



УДК 669.436: 622.432: 631.895

ВПЛИВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ НА СТАН ВОДИ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУРАХ ГРУНТ–ВОДА–КОМПЛЕКСНЕ ДОБРИВО

М.П. Вовкотруб*, В.Ф. Гриценко*, Є.М. Пахлов**,
О.В. Гончарук**, В.І. Зарко**, кандидати хімічних наук
В.М. Гунько**, доктор хімічних наук

- Національний університет біоресурсів і природокористування України
- Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

Проведено комплексне дослідження впливу поліакриламід (ПАА) на структуру ґрунту та структуру і властивості води в системі ґрунт–вода–комплексне добриво. Показано, що ПАА взаємодіє з поверхнею частинок ґрунту, утворюючи, за рахунок місткових зв'язків, супрамолекулярну структуру з колоїдними частинками ґрунту. Виявлено, що спосіб внесення ПАА в ґрунт не впливає на взаємодію його з частинками ґрунту і ПАА є придатним для внесення його в сухому вигляді у складі комплексного добрива. Утворена супрамолекулярна структура ПАА з колоїдними частинками ґрунту змінює структуру та властивості води в системі, а саме сприяє пролонгованому вивільненню неорганічних добрив і змінює динаміку випаровування води, уповільнюючи її втрату системою.

Вступ. Останнім часом все більш поширеною ресурсозберігаючою технологією в зрошуваному землеробстві стає обробка поливної води поліакриламідом (ПАА). Це пов'язане з поліпшенням стану довкілля після застосування ПАА. Результати досліджень показали, що шляхом обробки ґрунту ПАА зменшується ступінь кінетичної сорбції усіх гербіцидів, що пояснюють повільнішою дифузією молекул гербіцидів до внутрішніх адсорбційних центрів частинок ґрунту, вкритих зовні і зцементованих ПАА [1].

Застосування ПАА з високою молекулярною масою являє собою ефективну, нешкідливу і економічну технологію для збільшення інфільтрації, стабілізації

структури і зменшення ерозії ґрунтів [2,3]. Повідомлялося, що аніоноактивний ПАА у ґрунтових системах виявляє низьку токсичність щодо макрофауни, едафічних мікроорганізмів та сільськогосподарських культур [2,3]. Проте оскільки додавання ПАА до ґрунтів може впливати на їх дисперсність, флокуляцію, агрегацію [4] та хімічну активність, потенційно можливими є зміни поведінки і дії пестицидів чи інших одночасово застосовуваних агрохімікатів.

Попередніми дослідженнями виявлено, що обробка ПАА може зменшувати польові втрати фосфору та органічної речовини [5] та перенесення сорбованих на колоїдних частках пестицидів [6] за



рахунок зменшення поверхневого стоку і концентрації в ньому зважених часток.

Тому нами, з метою розробки нових ефективних засобів для одночасного кондиціонування ґрунту та підживлення рослин, було розроблено технології одержання комплексних добрив на основі ПАА, макродобрив, хелатних сполук мікроелементів, гідроліди, вермикуліту та проведено дослідження їх властивостей [7].

ПАА являє собою синтетичний полімер з довгими ланцюгами, який зміцнює структуру ґрунту, склеюючи докупки глинисті частки [8].

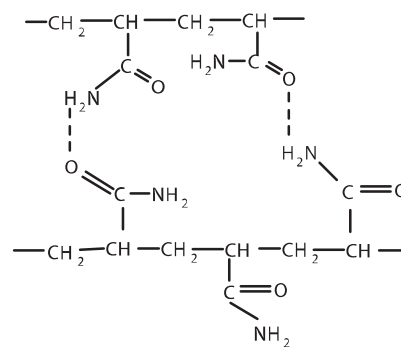
Такі фізичні властивості ґрунтів, як агрегативна стійкість, здатність утримувати вологу та швидкість інфільтрації можуть бути суттєво поліпшені шляхом додавання аніонних полімерів [9–14].

Мета даної роботи – дослідити зміну властивостей води в системі ґрунт–ПАА–вода під дією полімеру та з'ясувати механізми його впливу на структурування ґрунтів (утворення супрамолекулярних структур), що забезпечує пролонгування вивільнення води з неорганічних водорозчинних добрив та утримання її в системі.

