с участием гидролизованного ПАН и катионного ПДАДМАХ, агрегативная устойчивость данных ИПЭК в водно-солевом растворе, механическая прочность и влагостойкость корок, образующихся после нанесения полимерных рецептур на поверхность песка, а также безопасность полимеров и ИПЭК по отношению к микроорганизмам, бактериям и дрожжам. Также в работе сравнивается стабилизирующее поведение гидролизованного ПАН/ИПЭК с поведением традиционного структурообразователя ПАМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролизированный ПАН фирмы “Бурхимснаб” (Россия) растворяли в би-дистиллированной воде. Полученный водный раствор гидролизованного ПАН с концентрацией 5 мас. % очищали проточным диализом против би-дистиллированной воды в течение недели и лиофильно сушили. ПДАДМАХ с M_w от 2×10^5 до 3.5×10^5 , ПАМ с $M_w = 5.2 \times 10^5$, содержащий ~80 мас. % акриламидных звеньев, гидроксид натрия, хлорид натрия, моногидрат дигидрофосфата натрия и бромид калия — все реактивы производства фирмы “Sigma-Aldrich”, (США), а также полистиролсульфонат натрия (ПСС) с $M_w = 1 \times 10^5$ фирмы

“Serva” (Германия), ацетон и соляную кислоту фирмы “Химмед” (Россия) использовали без дополнительной очистки.

Концентрацию анионных групп гидролизованного ПАН и ПАМ определяли обратным потенциометрическим титрованием полимеров гидроксидом натрия в смеси вода–ацетон с объемным соотношением компонентов 1 : 1. Концентрацию анионных групп ПСС измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 260$ нм, принимая мольный коэффициент экстинкции равным $\epsilon = 290$ л/(моль см). Концентрацию катионных групп ПДАДМАХ устанавливали методом турбидиметрического титрования при $\lambda = 500$ нм, используя ПСС в известной концентрации в качестве анионного титранта [23]. Концентрацию полимеров выражали в виде количества молей ионных групп в литре раствора: анионных для гидролизованного ПАН, ПАМ и ПСС, катионных для ПДАДМАХ.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре “Shimadzu UV-1240 mini” (Япония) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Измерения pH растворов и потенциометрическое титрование проводили на pH-метре “Cogniping 340” (США), снабженном комбинированным стеклянным pH-электродом и встроенным датчиком температуры. Точность измерений составляла ± 0.002 ед. pH.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-спектрофотометре “Specord M-80” фирмы “Carl Zeiss Jena” (Германия) в режиме измерения пропускания.

Средний гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического светорассеяния при фиксированном угле рассеяния 90° в термостатической ячейке на приборе “Brookhaven Zeta Plus” (США). Диаметр рассчитывали с помощью программного обеспечения DynaLS. Электрофоретическую подвижность (ЭФП) частиц измеряли методом лазерного микроэлектрофореза в термостатируемой ячейке на приборе “Brookhaven Zeta Plus” (США), используя встроенное программное обеспечение. Все измерения проводили при температуре 25°C .

Инкремент показателя преломления растворов определяли на дифференциальном лазерном рефрактометре “Optilab T-Rex” фирмы “Wyatt Technology” (США), данные обрабатывали при помощи программы Astra 6.0.5. Точность измерений 0.4–1.1%. Инкремент показателя преломления раствора гипана в 0.1 моль/л NaCl составил 0.152 ± 0.002 см³/г.

Измерения методом статического светорассеяния осуществляли на гониометре “FlexCor” фирмы “PhotoCor Complex” (Россия), оснащен-

ном гелий-неоновым лазером с мощностью 10 мВт и кросскорреляционной системой счета фотонов [24]. Данные обрабатывали в программе LSD. Все измерения проводили при длине волны 633 нм и температуре 25°C .

Воду очищали двойной перегонкой с последующим пропусканием через систему Milli-Q® фирмы “Millipore”, включающую ионообменные, адсорбционные колонки для глубокой очистки от органических примесей и фильтры для удаления крупных частиц. Очищенная таким образом вода имела удельную электропроводность 0.6 мкСм/см. Растворы полимеров и поликомплексы готовили в 10^{-2} моль/л фосфатном буфере с pH 7.

Мелкозернистый кварцевый песок с размером частиц 0.1–0.2 мм фирмы “ОРТ-6” (Россия) перед экспериментами многократно промывали би-дистиллированной водой.

