

Синтез интерполиэлектролитного комплекса из флуоресцентно-меченого хитозана и полиакриловой кислоты

Н.Н. Берікбол, Ж.С. Касымова*,
Л.К. Оразжанова, А.Н. Кливенко,
Г.Т. Елемесова

Университет Шакарима, Семей, Казахстан
*E-mail: kasymova-z@mail.ru

В настоящем исследовании впервые синтезированы флуоресцентно-меченные образцы хитозана и полиакриловой кислоты (ПАК) для изучения глубины проникновения в лесную почву полимеров и интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК) и их устойчивости к вымыванию. Синтез флуоресцентно-меченных полимеров и ИПЭК проводился методом смешения растворов с применением флуоресцинисотиоцианата (FITC) и флуоресцинамина (FA). Для идентификации состава и определения структуры синтезированных продуктов использовали ИК-спектроскопию. Оптимальный мольный состав полученного ИПЭК [Хитозан]:[ПАК] = [1:9] подтвержден методом гравиметрии. Ревизиозиметрическим методом установили псевдопластичное течение хитозана и дилатантное течение ПАК и ИПЭК. В условиях лабораторных модельных опытов изучены механическая прочность и противовоздействие почвенно-полимерных структураторов. Обработка почвы ИПЭК способствовала формированию защитной почвенно-полимерной пленки, которая значительно повышает устойчивость почвенной поверхности к ветровой эрозии до 93% и к водной эрозии до 90%, а также усиливает механическую прочность почвенных агрегатов в 13 раз. Исследование подтверждает наибольшую устойчивость к вымыванию ИПЭК в отличие от индивидуальных полимеров, что представляет важное значение для практики структурирования и стабилизации почв в условиях эрозии.

Ключевые слова: интерполиэлектролитный комплекс; природный полимер; синтетический полимер; хитозан; полиакриловая кислота; флуоресцентно-меченный полимер; эрозия почвы.

Флуоресцентті таңбаланған хитозан мен полиакрил қышқылынан интерполиэлектролиттік комплексінің синтезі

Н.Н. Берікбол, Ж.С. Касымова*,
Л.К. Оразжанова, А.Н. Кливенко,
Г.Т. Елемесова

Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан
*E-mail: kasymova-z@mail.ru

Осы зерттеуде алғаш рет орман топырағына полимерлер мен интерполиэлектролиттік комплекстің (ИПЭК) енү төрөндігін және олардың шайылуға тәзімділігін зерттеу үшін флуоресцентті таңбаланған хитозан мен полиакрил қышқылының (ПАК) үлгілері синтезделді. Флуоресцентті таңбаланған полимерлер мен ИПЭК синтезі флуоресцин изотиоцианаты (FITC) және флуоресцинамин (FA) қолданылған ерітінділерді араластыру әдісімен жүргізілді. Синтезделген өнімдердің құрамын анықтау және құрылымын зерттеу үшін ИК-спектроскопия әдісі қолданылды. Алынған ИПЭК-тің оңтайлы мольдік құрамы [Хитозан]:[ПАК] = [1:9] екені гравиметриялық әдіспен расталды. Ревизиозиметриялық әдіспен хитозанның псевдопластикалық қасиеті, ал ПАК пен ИПЭК-тің дилатантты ағым қасиеті анықталды. Зертханалық модельдік тәжірибелер жағдайында топырақ-полимер құрылымдарының механикалық беріктігі мен эрозияға қарсы тұрақтылығы зерттелді. Топыракты ИПЭК-пен өңдеу нәтижесінде топырақ бетінде қорғаныс қабилеті бар топырақ-полимерлі қабықша түзіліп, жел эрозиясына тәзімділік 93%-ға дейін, ал су эрозиясына – 90%-ға дейін арттырыды және топырақ бөлшектерінің механикалық беріктігін 13 есеге үлгійтты. Зерттеу нәтижелері ИПЭК-тің жеке полимерлерге қарағанда шайылуға жогары тәзімділігін растайды, сондықтан бұл оны эрозия жағдайдан топыракты құрылымдау және тұрақтандыру үшін қолдануына тәжірибелі маңызы зор.

Түйін сөздер: интерполиэлектролиттік комплекс; табиги полимер; синтетикалық полимер; хитозан; полиакрил қышқылы; флуоресцентті таңбаланған полимер; топырак эрозиясы.

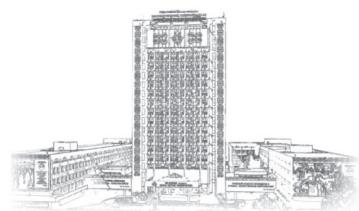
Synthesis of an interpolyelectrolyte complex from fluorescently labeled chitosan and polyacrylic acid

N.N. Berikbol, Zh.S. Kassymova*,
L.K. Orazzhanova, A.N. Klivenko,
G.T. Yelemessova

Shakarim University, Semey, Kazakhstan
*E-mail: kasymova-z@mail.ru

In this study, fluorescently labeled samples of chitosan and poly (acrylic acid) (PAA) were synthesized for the first time to investigate the penetration depth of polymers and interpolyelectrolyte complex (IPEC) into forest soil, as well as their resistance to leaching. The synthesis of fluorescently labeled polymers and IPEC was carried out by mixing aqueous solutions using fluorescein isothiocyanate (FITC) and fluoresceinamine (FA). The composition and structure of the synthesized products were identified by infrared (IR) spectroscopy. The optimal molar ratio of the resulting IPEC [Chitosan]:[PAA] = [1:9] was confirmed by gravimetric analysis. Rheoviscoimetric studies revealed pseudoplastic flow behavior for chitosan and dilatant flow for PAA and IPEC. In laboratory-scale model experiments, the mechanical strength and anti-erosion performance of soil-polymer structuring agents were evaluated. Treatment of soil with IPEC led to the formation of a protective soil-polymer film that significantly enhanced resistance to wind erosion (up to 93%) and water erosion (up to 90%), and increased the mechanical strength of soil aggregates by a factor of 13. The study demonstrates that IPEC exhibits superior leaching resistance compared to individual polymers, which is of practical importance for soil structuring and stabilization under erosion-prone conditions.