Об'єкти і методи досліджень. У лабораторних умовах досліджували фізико-хімічні властивості комплексних мінеральних добрив з абсорбційним ефектом "Акродомін - І" із вмістом ПАА та ряду мінеральних солей (макро- та мікроелементи добрива) [8], а також ґрунту та суміші добрив з ґрунтом. Зразки ґрунту (лучно-чорноземний карбонатний легкосуглинковий) відбирали на полях Агронічної дослідної станції НУБіП України. Ґрунт має такі фізико-хімічні показники: вміст мулу – 20 %; вміст гумусу – 4,1 %; рН – 8,1, ємність поглинання – 32,5–30,8 мг-екв./100 г ґрунту; вміст рухомих сполук азоту, фосфору і калію – середній.

Поліакриламід (ПАА) $[-CH_2CH(CONH_2)-]$, який був об'єктом наших досліджень, в лужному розчині схильний до гідролізу:

У масі полімеру між макромолекулами виникають як слабкі вандерваальсові сили, так і водневі зв'язки:



Міжмолекулярна взаємодія у ПАА може відбуватися і з утворенням хімічних зв'язків [15]:

Крім того, в ПАА може мати місце інтрамолекулярна взаємодія:



Пружні й еластичні властивості студнів визначаються міцністю і гнучкістю макромолекулярної сітки та твердодібністю орієнтованих шарів молекул розчинника. Особливо це є характерним для полярних макромолекул у водному середовищі. Гідратні оболонки, що оточують полярні групи полімеру, утворюють пружну водну сітку. Отже, воду, що заповнює сітку студня ПАА, можна умовно розділити на дві частини – "вільну" і "зв'язану", яка входить до складу гідратної оболонки (рис. 1).

Будова кластерів молекул води у водних дисперсіях, емульсіях та водних розчинах високомолекулярних сполук залежить від багатьох факторів, основними з яких є: концентрація наповнювача водного середовища; дисперсність частинок наповнювача; природа поверхні частинок наповнювача; розчинність частинок наповнювача у воді; характер взаємодії частинок між собою і з водним середовищем. Усі ці фактори, впливаючи на воду, по-перше, змінюють співвідношення "вільної" й "зв'язаної" води і, по-