Образцы с защитным полимерно-песчаным слоем на поверхности готовили следующим образом. В пластиковые контейнеры помещали 60 г кварцевого песка; толщина слоя песка составляла 5 см, площадь поверхности образца 20 см². С помощью пульверизатора на поверхность наносили 10^{-2} моль/л фосфатный буферный раствор с pH 7 или 1 мас. % растворы полимеров в фосфатном буферном растворе с нормой расхода 1.5 л/м². Образцы сушили до постоянной массы на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности 30% в течение недели.

Механическую прочность полимерно-песчаных покрытий измеряли пенетрационным методом (погружением конуса) с использованием конического пластометра Ребиндера [25].

Для противозерозионных экспериментов в чашку Петри вносили 100 г кварцевого песка; толщина слоя песка составляла 1 см, площадь поверхности образца 80 см². На песок равномерно наносили 8 мл 10^{-2} моль/л фосфатного буферного раствора или 1 мас. % раствора полимера в фосфатном буфере с нормой расхода 1.5 л/м² и сушили на воздухе до постоянной массы.

Для оценки водостойкости песка его обрабатывали водой из пульверизатора в импульсном режиме на протяжении 10 мин. Чашки Петри помещали под углом 45° , потоки воды направляли на них горизонтально; общий объем нанесенной воды составлял 200 мл. Образцы взвешивали после обработки и последующей сушки, затем рассчитывали потерю массы образца.

Антимикробную активность полимеров оценивали по стандартной методике определения минимальной ингибирующей концентрации [26]. В стеклянные пробирки вносили 2 мл среды М9 для роста микроорганизмов с глюкозой [27]. Затем добавляли раствор полимеров, варьируя их

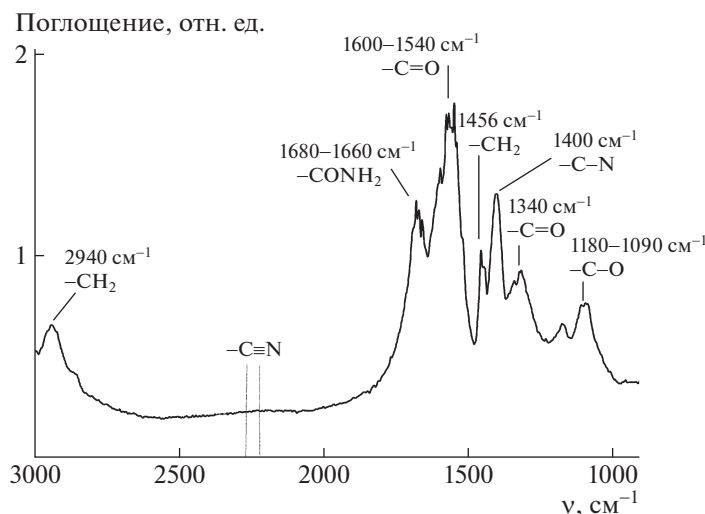


Рис. 1. ИК-спектр таблетки, полученной прессованием гидролизованного ПАН с порошкообразным КВг.

конечную концентрацию в среде. Максимальная концентрация добавленного полимера составляла 0.33 мас. % или $(2-3) \times 10^{-2}$ моль/л ионных групп полимера. Потом в пробирки добавляли по 50 мкл культур микроорганизмов (грамотрицательных бактерий *Pseudomonas fluorescens* 4.8.1, грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* 209Р или дрожжей *Yarrowia lipolytica* 367-2) возрастом 24 ч, что соответствует стационарной фазе роста микроорганизмов, выращенных на среде М9 с глюкозой. Пробирки помещали на орбитальную качалку (100 об/мин) и инкубировали при температуре 28°C в течение 2 суток. Рост культур оценивали визуально по возрастанию мутности растворов. Наименьшую концентрацию препарата, при которой не наблюдали роста тест-культур, принимали за минимальную ингибирующую концентрацию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав коммерческого образца гидролизованного ПАН был определен методами ИК-спектроскопии и обратного потенциометрического титрования. В ИК-спектре диализованного и лиофильно высушенного образца гидролизованного ПАН (рис. 1) наблюдались полосы поглощения, характерные для карбоновых кислот и их солей ($1600-1540 \text{ см}^{-1}$, 1340 см^{-1} , $1180-1090 \text{ см}^{-1}$), а также для амидов ($1680-1660 \text{ см}^{-1}$, 1400 см^{-1}), и отсутствовали полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям нитрильной группы ($2260-2215 \text{ см}^{-1}$) [28, 29]. Это свидетельствует о 100%-ной степени гидролиза

исходного ПАН и превращении нитрильных групп в полимере в амидные и карбоксильные [29].