Keywords: interpolyelectrolyte complex; natural polymer; synthetic polymer; chitosan; polyacrylic acid; fluorescently labeled polymer; erosion of soil.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



MRNTI 31.25.15

https://doi.org/10.15328/cb2025_62

Статья (Article)

Синтез интерполиэлектролитного комплекса из флуоресцентно-меченого хитозана и полиакриловой кислоты

Н.Н. Берікбол , Ж.С. Касымова* , Л.К. Оразжанова , А.Н. Кливенко , Г.Т. Елемесова

Университет Шакарима, ул. Шугаева 163, 070000 Семей, Казахстан

*E-mail: kasymova-z@mail.ru

1. Введение

В настоящее время полимеры и интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) относятся к новым технологиям структурообразования почв [1-4].

Среди природных полимеров одним из наиболее востребованных является хитозан (аминополисахарид 2-амино-2-дезокси-*b*-D-глюкан), который получают путем деацетилирования хитина беспозвоночных животных и низших растений (рисунок 1) [5,6].

Аминогруппы ($-\text{NH}_2$) хитозана при растворении в кислой среде ($\text{pH} < 6,5$) протонируются в аммонийные группы ($-\text{NH}_3^+$). Благодаря этой особенности хитозан становится поликатионом [6,7]. Наличие положительного заряда позволяет ему связываться с компонентами почвы (глинистыми минералами, кремнеземом, органическим веществом) через электростатические силы и силы Вандер-Вальса, покрывая их тонкой полимерной пленкой [1,8-11].

Согласно данным, представленным в работах исследователей [11,12], взаимодействие хитозана с почвой включает два механизма: 1) межфазное механическое сцепление за счет адгезии, когезии, агрегирования и

гидрофильности; 2) гидрофобное взаимодействие на границе раздела между неполярными участками полимерных волокон и нейтральными поверхностями почвенных частиц, способствуя улучшению адгезии и стабильности почвенно-полимерной структуры.

Благодаря своему происхождению, биобезопасности и биоразлагаемости, хитозан является экологически чистым решением и устойчивой альтернативой традиционным химическим методам обработки почвы [13-17]. В исследованиях авторов [18-20] увеличение соотношения хитозана при взаимодействии с частицами почвы привело к улучшению ее механических свойств и прочности структуры. Также в работе [21] описано, что катионные свойства хитозана способствуют повышению содержания питательных элементов азота и кальция в почве. Как показано в исследованиях [19,21-25] создание новых композитных и сополимерных систем на основе хитозана направлено на повышение водоудерживающей способности почвы и ее стабилизацию. Кроме того, в работах авторов [25-27] хитозан эффективно используется для удаления различных типов загрязняющих веществ из почвы.

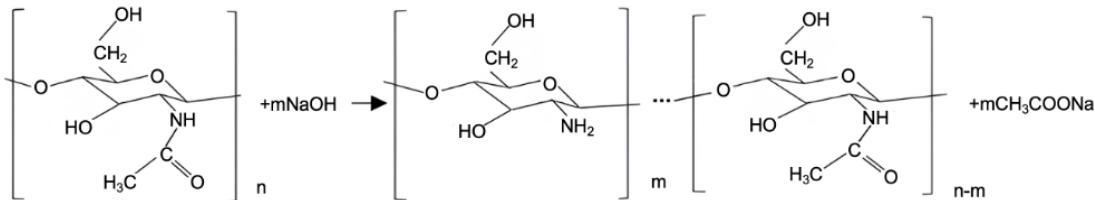


Рисунок 1 – Реакция синтеза хитозана из хитина ($m > n$)

Received 30 Jul 2025; Received in revised form 10 Dec 2025; Accepted 14 Dec 2025; Available online 30 Dec 2025.

© 2025 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Применение хитозана в качестве почвенной добавки также продемонстрировало значительные преимущества для развития растений. В исследованиях авторов [6,11,28, 29] отмечается положительные противовирусные, антибактериальные и противогрибковые свойства хитозана. Наряду с этим, инкапсулирование хитозаном повышает устойчивость семян к неблагоприятным факторам окружающей среды, таким как pH, температура, обеспечивает защиту и контроль распространения болезней, а также улучшает их всхожесть, водопоглощающую способность удобрений. Стимулирующее воздействие хитозана на рост растений, повышение урожайности и усвоение макроэлементов азота и фосфора было отмечено в работах авторов [30-32] на примере пшеницы, картофеля и дыни.

Несмотря на достоинства природных полимеров, существует функциональная недостаточность характеристик (ограниченная растворимость и устойчивость, ускоренная биодеградация, вариабельность состава) для применения их в качестве структурообразователей почвы. В этом случае необходимы комплексы природных и синтетических аналогов, которые выделяются высокой прочностью и инертностью к внешним воздействиям.

Наиболее распространенным и обладающим длительным сроком хранения, простотой в применении и доступной стоимостью, является синтетический полимер полиакриловая кислота (ПАК). ПАК является биоразлагаемым, экологически чистым полианионным полимером [33-36]. Химическая формула структуры ПАК представлена на рисунке 2.