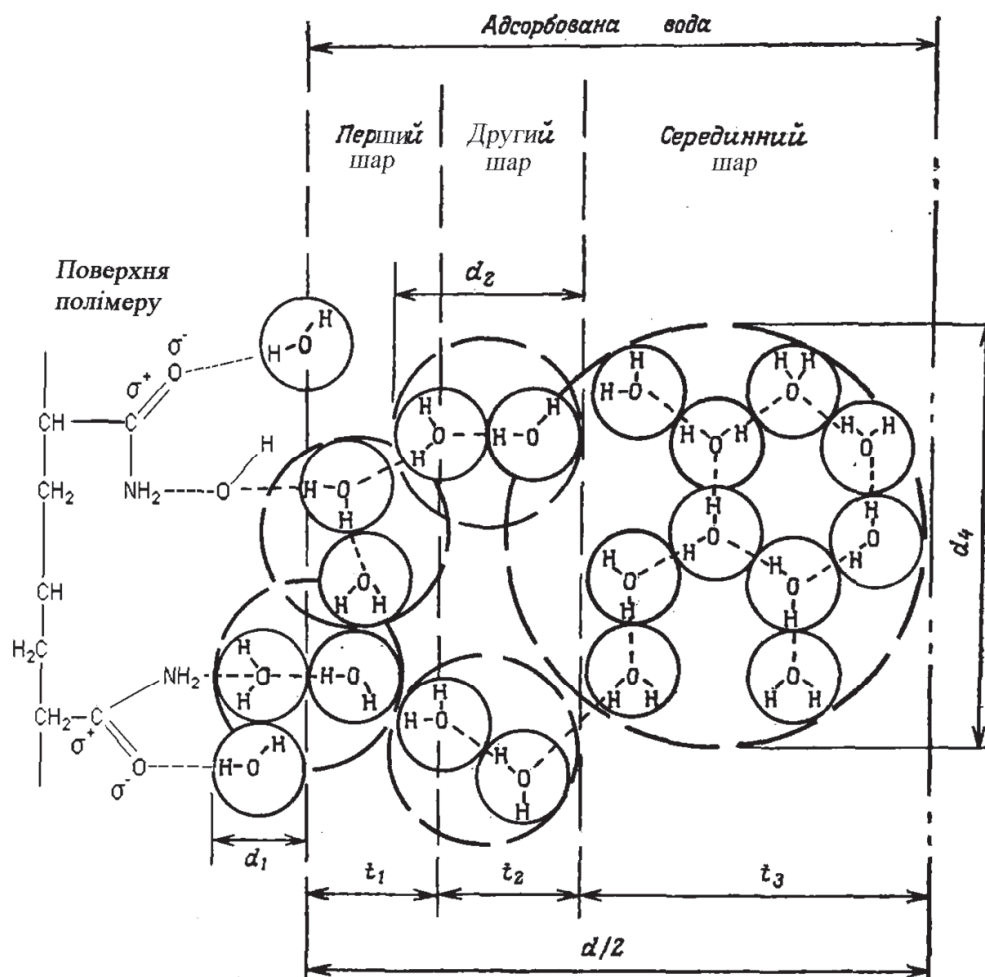


Рис. 1. Модель фрагментованих кластерів зв'язаної (адсорбованої) води



друге, структурують саму систему, видозмінюючи розподіл кластерів молекул води по розмірах. Відзначимо, що одним з безумовних критеріїв кластерів "вільної" води є значення статичної діелектричної сталої ϵ_s , що для таких кластерів буде змінюватись у межах $90 > \epsilon_s \geq 50$ [16], тобто фізико-хімічні властивості "вільної" води досить близькі до властивостей об'ємної води.

Для вивчення особливостей взаємодії ПАА з водою вивчали зміни релаксаційних процесів молекул води, спостереження і реєстрація яких здійснюється за допомогою методу термостимульованої деполяризації (ТСД) [17].

ТСД-спектри водних систем, що містять різні включення органічної або неорганічної природи, зазвичай характеризуються декількома релаксаційними процесами, які в ТСД-спектрах виявляються у вигляді релаксаційних максимумів у залежностях:

$$I = f(T),$$

де I – струм деполяризації молекул води; T – температура в К.

ТСД-спектри отримували на установці СКБ (Росія) в діапазоні температур 90–265 К. Зразки поляризували електричним полем з напруженістю $E = (1,2-3,0) 10^5$ В/м за температури 260–265 К на протязі 2 хв, потім охолоджували в полі до 90 К, після чого нагрівали без поля зі швидкістю $h = 0,05$ К/с до 265 К.

Струм, обумовлений деполяризацією зразка, реєструвався високоомним цифровим вольтметром, що дозволяє проводити вимірювання в діапазоні А.

Відносні похибки вимірювання складали $\delta_I = \pm 5\%$, $\delta_T = \pm 2\%$ для температури та $\delta_h = \pm 5\%$ для швидкості нагріву. Метод ТСД детально описаний у роботі [18].

ІЧ-спектри записували з використанням спектрофотометрів "Spercord M-80" (Німеччина) та "Термо-Ніколет" з Фур'є-перетворенням (США).

Було виконано порівняльні дослідження зразків зволоженого ґрунту методами диференціального термічного (ДТА, ДТА), термогравіметричного (ТГ, ТГ) та диференціального термогравіметричного аналізів (ДТГ, ДТГ) в умовах, що відповідали максимальній кількості додатково утримуваної ПАА вологи [22]. Термогравіметричні дослідження зразків проводились з використанням приладу Derivatograph-C (Угорщина) в інтервалі температур 20–1000°C.

Взаємодію ПАА з ґрунтом досліджували при додаванні ПАА до ґрунту двома способами, які можуть застосовуватися при внесенні добрив з ПАА в польових умовах:

1) внесення сухого ПАА (0,5 г) в ґрунт (2,5 г) та подальше додавання води (49,5 мл);

2) попереднє розчинення ПАА (0,5 г) у воді (49,5 мл) з отриманням 5% розчину і внесення цього розчину в ґрунт (2,5 г).