Количество звеньев акриловой кислоты в гидролизованном ПАН установлены методом обратного потенциометрического титрования в смеси вода-ацетон, при этом карбоксилатные группы полимера были переведены предварительно в недиссоциированную (протонированную) форму добавлением избыточного количества 1 М НСl. На кривой титрования (рис. 2) отчетливо выделяются два скачка, соответствующие титрованию избыточной НСl при объеме титранта $V = V_1$ и титрованию карбоксильных групп гидролизованного ПАН при $V = V_2$. Определенная из кривой титрования концентрация карбоксильных групп в 0.5 мас.% растворе гидролизованного ПАН составила 0.036 моль/л.

При нагревании лиофилизированного гидролизованного ПАН в сушильном шкафу при 120°C прослеживалась 10%-ная потеря массы, которая, очевидно, связана с присутствием в образце воды, ассоциированной с гидрофильными звеньями сополимера.

С учетом потери массы гидролизованного ПАН при нагревании и измеренной в ходе обратного титрования концентрации карбоксильных групп было определено мольное соотношение карбоксильных ($-\text{COOH}$) и амидных ($-\text{CONH}_2$) групп в сополимере, равное 75 : 25.

По данным статического светорассеяния молекулярная масса гидролизованного ПАН составила $M_w = 3 \times 10^5$, что эквивалентно степени полимеризации $P_w = 3300$.

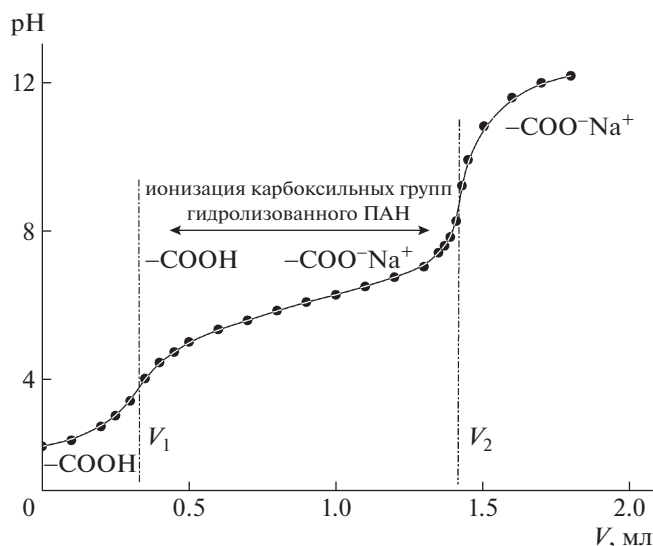


Рис. 2. Кривая обратного потенциометрического титрования 0.5 мас. % раствора гидролизованного ПАН в смеси вода–ацетон (1 : 1). Объем титранта (0.1 моль/л NaOH) $V = V_1$ соответствует титрованию избыточной соляной кислоты, $V = V_2$ – титрованию карбоксильных групп полимера.

Анионные звенья акриловой кислоты в составе гидролизованного ПАН определяют его полиэлектролитное поведение, в частности способность к образованию интерполиэлектролитных комплексов с катионным полимером в водном растворе [17, 18, 30, 31]. Формирование ИПЭК с участием гидролизованного ПАН и катионного ПДАДМАХ изучалось в 10^{-2} моль/л фосфатном буферном растворе при pH 7.