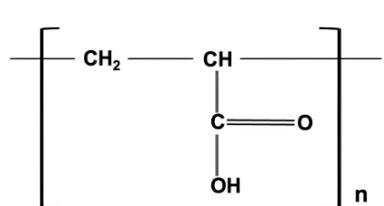


Рисунок 2 – Структурная формула ПАК [37]

ПАК используется для стабилизации круtyх склонов и откосов дорог, предотвращения эрозии и рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами. ПАК увеличивает доступность почвенной воды для содействия росту растений [37-44].

Таким образом, для эффективной стабилизации почвенных частиц оптимально сочетание полимерных связующих-хитозана и ПАК- в виде ИПЭК. Структурирующий эффект ИПЭК в отличие от водорастворимого ПАК не утрачивается при вымывании дождевой водой, и комплекс равномерно распределяется в почвенном профиле в отличие от хитозана, формирующего тонкую корку на поверхности почвы [7,45].

Образование ИПЭК из хитозана и ПАК в почве происходит следующим путем. При внесении поликатион хитозан взаимодействует с гидрофильными участками поверхности почвенных частиц и склеивает их. После внесения второго полианионного полимера ПАК на поверхность почвы происходит его взаимодействие с поликатионом хитозаном с образованием почвенно-полимерной корки. Взаимодействие полимеров и ИПЭК с почвой показано на рисунке 3. Синтезируемый в почве ИПЭК способствует значительному увеличению эффективности связывания, а также снижению расхода, растворимости и равномерному распределению связующего в почве [40,45-49].

Одной из глобальных проблем современного мира является деградация почв, особенно эрозия почвы, которая разрушает структуру почвы, способствуют вымыванию питательных элементов и ускоряют минерализацию. В результате снижается влагоудерживающая способность и плодородие земель, а в ряде случаев процесс приводит к опустыниванию. Использование полимеров и ИПЭК формирует устойчивые агрегаты, повышая ее влагоудерживающие и механические свойства [50-54]. В таблице 1 приведены примеры влияния полимеров и ИПЭК на плодородие различных типов почв.

По данным таблицы 1 отсутствуют сведения о работах с применением флуоресцентно-меченых полимеров для изучения влияния полимерной обработки на глубину структурирования и вымывания полимеров из почвы.

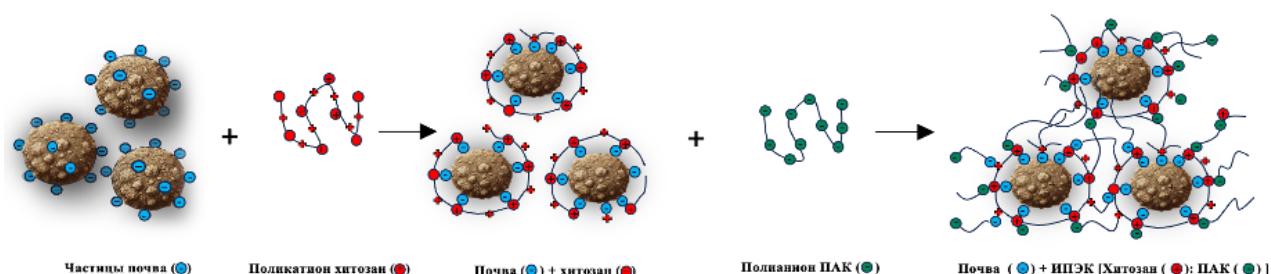


Рисунок 3 – Взаимодействие полимеров и ИПЭК с почвой

Таблица 1 – Противоэрзационный эффект полимеров и ИПЭК для почв

№	Полимер	Тип почвы	Эффект	Лит.
1	ПАК и ИПЭК Хитозан:ПАК	Солончаковая светло-каштановая почва	Улучшает почвенную структуру и агрохимические показатели почвы, придает противоэрзационную стойкость и повышает плодородие.	[40]
2	ПАК	Песчаная и суглинистая почва	Увеличение максимальной водоудерживающей способности песчаной почвы после повторных циклов высыхания и увлажнения. Временное повышение максимальной водоудерживающей способности суглинистой почвы: со временем ПАК теряла способность к удержанию воды вследствие ионного сшивания и взаимодействия с почвенными минералами. Внесение ПАК приводило к понижению pH почв.	[50]
3	Хитозан	Глинистая почва	Увеличение механических свойств почвы для краткосрочной стабилизации во влажных почвах.	[51, 52]
4	ИПЭК (Полиэтиленимин и ПАК)	Песок мелкий, суглинок легкий пылеватый и тяжелый	Укрепление грунтовой дороги от ветровой эрозии. Расход полимеров в 2 раза экономичнее, чем при систематическом поливе поверхности водой.	[53]
5	ИПЭК (Полиакриламид и полидиметилдиаллиламмоний хлорид)	Песок	Стабилизация почв и связывание ионов тяжелых металлов при использовании нестехиометрических ИПЭК с преобладанием отрицательного заряда металлов.	[54]

Отслеживание полимеров в почве является трудоемким процессом и требует разработки других методов. Поэтому маркировка полимеров с использованием флуорофоров-красителей является оптимальным вариантом. Получение флуоресцентно-меченого хитозана представлено в нескольких исследованиях с использованием флуорофоров-красителей, таких как родамин. Но большинство флуоресцентных красителей, связанных с хитозаном, демонстрируют фотообесцвечивание, токсичность, низкую интенсивность сигнала и плохую растворимость в воде. В этом плане флуоресцеин изотиоцианат (FITC) и флуоресцеинамин (FA) являются растворимыми, фотостабильными, биосовместимыми и обладают высокоинтенсивным флуоресцентным излучением для легкого обнаружения. Присутствие FITC не влияет на свойства хитозана из-за низкой плотности связывания и широко используется для изучения взаимодействие хитозана с клетками [56].