Ці два способи було обрано через особливості розчинення ПАА в воді: при розчиненні процес набухання полімеру триває біля 7 діб, що може уповільнювати його взаємодію з частинками ґрунту. Після приготування системи висушувались при кімнатній температурі (25°C) після чого досліджувались методом ІЧ-спектроскопії (рис 2, криві 3, 4). Для співставлення було знято ІЧ-спектр вихідного ПАА (рис. 2, крива 2).

Результати досліджень. В ІЧ-спектрі вихідного ґрунту (рис. 2, крива 1) можна відзначити смуги 3623 см^{-1} ($\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+3}\text{OH}$), 3623 см^{-1} (AlAlOH), які є характерними для глинистих часток, що входять до складу ґрунту.

Взаємодію ПАА з ґрунтом можна охарактеризувати зменшенням інтенсивності смуг 1039 см^{-1} та 3694 см^{-1} для ґрунтів при взаємодії з ПАА, зміною смуг $1100 - 1200\text{ см}^{-1}$ (ці смуги присутні в ПАА і відсутні в ґрунті з ПАА) та появою смуги 1670 см^{-1} ,

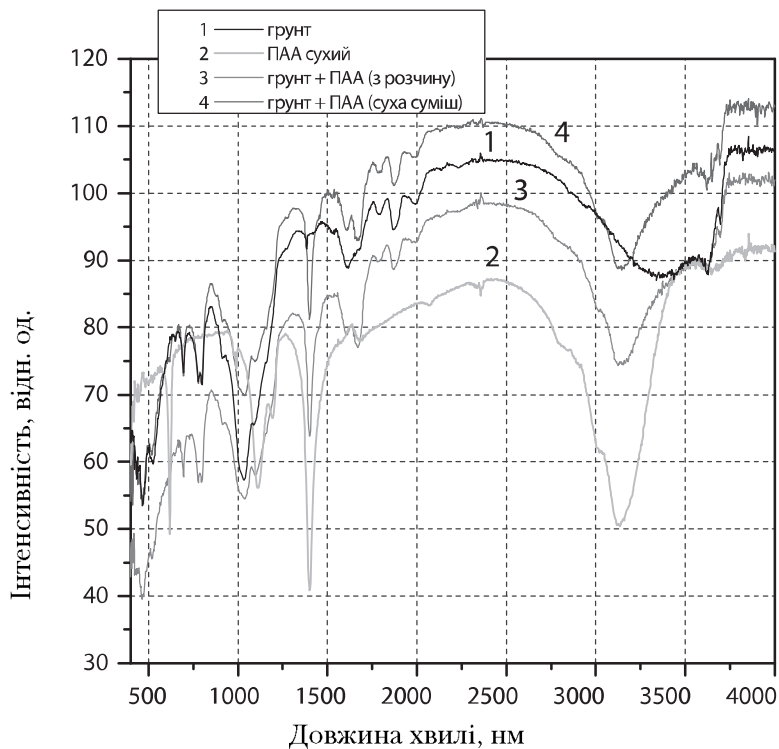


Рис. 2. ІЧ-спектри:

1 – вихідного ґрунту; 2 – вихідного повітряно-сухого ПАА; 3 – суміші ґрунту з ПАА одержаної внесенням розчину ПАА у ґрунт з подальшим висушуванням; 4 – суміші ґрунту з ПАА одержаної змішуванням сухого ґрунту з сухим ПАА і з подальшим додаванням води і висушуванням.

яка спостерігається тільки в системі ґрунт-ПАА і відсутня в окремих ІЧ-спектрах ґрунту та ПАА. Як можна побачити з ІЧ-спектру ПАА (рис. 2, крива 2), смуги, що є характерними для груп

на спектрі не спостерігаються, що може розглядатися як свідчення високого ступеню гідролізованості вихідного повітряно-сухого ПАА. При цьому на ІЧ-спектрі також не спостерігається смуг, які б відповідали групам $-NH-$, характерним для зшитих молекул ПАА з утворенням хімічних зв'язків між ланцюгами:

що може вказувати на переважно лінійну структуру досліджуваного ПАА без ознак інтрамолекулярної взаємодії.