Добавление раствора ПДАДМАХ к раствору гидролизованного ПАН вызывает прогрессивное увеличение мутности системы (рис. 3а), что отражает формирование комплекса ПДАДМАХ–гидролизированный ПАН. При мольном соотношении ионных групп ПДАДМАХ и гидролизованного ПАН $Q = 0.8$ мутность системы достигает максимального значения. В области $Q \leq 0.1$ в системе образуются частицы с диаметром ~ 300 нм, которые сохраняют коллоидную устойчивость, по крайней мере, в течение 30 суток. Стабильность дисперсии таких частиц устанавливается высоким отрицательным зарядом частиц, создаваемым избытком “лиофилизующего” полимера гидролизованного ПАН, как это следует из зависимости ЭФП-частиц ИПЭК от Q (рис. 3б). Увеличение концентрации ПДАДМАХ в системе сопровождается уменьшением заряда частиц и полной нейтрализацией при $Q = 0.8$. При избытке ПДАДМАХ в системе образуются частицы ИПЭК с поверхностным положительным зарядом. Та-

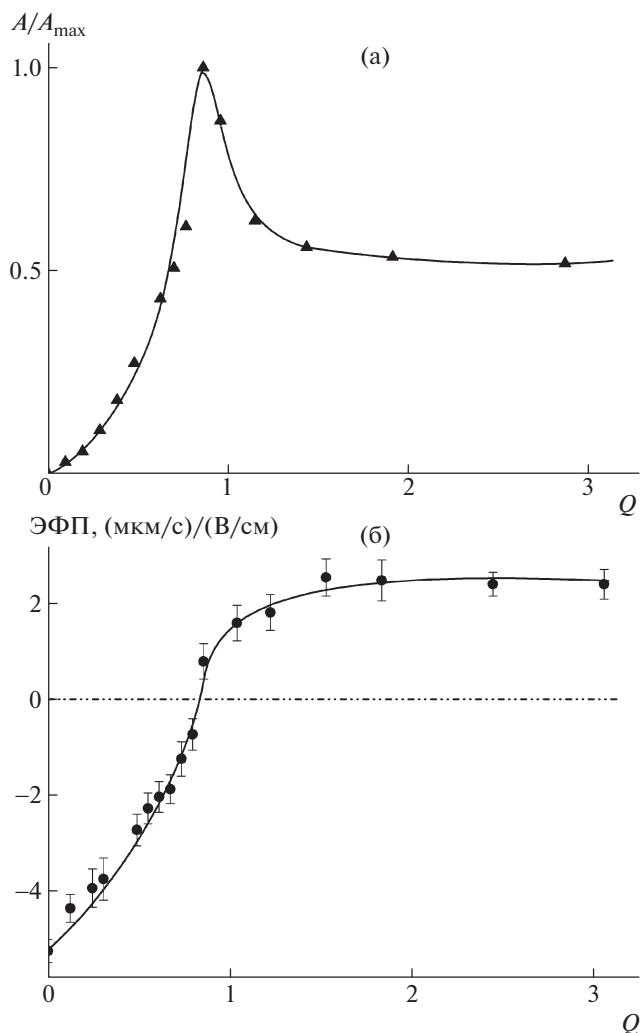
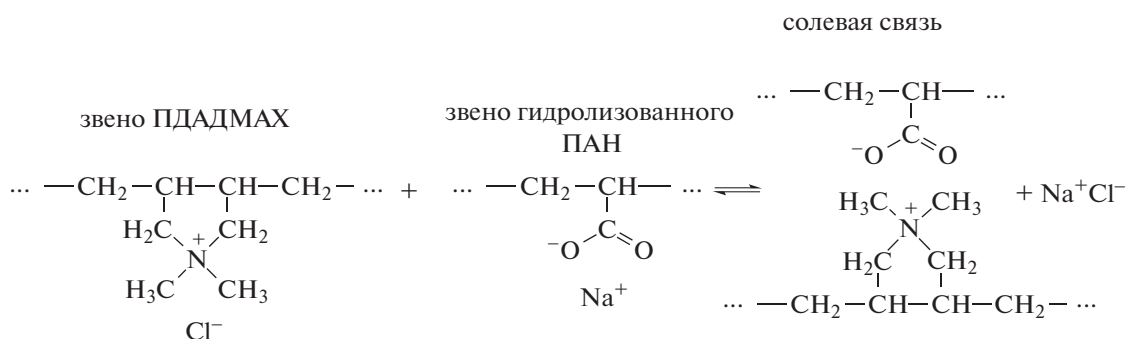


Рис. 3. Относительная оптическая плотность раствора A/A_{max} при $\lambda = 500$ нм (а) и ЭФП частиц комплекса ПДАДМАХ–гидролизированный ПАН (б) в зависимости от мольного соотношения ПДАДМАХ и гидролизированный ПАН Q . [Гидролизированный ПАН] = 4×10^{-3} моль/л, 10^{-2} моль/л фосфатный буфер с pH 7.