Флуоресцентные полимерные частицы стали объектом растущего интереса в последние годы благодаря своим интересным физико-химическим свойствам, а также широкому спектру применений [57]. Они широко используются в биомедицинских областях, таких как биовизуализация, биосенсорика и доставка лекарств. Флуоресцентно-меченные полимеры в работах авторов [58] использовали для обнаружения полимерных наночастиц в

тканях животных и растений. Однако, использование флуоресцентно-меченых полимеров в почве мало изучено.

Целью настоящего исследования является получение флуоресцентно-меченой ИПЭК на основе природного полимера хитозана и синтетического полимера ПАК для использования в качестве структурообразователя лесной почвы против водной и ветровой эрозии.

2. Эксперимент

2.1 Реактивы и материалы

Использовали хитозан (ч., Sigma-Aldrich, США) со средней молекулярной массой 57,03 кДа и степенью деацетилирования 88,83% [55], ПАК (ч.д.а.) (Poly(acrylic acid), Sigma-Aldrich, США) со средней молекулярной массой 3000 кДа, EDC 99% (х.ч.) (3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, Meryer, Китай), FA (5-Aminofluorescein, Meryer, Китай) и FITC (х.ч.) (Fluorescein isothiocyanate isomer I, Meryer, Китай), а также почва соснового бора (с гигроскопической влажностью 1,86%), отобранный из верхнего горизонта (0-25 см) в осенний период 2022-2024 г. в окрестностях города Семей Республики Казахстан ($50^{\circ}25'0''$ с.ш., $80^{\circ}18'0''$ в.д.).

Ранее нами было проведено исследование комплексообразования между хитозаном и ПАК с использованием турбидиметрического, реовискозиметрического и ИК-спектрометрического методов. На

основе полученных данных был установлен оптимальный состав ИПЭК [Хитозан]:[ПАК] в мольном соотношении [1:9]. Результаты этих исследований опубликованы в нашей работе [40]. Для дальнейшего исследования, направленного на применение ИПЭК в структурировании почвы, были изучены реологические свойства полимеров и ИПЭК, а также синтезированы флуоресцентно-меченные полимеры и ИПЭК на основе хитозана и ПАК для определения глубины проникновения и вымывания полимеров из почвы.

2.2 Синтез флуоресцентно-меченых полимеров хитозана и ПАК

Синтез флуоресцентно-меченых полимеров хитозана и ПАК проводился по методикам из источников [56,59]. Для получения флуоресцентно-меченого хитозана раздельно готовили 2 раствора. Для получения первого раствора 0,2 г хитозана растворяли в 20 мл 0,1 М уксусной кислоты в колбе объемом 250 мл. Для приготовления второго раствора 0,02 г FITC растворяли в 20 мл ацетона, затем 10 мл второго раствора добавляли в реакционную смесь с первым раствором. К полученной смеси приливали 20 мл ацетона. Колбу для перемешивания устанавливали на магнитную мешалку, предварительно завернув ее в алюминиевую фольгу для защиты от солнечного света. Перемешивание проводили в течение 24 ч.

Для получения флуоресцентно-меченой ПАК 0,0576 г полимера растворяли в 8 мл воды, далее раствор переносили в колбу объемом 250 мл и добавляли 0,0154 г EDC до полного растворения. После этого в реакционную смесь приливали 1 мл раствора 0,004% флуоресцеинаамина, растворенного в ацетонитриле. Покрытую фольгой колбу устанавливали на 24 ч на магнитную мешалку и оставили при комнатной температуре 25°C.

После перемешивания содержимое каждой колбы помещали в отдельные химические стаканы с 400 мл ацетона. Образовались желто-оранжевые плотные желеобразные осадки, которые отделяли механическим способом, переносили на диализную мембрану MWCO 8 kD и выдерживали в дистиллированной воде 5 дней до обесцвечивания воды. При этом каждые 8-10 ч производили замену дистиллированной воды. Растворы полимеров лиофилизировали при температуре -40°C и получили желтые волокнистые флуоресцентно-меченные полимеры.

2.3 Синтез ИПЭК

Для синтеза ИПЭК из флуоресцентно-меченых полимеров (кислоторастворимого хитозана и водорастворимой ПАК) использовали методику, описанную в работах [40,60,61].

2.4 Оценка комплексообразования гравиметрическим методом

Для получения осадка ИПЭК использовали ранее описанную методику [61]. Точное измерение массы высушенных осадков проводили на аналитических весах (Mettler Toledo ML 204, Switzerland) с погрешностью $\pm 0,0001$ г. Расчет выхода осадка ИПЭК рассчитывали по формуле:

$$W(\%) = \frac{m}{m_1 + m_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

где m – масса сухого осадка ИПЭК, г; m_1 – масса сухого полимера хитозана, г; m_2 – масса сухого полимера ПАК, г.

2.5 Исследование полимеров и ИПЭК методом ИК-спектроскопии

Для подтверждения химической модификации и образования флуоресцеин-меченых полимерных производных была проведена ИК-спектроскопия с ATR-приставкой в области 400-4000 cm^{-1} с использованием ИК-Фурье спектрометра FT-801 (Simex analytical equipment, Россия), аналогично описанной ранее методике [40, 59].