Для систем ґрунт-ПАА, одержаних різними способами, розбіжностей в ІЧ-спектрах практично не спостерігається, отже спосіб внесення ПАА в ґрунт не впливає на структуру, яка утворюється після додавання води і висушування – взаємодія ПАА з частинками ґрунту не

залежить від того, вноситься він у ґрунт в сухому вигляді, чи у вигляді розчину.

Підсумовуючи, можна дійти висновку, що ПАА, скоріш за все, має лінійну структуру (практично відсутні зшивки) і взаємодіє з частинками ґрунту незалежно від способу його внесення з утворенням місткових зв'язків між частинками ґрунту, що підвищує грудкуватість і знижує пилюватість ґрунту [9]. При цьому не слід виключати й варіант, коли ПАА може зберігатися в ґрунті у вигляді окремих глобул, що набухають у присутності води і можуть забезпечувати пролонговане розчинення неорганічних добрив.

За наведеними вище результатами можна охарактеризувати взаємодію між частинками ґрунту і молекулами ПАА, проте вони не характеризують структуру і властивості води, присутньої в цій системі. Відомо, що вода в ґрунті не є звичайною об'ємною водою [19]. Можна виділити кілька форм води в ґрунті: зв'язана з поверхнею дисперсних часточок; та, що знаходиться в капілярах; об'ємна вода. Ця вода неоднаково доступна для рослин. Вважається [20], що міцно зв'язана з поверхнею частинок ґрунту во-

да є слабо доступною для засвоєння рослинами. Крім того, ці види води мають різну розчинюючу здатність відносно добрив. Таким чином, впливаючи на співвідношення різних видів води (як для засвоєння рослинами, так і для розчинення добрив), можна досягти значного підвищення родючості ґрунту.

Відомо також [21], що в набухлом ПАА спостерігається високовпорядкований стан води, який забезпечується асоційованістю її молекул як одна з одною, так і з полімерною матрицею, завдяки системі водневих зв'язків. Тому її структура відрізняється від структури вільної води і наближається до структури льоду, що й забезпечує утримання великих об'ємів води малою кількістю сітчастого полімеру і міцність її зв'язування з ПАА.

На рис. 3 наведено ТСД-спектр розчиненого у воді ПАА (7,3 мас. %), з якого видно, що для системи ПАА–Н₂О в низькотемпературній області, де зазвичай спостерігаються процеси дипольної релаксації ОН-груп, полярних зв'язків Н₂О–полімер, малих молекул і груп, спостерігається низький рівень струму ТСД без характерних релаксаційних максимумів.

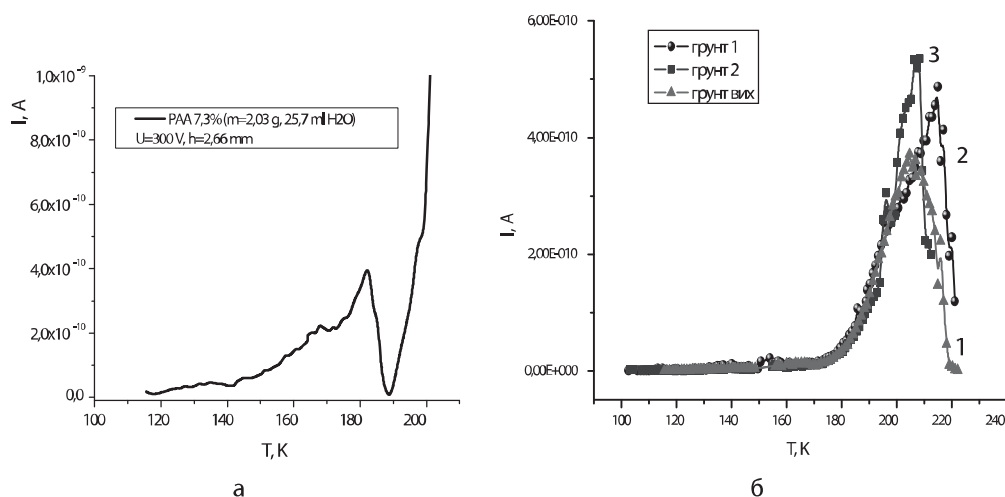


Рис. 3. ТСД-спектри зразків:

а – ТСД-спектр зразка ПАА (7,3 мас. %) у воді; б – ТСД-спектр ґрунту з ПАА



ТСД-спектри ґрунтів, взятих з поля з рівноважним вмістом води в кімнатних умовах (25°C), також демонструють низький рівень ТСД-струму в низькотемпературній ділянці спектра як у вихідному ґрунті (рис. 3б, крива 1), так і в ґрунті з вмістом комбінованого добрива з ПАА 1% (рис. 3б, криві 2, 3). Однак в високотемпературній ділянці спектра (180–220 К) ми спостерігаємо більшу інтенсивність спектра в присутності добрива з ПАА, що може бути пов'язане як з більшим вмістом води, що утримується в ґрунті в рівноважних умовах, так і з релаксацією функціональних груп ПАА за цих температур. Крім того, для системи ґрунт–ПАА–Н₂О (рис. 3б, криві 2, 3) релаксаційний максимум зміщується в бік вищих температур, що обумовлено супрамолекулярною взаємодією ПАА з водою.

З результатів дослідження вологоутримуючої здатності композицій ґрунт–комплексне добриво з вмістом ПАА при кімнатній температурі [8] відомо, що додавання ПАА в ґрунт суттєво впливає на кінетику випаровування води і цей ефект безумовно пов'язаний зі зв'язуванням води ПАА.

Було проведено порівняльні дослідження методами диференційного термічного аналізу (ДТА, DTA), термогравіметричного (ТГ, TG), та диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГ, DTG) зразків зволоженого ґрунту з дослідних ділянок в умовах, що відповідали максимальній кількості додатково утримуваної ПАА вологи [8]. На рис. 4 видно, що пік максимуму на кривій ДТА при додаванні до ґрунту ПАА зміщується з температури 370°C до 520°C, причому його амплітуда зростає у два рази. Це переконливо свідчить як про збільшення вмісту в досліджених зразках, що містять ПАА, абсолютної кількості зв'язаної вологи (амплітуда і інтегральна площа), так і про значне зростання міцності утримання цієї вологи (зміщення максимуму кривої ДТА на 150°C). Також слід відзначити, що в зразках ґрунту з ПАА (рис. 4б) зв'язана вода знаходиться у двох різних формах, яким відповідають два різних піки. При цьому пік, що відповідає воді, зв'язаній у ПАА, частково накладається на пік зв'язаної ґрунтом води, аналогічно зображеному на рис. 4а.

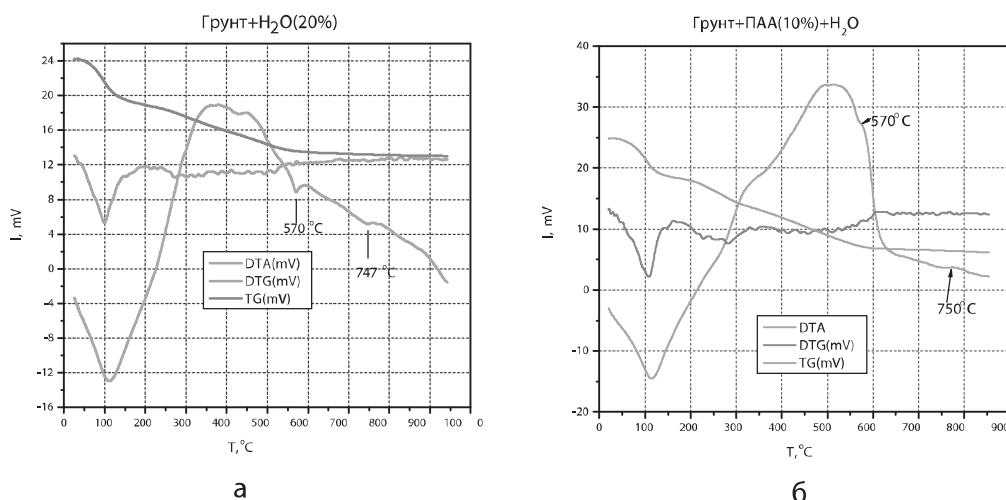


Рис.4. Результати ДТА, ТГ та ДТГ досліджень зволоженого ґрунту:

а - без ПАА; б - з ПАА



Відомо [22], що високовпорядкований стан води у набухлому ПАА обумовлюється асоційованістю її молекул як одна з одною, так і з полімерною матрицею, завдяки системі водневих зв'язків. Тому її структура відрізняється від структури вільної води і наближається до структури льоду, що і забезпечує утримання великих об'ємів води малою кількістю сітчастого полімеру і міцність її зв'язування з ПАА.

Раніше нами вже було оприлюднено результати ряду інших досліджень фізико-хімічних властивостей комбінованих добрив з різним вмістом ППА (30–50 мас. %) і різними співвідношеннями солей, що містять макро- і мікроелементи [8]. Зокрема, проводилися кінетичні дослідження набухання і розчинення зразків добрив у воді шляхом спостережень за змінами об'єму поглинутої зразками води, та питомої електропровідності розчинів над шаром добрив. Отримані в результаті дані засвідчили, що розроблені добрива ефек-

тивно пролонгують розчинення і вивільнення в ґрунт поживних речовин.

Висновки

ПАА взаємодіє з поверхнею частинок ґрунту, утворюючи за рахунок місткових зв'язків супрамолекулярну структуру з колоїдними частинками ґрунту.

Взаємодія ПАА з частинками ґрунту відбувається як при внесенні розчину ПАА в ґрунт, так і при додаванні сухого ПАА, а потім води. Тобто, спосіб внесення ПАА в ґрунт не впливає на взаємодію його з частинками ґрунту і ПАА придатний для внесення його в сухому вигляді у складі комплексного добрива.

Утворена супрамолекулярна структура ПАА з колоїдними частинками ґрунту змінює структуру і властивості води в системі – сприяє пролонгованому вивільненню (розчиненню) неорганічних добрив та змінює динаміку випаровування води (уповільнює втрату води системою).

Література

1. Lu J., Wu L., Letey J., Farmer W.J. Anionic Polyacrylamide Effects on Soil Sorption and Desorption of Metolachlor, Atrazine, 2,4-D and Picloram // *J. Environ. Qual.* – 2002. – **31**. – P. 226–233.
2. Barvenik F.W. Polyacrylamide characteristics related to soil applications // *Soil Sci.* – 1994. – **158**. – P. 235–243.
3. Kay-Shoemake, J.L., Watwood M.E., Sojka R.E., Lentz R.D. Soil amidase activity in polyacrylamide-treated soils and potential activity toward common amidase-containing pesticides // *Biol. Fertil. Soils.* – 1998. – **31**. – P. 183–186.
4. Ben-Hur M., Malik M., Letey J., Mingelgrin U. Adsorption of polymers on clays as affected by clay charge and structure polymer properties, and water quality // *Soil Sci.* – 1992. – **153**. – P. 349–356.
5. Lentz R.D., Sojka R.E., Robbins C.W. Reducing phosphorus losses from surface-irrigated fields: Emerging polyacrylamide technology // *J. Environ. Qual.* – 1998. – **27**. – P. 305–312.
6. Agassi M., Letey J., Farmer W.J., Clark P. Soil erosion contribution to pesticide transport by furrow irrigation // *J. Environ. Qual.* – 1995. – **24**. – 892–895.
7. Нові комплексні мінеральні добрива з абсорбційним ефектом / Вовкотруб М.П., Гриценко В.Ф., Сердюк А.Г., Кушнірьов Є.Н. / *Науковий вісник НУБіП України.* – 2010. - Вип. 145. – С. 103–111.
8. Helle H., Keren R. Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 2002. – **66**. – P. 19–25.
9. Ben-Hur M., Keren R. Polymer effects on water infiltration and soil aggregation // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1997. – **61**. – P. 565–570.
10. Ben-Hur M., Faris J., Malik M., Letey J. Polymers as soil conditioners under consecutive irrigations and rainfall // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1989. – **53**. – P. 1173–1177.