ким образом, кривая мутности раствора хорошо коррелирует с кривой ЭФП, показывая взаимосвязь коллоидной стабильности частиц ИПЭК с абсолютной величиной их поверхностного заряда.

Образование поликомплексов обусловлено возникновением кооперативной системы солевых связей между противоположно заряженными карбоксилатными группами гидролизованного ПАН и четвертичными аминогруппами ПДАДМАХ [17, 30]. Представлена элементарная стадия такой кооперативной реакции соединения:



Применительно к цели настоящей работы наибольший интерес представляла агрегативно стабильная рецептура с участием нестехиометричного ИПЭК. Строение частиц такого поликомплекса можно представить, опираясь на результаты многочисленных исследований поликомплексных систем [17–19, 30]. При близких молекулярных массах обоих компонентов, что справедливо для использованных ПДАДМАХ и гидролизованного ПАН, частица ИПЭК состава $Q = 0.1$ состоит из нескольких макромолекул гидролизованного ПАН и одной или двух макромолекул ПДАДМАХ. Такая частица в 10^{-2} моль/л фосфатном буферном растворе имеет размер ~300 нм, ее агрегативная устойчивость обеспечивается избыточным отрицательным зарядом гидролизованного ПАН. Большой размер частиц ИПЭК и их компактная структура (результат “гидрофобного поджатия” взаимно нейтрализованных блоков) вызывают рассеяние света, что выражается в появлении мутности раствора нестехиометричного ИПЭК с $Q = 0.1$.

Электростатическая природа комплексобразования отражается на поведении ИПЭК в водно-солевых растворах [17–19, 31]. Выше было изложено то, что водные растворы комплекса ПДАДМАХ– гидролизованный ПАН с $Q \leq 0.1$ и концентрацией соли 10^{-2} моль/л сохраняют стабильность в течение длительного времени. Повышение концентрации соли NaCl в растворе поликомплекса приводит вначале к экранированию заряда частиц ИПЭК зарядами малых противоионов и агрегации частиц, а затем к диссоциации ИПЭК на исходные компоненты – катионный и анионный полимеры и просветлению раствора. Максимальная мутность, отвечающая появлению частиц наибольшего размера, достигается в 0.3 моль/л растворе NaCl, просветление раствора (диссоциация ИПЭК) наблюдается при $[\text{NaCl}] = 0.46$ моль/л.

В качестве субстратов для исследования свойств полимерных покрытий использовался кварцевый песок с размером зерен 0.1–0.2 мм. Покрытия были получены с помощью нанесения фиксированного количества растворителя (кон-

троль) или водно-солевого раствора полимера или ИПЭК на поверхность песка.

Предварительно был определен объем растворителя (10^{-2} моль/л фосфатного буферного раствора с рН 7) для равномерной пропитки субстрата на глубину 5 мм. Такая глубина позволяет получить покрытие (полимерно-песчаную корку), обладающее защитными противозерозионными свойствами [11]. Так, песок помещался в прозрачный пластиковый стакан с диаметром 5 см, проникновение буферного раствора в слой песка оценивалось визуально по изменению цвета песка с белого на светло-коричневый. На рис. 4 приведена зависимость глубины проникновения буферного раствора H от количества нанесенного раствора, нормированного на площадь поверхности песка. Глубина проникновения линейно возрастает с количеством нанесенного растворителя; оптимальная глубина пропитки 5 мм достигалась при норме расхода растворителя 1 л/м².

Аналогичные эксперименты были проведены с 1 мас. % водными растворами индивидуальных полимеров, гидролизованного ПАН и ПДАДМАХ, и 1 мас.% агрегативно устойчивым водным раствором “анионного” комплекса ПДАДМАХ– гидролизованный ПАН с $Q = 0.1$. Во всех случаях норма расхода раствора для получения оптимальной пропитки возрастала до 1.5 л/м². Причиной этого стала повышенная по сравнению с вязкостью растворителя вязкость полимерного раствора, которая затрудняла диффузию полимерного раствора в поры субстрата.