2.6 Оценка реологических свойств полимеров и ИПЭК методом реовизкозиметрического анализа

Реологические свойства коммерческих полимеров и ИПЭК на их основе изучались с использованием ротационного вискозиметра HAAKE VT550 с измерительной системой – ротор – стакан NV (Thermo Scientific, США). Измерения проводились при температуре 24°C в режиме CS/CR- стационарная кривая течения при скоростях сдвига в диапазоне 50-4000 и 50-1000 s^{-1} . Проводили измерения и обработку результатов под управлением программного обеспечения RheoWin 4.0 согласно методике [61].

2.7 Определение глубины проникновения в почву полимеров и их вымывания из почвы

Для исследования глубины проникновения полимеров и ИПЭК в почву был проведен следующий опыт.

Для эксперимента использовали прозрачную пластиковую трубку высотой 9 см и диаметром 2 см. Емкость заполняли слоем почвы высотой 4 см, дно закрывали парафиновой пленкой с отверстием для протекания воды. Опыты проводились в трех вариантах по три повторности:

1) Почва, обработанная 1 мл флуоресцентно-меченого хитозана с концентрацией 10^{-2} моль/л;

2) Почва, обработанная 1 мл флуоресцентно-меченой ПАК с концентрацией 10^{-2} моль/л;

3) Почва, обработанная ИПЭК из 0,1 мл флуоресцентно-меченого хитозана и 0,9 мл флуоресцентно-меченой ПАК с концентрациями 10^{-2} моль/л, что соответствовало мольному соотношению полимеров [Хитозан: ПАК] [1:9].

После этого почвы сушили на воздухе в течение 12 ч при комнатной температуре. Высохшие пробы почвы выдавливали на стеклянные пластинки и аккуратно разрезали лезвием сверху вниз пробу на две части. Полученные срезы почвы, покрытой флуоресцентно-мечеными полимерами, освещали ультрафиолетовой лампой (Дозор-УФ-365, Россия) в темноте, чтобы определить глубину проникновения полимера и ИПЭК в почву.

Для исследования вымывания полимеров и ИПЭК высушенные образцы почвы, содержащие флуоресцентно-мечены полимер, промывали 50 мл дистиллированной

водой. После промывки пробы почвы снова сушили, разделяли на две половины и затем образцы освещали ультрафиолетовой лампой в темноте, чтобы определить остаточный полимер в почве.

2.8 Микроскопический анализ структуры почвенных агрегатов

Снимки почвенно-полимерных агрегатов лесной почвы с ИПЭК [Хитозан: ПАК] в мольном соотношении [1:9] были сделаны с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390LV (Jeol, Япония), в соответствии с ранее описанным методом [61].

2.9 Лабораторное моделирование устойчивости почвенных структур к воздействию ветровой и водной эрозии

Для оценки устойчивости почвы к водной и ветровой эрозии чашки Петри диаметром 10 см заполняли 160 г фракциями (0,1-0,25 мм, 0,25-0,5 мм) сухой почвы, отобранный из верхнего слоя боровых песков. Эти фракции составляли большую часть механическую структуры почвы и были отобраны для дальнейшего анализа согласно ранее выполненной работе [40].

Эксперимент предусматривал следующие варианты в трехкратной повторности: 1 вариант (контроль) – почва, обработанная дистиллированной водой в концентрации, соответствующей 12,5% от массы воздушно-сухой почвы; 2 вариант – почва, обработанная раствором хитозана в концентрации, соответствующей 0,02% от массы воздушно-сухой почвы; 3 вариант – почва, обработанная раствором ПАК в концентрации 0,009% от массы воздушно-сухой почвы; 4 вариант – почва, обработанная ИПЭК, содержащим 0,002% хитозана воздушно-сухой почвы и 0,008% ПАК воздушно-сухой почвы с мольным соотношением [Хитозан]:[ПАК] = [1:9]. При обработке верхнего слоя почвы ИПЭК использовали метод поэтапного нанесения растворов полимеров с применением распылителя. Сначала на поверхность почвы равномерно наносили 2 мл 0,01 M

раствора хитозана, после полного впитывания хитозана, выполняли второе нанесение – 18 мл 0,01 M раствора ПАК. Соотношение объемов и мольных количеств полимеров поддерживалось на уровне [Хитозан]: [ПАК] = [1:9]. Выбор мольного соотношения [Хитозан]: [ПАК] = [1:9] был обоснован проведенным нами экспериментом и предыдущими собственными исследованиями [40], показавшими высокую эффективность данного состава для стабилизации почвенной структуры и повышения ее устойчивости к эрозионным процессам.

Для изучения водной (интенсивность водного воздействия 50 мл/мин) и ветровой эрозии (скорость воздушного потока 12 м/с) использовали ранее описанную методику [59].

2.10 Исследование механической прочности почвенно-полимерных пленок

Проводили по описанной методике авторов [57,59] с использованием анализатора TAXT (Stable Micro Systems, Великобритания).

3. Результаты и обсуждение

3.1 Физико-химическая характеристика флуоресцентно-меченых полимеров хитозана и ПАК

Синтезированные флуоресцентно-меченные хитозан и ПАК имели желтый цвет, волокнистую структуру, высокую растворимость и светились под ультрафиолетовой лампой Дозор-УФ-365. Эти полимеры имели практический выход продуктов – 95% для хитозана и 92% для ПАК. Механизмы формирования флуоресцентно-меченого хитозана и флуоресцеинамино-меченой ПАК показаны химическими реакциями на рисунках 4 и 5.

Как видно из рисунка 4, аминогруппа ($-NH_2$) хитозана реагирует с изотиоцианатной группой ($=N=C=S$) FITC с образованием тиомочевинной связи FITC-Chitosan [50].