11. Levy G.J., Levin J., Gal M., Ben-Hur M., Shainberg I. Polymers' effects on infiltration and soil erosion during consecutive simulated sprinkler irrigations // Soil Sci. Soc. Am. J. — 1992. — **56**. — P. 902–907.
12. Parfitt R.L., Greenland J.D. Adsorption of polysaccharides by montmorillonite // Soil Sci. Soc. Am. Proc. — 1970. — **34**. — P. 862–866.
13. Shainberg I., Warrington D., Rengasamy P. Effect of PAM and gypsum application on rain infiltration and runoff // Soil Sci. — 1990. — **149**. — P. 301–307.
14. Shaviv A. Interaction of anionic conditioner with clays and soil // PhD thesis Technion. — Israel, 1981.
15. Полиакриламид в животноводстве / Фабуляк Ф.Г., Кулик М.Ф., Левинтон Ж.Б. и др. / Под ред. Кухаря В. П. // АН УССР Ин-т химии высокомолекуляр. соединений. — К.: Наук. думка, 1990. — 256 с.
16. Зацепина Г.Н. Структура и свойства воды. - М.: Изд-во МГУ, 1974. — 167 с.
17. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Lebeda R., Chibowski E., Aqueous Suspensions of Fumed Oxides: Particle Size Distribution and Zeta Potential // Advances Colloid Interface Sci. — 2001. — **91**, № 1. — P. 1–112.
18. Гороховацкий Ю.А. Основы термодеполяризации анализа. - М.: Наука, 1981. — 176 с.
19. Ковда В.А. Основы учения о почвах. (Общая теория почвообразовательного процесса). — М.: Наука, 1973. — 448 с.
20. Думанский А.В. Избранные труды: Коллоидная химия. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1990. — 344 с.
21. Жиленко М.П., Панина Ю.Е., Руденко А.П. Влияние сорбции ионов Ni(II) на синерезис и щелочной гидролиз набухших полиакриламидных гидрогелей // Вестн. Моск. ун-та: Сер. 2. Химия. — 2000. — **41**, № 1. — С. 48–52.

АННОТАЦІЯ

Вовкотруб Н.Ф., Гриценко В.Ф., Пахлов Є.М., Гончарук О.В., Зарко В.І., Гунько В.М. Влияние полиакриламида на состояние воды в супрамолекулярных структурах почва–вода–комплексное удобрение // Биоресурсы и природопользование. — 2012. — **4**, № 1–2. — С. 17–25.

Проведено комплексное исследование влияния полиакриламида (ПАА) на структуру почвы, а также структуру и свойства воды в системе почва–вода–комплексное удобрение. Показано, что ПАА взаимодействует с поверхностью частиц почвы, образуя за счет мостиковых связей супрамолекулярную структуру с коллоидными частицами почвы. Установлено, что способ внесения ПАА в почву не влияет на взаимодействие его с частицами почвы и ПАА подходит для внесения его в сухом состоянии в составе комплексного удобрения. Образовавшаяся супрамолекулярная структура ПАА с коллоидными частицами почвы изменяет структуру и свойства воды в системе, а именно, способствует пролонгации высвобождения неорганических удобрений и изменяет динамику испарения воды, замедляя потерю ее системой.

SUMMARY

M. Vovkotrub, V. Grytsenko, E. Pakhlov, E. Goncharuk, V. Zarko, V. Gun'ko. PAA influence on state of water in supramolecular structures soil–water–complex fertilizer // Biological Resources and Nature Management. — 2012. — **4**, № 1–2. — P. 17–25.

The complex research was carried on polyacrylamide (PAA) influence on soil structure, so as structure and properties of water in soil–water–complex fertilizer system. It has been shown, that PAA interacts with surface of soil particles, forming due to bridge bonds supramolecular structure with colloidal soil particles. It has been shown, that the technique of entering PAA in soil does not influence its interaction with soil particles and PAA suits for it's entering into soil in solid state as a part of complex fertilizer. Supravolecular structure of PAA with colloidal soil particles changes structure and properties of water in system, promotes to prolongation of inorganic fertilizers releasing and changes dynamics of evaporation of water making the water loss slower due to the system.