Защитные покрытия получали путем разбрызгивания 1 мас. % водно-солевых полимерных рецептур по поверхности песка. Обработка песка рецептурами с последующей сушкой образцов приводила к формированию сплошных полимерно-песчаных покрытий (корок). Механическая прочность P_m покрытий была определена пенетрационным методом на пластометре Ребиндера (рис. 5). Наибольшую механическую прочность продемонстрировали покрытия с участием гидролизованного ПАН и его аналога – ПАМ (20 МПа). Им заметно уступали покрытия с участием ПДАДМАХ (12 МПа). Покрытия из “ани-

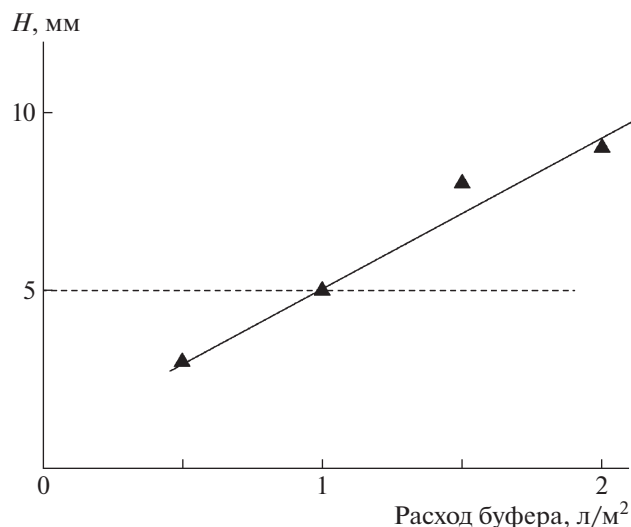


Рис. 4. Зависимость глубины проникновения H 10^{-2} моль/л фосфатного буферного раствора с рН 7 от количества раствора, нанесенного на песок. Масса песка 60 г, площадь поверхности песка 2×10^{-3} м².

онного” ИПЭК с $Q = 0.1$, в котором только 10 мол. % карбоксильных групп гидролизованного ПАН были нейтрализованы ПДАДМАХ, обладали той же прочностью, что и покрытия с участием гидролизованного ПАН (18 МПа). Таким образом, прочность покрытий из гидролизованного ПАН и гидролизованного ПАН, который модифицирован катионным полимером ПДАДМАХ, оказалась сопоставимой с прочностью покрытия, формируемого традиционным структурообразователем—кондиционером ПАМ. Прочность покрытия, полученного в контрольном эксперименте, в котором поверхность песка была обработана растворителем — фосфатным буферным раствором, была минимальной и близкой к прочности неструктурированного песка.

На территории Российской Федерации основной экологический урон наносит водная эрозия [3, 32], в Центральном федеральном округе на ее долю приходится ~48% потерь [32]; похожая картина наблюдается и в других странах [1]. Поэтому понятный интерес вызывает анализ стабильности описанных выше покрытий из песка и полимерных рецептур по отношению к водной эрозии.

Водостойкость покрытий отражена в табл. 1. В контрольном эксперименте обработка буферным водным раствором сопровождалась вымыванием $65 \pm 5\%$ песка из чашки Петри (№ 1). Обработка песка водными растворами индивидуальных полимеров гидролизованного ПАН, ПДАДМАХ и ПАМ привела к образованию покрытий с примерно одинаковой влагостойкостью: после дождевания они теряли 50–60% песка (№ 2, 3 и 4 соответственно). Модификация

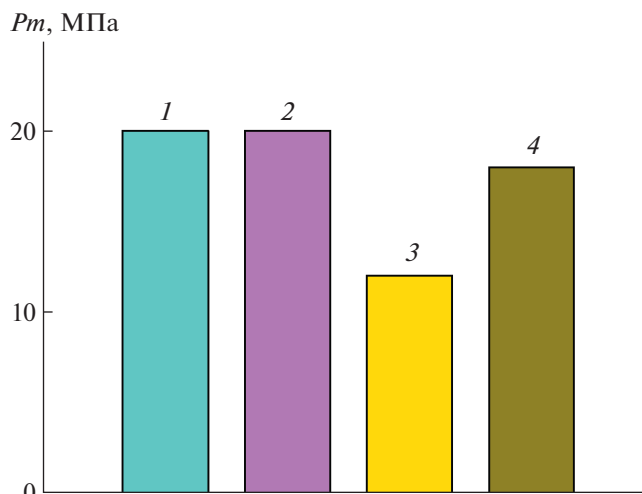


Рис. 5. Пенетрационная прочность P_m полимерно-песчаных покрытий на основе гидролизованного ПАН (1), ПАМ (2), ПДАДМАХ (3) и ИПЭК с $Q = 0.1$ (4).