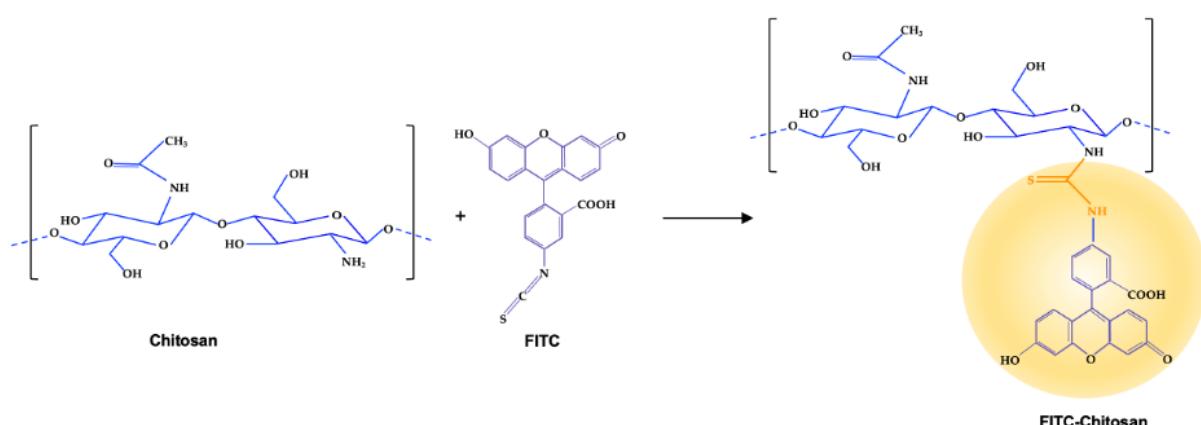


Рисунок 4 – Химическая реакция получения флуоресцентно-меченого хитозана

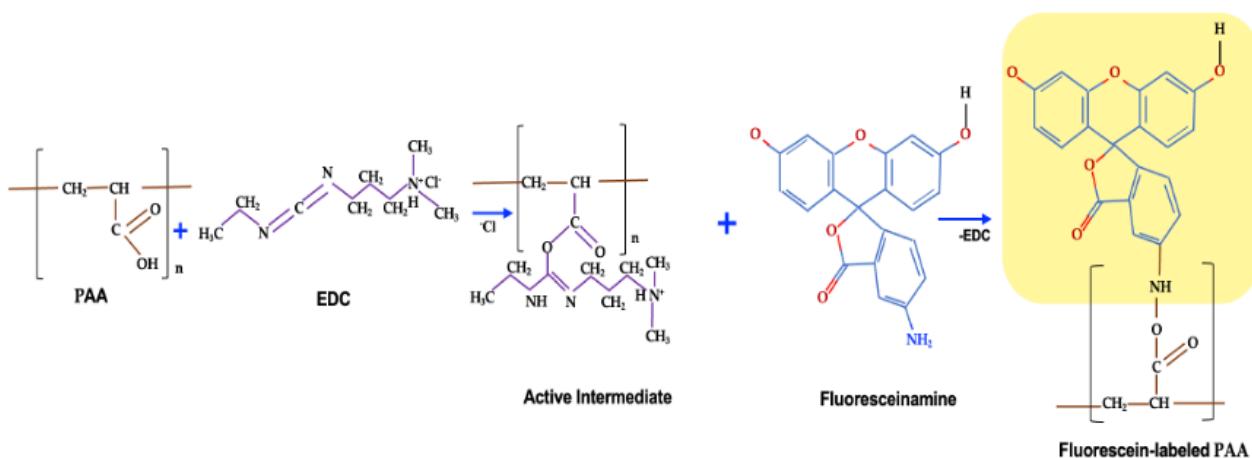


Рисунок 5 – Химическая реакция получения флуоресцеинамин-меченой ПАК

Ковалентное связывание ПАК с FA проводили методом карбодиимидного сшивания с использованием EDC (рисунок 5). Карбоксильные группы ПАК предварительно активируются с помощью EDC, с образованием промежуточных реакционно-активных О-ацилизомочевинных производных (Active Intermediate). Затем проводили реакцию взаимодействия активированного полимера с первичной аминогруппой ($-NH_2$) FA, что приводило к образованию стабильной амидной связи ($-CONH-$) между молекулами FA и ПАК, которая обеспечивает стабильное присоединение флуоресцентной метки к полимерной цепи ПАК [60].

3.2 Синтез ИПЭК

При смешивании растворов индивидуальных полимеров хитозана и ПАК в эквимолярных соотношениях наблюдалось комплексообразование, сопровождающееся помутнением растворов. Степень мутности варьировалась от слабой (например, при соотношениях 3:7 и 4:6 (рисунок 6)) до полностью прозрачного состояния. Осаждение происходило только при соотношениях [1:9] и [2:8] (рисунок 6), при которых формировались влажные осадки массой

0,02 г и 0,002 г соответственно. Полученный осадок визуально представлял собой плотную белую массу без запаха. На ощупь он имел гелеобразную консистенцию (рисунок 7а). При этом супернатант оставался прозрачным, что свидетельствовало о полном осаждении дисперсной фазы в системе. После лиофильной сушки осадок ИПЭК приобретал тонковолокнистую структуру (рисунок 7б). Общая масса высушенного материала в соотношении полимерных компонентов хитозан: ПАК [1:9] составила 0,0042 г. Это указывает на комплексообразование и формирование ИПЭК. Полученный результат мольного соотношения полимеров в ИПЭК идентичен с исследованиями [40].

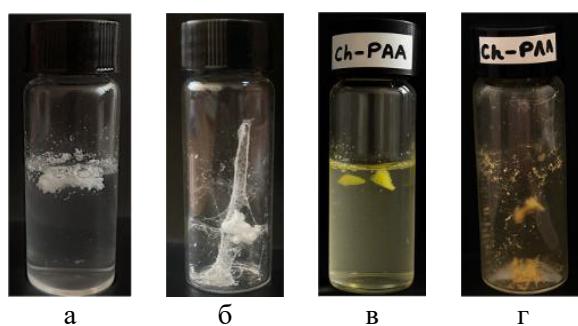


Рисунок 7 – Осадки синтезированных ИПЭК (влажные (а) и сухие (б)) и флуоресцентно-меченых ИПЭК (влажные (в) и сухие (г)) при мольном соотношении [Хитозан]:[ПАК] [1:9]

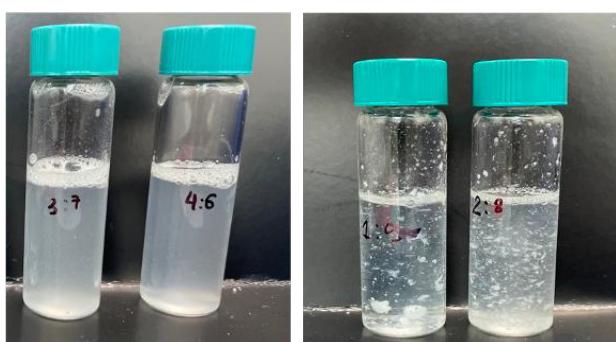


Рисунок 6 – Степень мутности ИПЭК [3:7]; [4:6]; [1:9]; [2:8]

Химическая структура и формирование флуоресцеин-меченых полимерных производных были подтверждены ИК-спектроскопией индивидуальных полимеров, FITC, FA и флуоресцентно-меченых полимеров в диапазоне 400–4000 cm^{-1} (рисунки 8, 9).

На рисунке 8 в ИК-спектре хитозана выявлены полосы поглощения, характерные для полисахаридов: 3344 и 3281 cm^{-1} демонстрируют присутствие OH-групп, 2865 cm^{-1} – колебания CH₂-групп, 1648 cm^{-1} – колебания NH₂-групп. В ИК-спектре FITC обнаружен пик поглощения 2100 cm^{-1} – колебания изотиоцианатной группы (=N=C=S). Также спектр FITC демонстрирует характерный пик для колебаний гидроксильной группы при 3555 cm^{-1} , колебаний карбонильной группы при 1725 cm^{-1} , валентных колебаний бензольного кольца при 1540 cm^{-1} . В ИК-спектре флуоресцеин-модифицированного хитозана по сравнению с исходным полимером наблюдаются смещения полос поглощения –NH₂ группы с 1648 до 1628 cm^{-1} , а также исчезновение характерного пика изотиоцианатной группы FITC, что свидетельствует о химическом взаимодействии между =N=C=S группой FITC и аминогруппами хитозана [62].

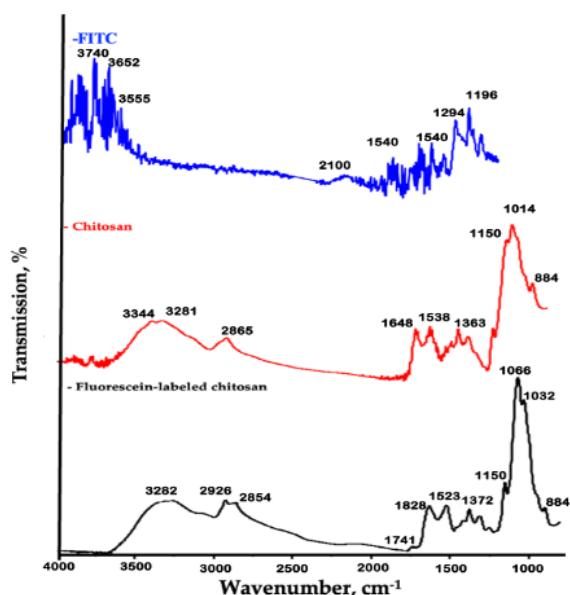


Рисунок 8 – ИК-спектры хитозана, флуоресцентно-меченого хитозана и FITC

В ИК-спектре ПАК обнаружена полоса поглощения 2950 cm^{-1} , соответствующая колебаниям CH-групп, а также колебания 1703 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , обусловленные наличием C=O-групп. В ИК-спектре FA наблюдаются полосы поглощений 3352 cm^{-1} , 3203 cm^{-1} , характерные для групп OH⁻, NH₂⁻, а также 1742 cm^{-1} для C=O карбонильной группы, 2851 cm^{-1} – для CH-групп и 1593 cm^{-1} для C=C связей ароматического кольца.

В ИК-спектре флуоресцентно-меченого ПАК наблюдаются смещения полос поглощений с 2950 до 2930 cm^{-1} и с 1703 до 1702 cm^{-1} , с 1452 cm^{-1} до 1451 cm^{-1} , с 1238 cm^{-1} до 1229 cm^{-1} (смещения карбоксильных и карбонильных групп в более низкочастотную область), а