гидролизованного ПАН катионным ПДАДМАХ и обработка песка полученным ИПЭК ($Q = 0.1$) позволила заметно повысить сопротивляемость покрытий по отношению к воде: после дождевания они теряли только $10 \pm 1\%$ субстрата (№ 5).

Биологическая активность полимерных рецептур, представляющая интерес с точки зрения прогнозирования их возможного воздействия на жизнедеятельность почвенной микрофлоры, была оценена с использованием стандартной методики определения минимальной ингибирующей концентрации в отношении тестовых микроорганизмов: грамотрицательных бактерий *Pseudomonas fluorescens*, грамположительных неспорообразующих бактерий *Staphylococcus aureus* и дрожжей *Yarrowia lipolytica*. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2. Анионный гидролизованный ПАН и поликомплекс ПДАДМАХ—гидролизованный ПАН с $Q = 0.1$ в максимальной испытанной концентрации 0.33 мас. % не подавляли рост микроорганизмов, в то время как катионный ПДАДМАХ уже при небольших значениях концентрации ингибировал их рост. Значения минимальной ингибирующей концентрации для ПДАДМАХ составили: 0.001 мас. % для *Pseudomonas fluorescens* и 0.0005 мас. % для *Staphylococcus aureus* и *Yarrowia lipolytica*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие эрозионных процессов в почве можно замедлить, создавая на ее поверхности покрытие из почвенных частиц и полиэлектролитов. Использованный в работе коммерческий гидролизованный ПАН представляет собой сополимер

Таблица 1. Устойчивость полимерных покрытий к водной эрозии






№, п/п	Рецептура	Количество вымытого песка, %	Фото покрытия после обработки водой
1	Фосфатный буфер, 10^{-2} моль/л, pH 7	65 ± 5	
2	Гидролизированный ПАН	50 ± 5	
3	ПДАДМАХ	60 ± 5	
4	ПАМ	50 ± 5	
5	ИПЭК ПДАДМАХ–гидролизированный ПАН с $Q = 0.1$	10 ± 1	

Таблица 2. Результаты определения минимальной ингибирующей концентрации полимерных рецептур в отношении тест-объектов

№, п/п	Рецептура	Минимальная ингибирующая концентрация, мас. %		
		<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	<i>Yarrowia lipolytica</i> 367-2
1	Гидролизированный ПАН	>0.33	>0.33	>0.33
2	ПДАДМАХ	0.001	0.0005	0.0005
3	ИПЭК ПДАДМАХ–гидролизированный ПАН с $Q = 0.1$	>0.33	>0.33	>0.33

акриловой кислоты и акриламида с мольным соотношением мономеров 75 : 25. Гидролизованый ПАН образует ИПЭК с ПДАДМАХ; ИПЭК с десятикратным избытком анионных групп присутствует в водном растворе в виде частиц диаметром ~300 нм, которые сохраняют коллоидную устойчивость, по крайней мере, в течение 30 суток. Гидролизованый ПАН формирует механически прочные покрытия на поверхности песка, которые, однако, размываются водой, причем потери песка составляют 50%. Покрытия из песка и ИПЭК ПДАДМАХ—гидролизованый ПАН обладают той же прочностью, что и покрытия с участием гидролизованного ПАН, но отличаются заметно большей водостойкостью: потери песка при обработке водой сокращаются до 10%. По этому показателю поликомплекс превосходит традиционный стабилизатор почвы полиакриламид. Эксперименты с грамотрицательными и грамположительными бактериями и дрожжевыми клетками показали, что поликомплекс ПДАДМАХ—гидролизованый ПАН в концентрации до 0.33 мас. % не подавляет рост микроорганизмов. Полученные результаты указывают на перспективность использования гидролизованного ПАН и “анионных” ИПЭК на его основе для структурирования песчаных почв.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Borrelli P., Robinson D.A., Fleischer L.R., Lugato E., Ballabio C., Alewell C., Meusbarger K., Modugno S., Schiütt B., Ferro V., Bagarello V., Van Oost K., Montanarella L., Panagos P. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 1.
- Wuepper D., Borrelli P., Finger R. // *Nat. Sustain.* 2020. V. 3. P. 51.
- Tsymbarovich P., Kust G., Kumani M., Golosov V., Andreeva O. // *Int. Soil Water Conserv. Res.* 2020. V. 8. № 4. P. 418.
- Orts W.J., Roa-Espinosa A., Sojka R.E., Glenn G.M., Imam S.H., Erlacher K., Pedersen J.S. // *J. Mater. Civ. Eng.* 2007. V. 19. № 1. P. 58.
- Lee S.S., Chang S.X., Chang Y.Y., Ok Y.S. // *Springerplus.* 2013. V. 2. № 1. P. 1.
- Song Z., Liu J., Bai Y., Wei J., Li D., Wang Q., Chen Z., Kanungo D.P., Qian W. // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 1. P. 208.
- Arasan S., İşik F., Akbulut R.K., Zaimoğlu A.S., Nasirpur O. // *Periodica Polytechnica: Civil Eng.* 2015. V. 59. № 3. P. 405.
- Yakupoglu T., Rodrigo-Comino J., Cerdà A. // *Agronomy.* 2019. V. 9. № 6. P. 276.
- Rabiee A., Ershad-Langroudi A., Zeynali M.E. // *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. № 3. P. 239.
- Guezennec A.-G., Michel C., Bru K., Touzé S., Desroche N., Mnif I., Motelica-Heino M. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. № 9. P. 6390.
- Zejin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // *Adv. Colloid Int. Sci.* 2015. V. 226. P. 17.
- Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A. // *Land Degrad. Dev.* 2019. V. 30. № 3. P. 337.
- Panova I.G., Khaydapova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A. // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 590. P. 124504.
- Panova I.G., Demidov V.V., Shulga P.S., Ilyasov L.O., Butilkina M.A., Yaroslavov A.A. // *Land Degrad. Dev.* 2021. V. 32. № 2. P. 1022.
- Panova I.G., Ilyasov L.O., Khaydapova D.D., Bashina A.S., Smagin A.V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A. // *Colloids Surf. A.* 2021. V. 610. P. 125635.
- Klivenko A., Orazzhanova L., Mussabayeva B., Yelemessova G., Kassymova Z. // *Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31. № 12. P. 3292.
- Kabanov V.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. № 1. P. 3.
- Izumrudov V.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 4. P. 381.
- Van der Gucht J., Spruijt E., Lemmers M., Stuart M.A.C. // *J. Colloid Int. Sci.* 2011. V. 361. № 2. P. 407.
- Рустамов И.П., Гребенева Т.А., Коледенков А.А., Дятлов В.А. // *Усп. химии хим. технологии.* 2011. Т. 25. № 3 (119). С. 28.
- Пат. SU1685960A1 СССР. 1989 // Государственный комитет по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР. 1991.
- Пат. SU1507771A1 СССР. 1986 // Государственный комитет по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР. 1989.
- Kabanov V.A., Zejin A.B., Mustafayev M.I., Kasaikin V.A. // *Polymeric Amines and Ammonium Salts* / Ed. by E.J. Goethals. New York; Oxford: Pergamon Press, 1980. P. 173.
- Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. № 3. P. 371.
- Khaidapova D.D., Pestonova E.A. // *Eurasian Soil Sci.* 2007. V. 40. № 11. P. 1187.
- Andrews J.M. // *J. Antimicrob. Chemotherapy.* 2001. V. 48. № 1. P. 5.
- Elbing K.L., Brent R. // *Curr. Protoc. Mol. Biol.* 2019. V. 125. № 1. P. e83.
- Смут А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 1982.
- Ходжаева В.Л., Заикин В.Г., Аракелян Г.Г., Клейнер В.И., Кренцель Б.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 11. С. 2290.
- Mende M., Petzold G., Buchhammer H.M. // *Colloid Polym. Sci.* 2002. V. 280. № 4. P. 342.
- Novoskoltseva O.A., Chernikova E.V., Rogacheva V.B., Zejin A.B. // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 2. P. 132.
- Sorokin A., Bryzhev A., Stokov A., Mirzabaev A., Johnson T., Kiselev S.V. // *Economics of Land Degradation and Improvement — a Global Assessment for Sustainable Development* / Eds by E. Nkonya, A. Mirzabaev, J. von Braun. Cham: Springer, 2016. P. 541.