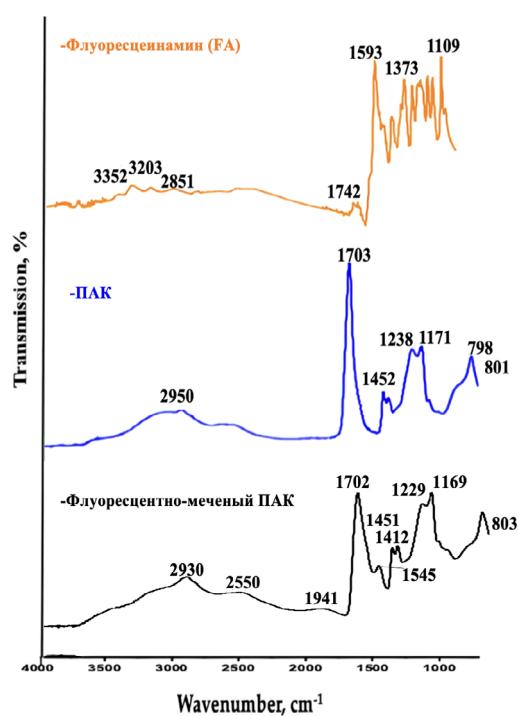


Рисунок 9 – ИК-спектры ПАК, флуоресцентно-меченой ПАК и FA

также отсутствие характерных пиков 3352 cm^{-1} , 3203 cm^{-1} для NH₂⁻-групп FA, что указывает на химическое взаимодействие между COOH-группами ПАК и NH₂⁻-группами FA согласно рисунку 5 [63].

Полиэлектролитные комплексы хитозана и ПАК образовались в результате межмолекулярного взаимодействия аминогрупп хитозана и карбоксильных групп ПАК. ИК-спектры (рисунок 10) подтвердили наличие комплексообразования. В ИК-спектрах ИПЭК и флуоресцентно-меченого ИПЭК (рисунок 10) наблюдается смещение колебаний карбоксильных групп ПАК (1703 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1238 cm^{-1}), флуоресцентно-меченого ПАК (1702 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1229 cm^{-1}), и аминогрупп хитозана (1648 cm^{-1}), флуоресцентно-меченого хитозана (1628 cm^{-1}) в низкочастотные области, что указывает на электростатическое взаимодействие функциональных групп флуоресцентно-модифицированных полимеров [64].

Далее флуоресцентно-меченный ИПЭК [Хитозан: ПАК] впервые использован в качестве почвенного структурообразователя лесных боровых песков. На первом этапе работы было проведено изучение реологических свойств отдельных полимеров и ИПЭК для определения глубины проникновения в почву и формирования почвенно-полимерной пленки.

На рисунке 11 представлен график, который показывает зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига полимеров и ИПЭК.

Кривая течения раствора хитозана [10:0] характерна для течение неньютоновских жидкостей с псевдопластическим поведением (рисунок 10). При котором с увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается, а напряжение сдвига увеличивается и хитозан начинает течь быстрее из-за увеличения внешнего воздействия. Это приводит к лучшему проникновению полимера в почвенную структуру [65]. В работах [66-71]

показано, что вязкость хитозана зависит от нескольких факторов, таких как pH, температура, количество поверхностно-активного вещества и концентрация полимера, тип используемого кислотного растворителя.

Остальные изученные системы ПАК и ИПЭК демонстрируют течение неньютоновских жидкостей, которые характеризуются дилатантным поведением. Напряжение сдвига и вязкость дилатантной жидкости увеличиваются с ростом скорости сдвига и концентрации полимера. Это явление обусловлено тем, что при высоких скоростях сдвига макромолекулы ПАК и ИПЭК не успевают перестраиваться для минимизации трения, что приводит к увеличению внутреннего сопротивления и, как следствие, к увеличению вязкости. Исследуемые наши неньютоновские жидкости обладают текучестью в состоянии покоя и проявляют характеристики твердого тела при интенсивных внешних воздействиях. Эти результаты согласуются с аналогичными данными для той же системы, полученными в работе [72-74]. Так же в работах авторов Nikolaeva и др. [72] описано, что растворы ПАК являются неньютоновскими жидкостями и характеризуются величиной наибольшей ньютоновской вязкости. В работе [64] авторы указывают, что увеличение доли хитозана в составе ИПЭК приводит к снижению вязкости растворов. В нашем исследовании соотношение хитозана и ПАК [1:9] указывает на наименьшую долю хитозана, и соответствует увеличению вязкости ИПЭК.

В контакте с твердой поверхностью почвы ИПЭК формируют защитную почвенно-полимерную пленку, которая эффективно защищает почву от водной и ветровой эрозии.

Полученные флуоресцентно-меченные полимеры были использованы для оценки глубины их проникновения в почву и для анализа устойчивости к вымыванию из почвы (рисунок 12).

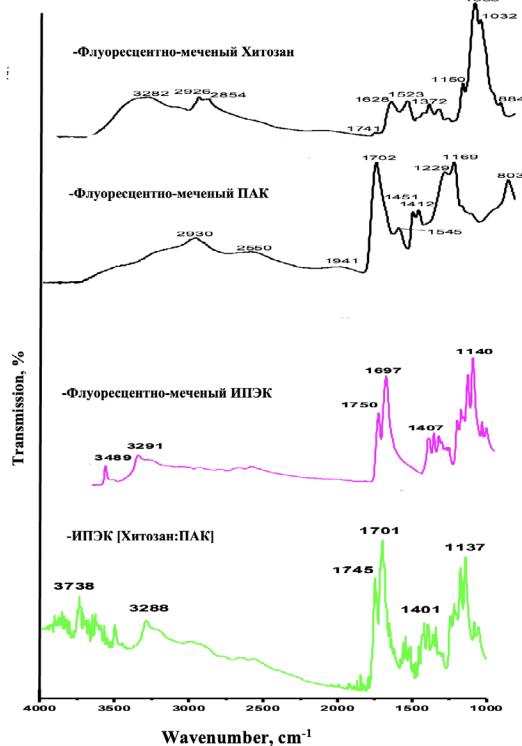


Рисунок 10 – ИК-спектры ИПЭК и флуоресцентно-меченого ИПЭК

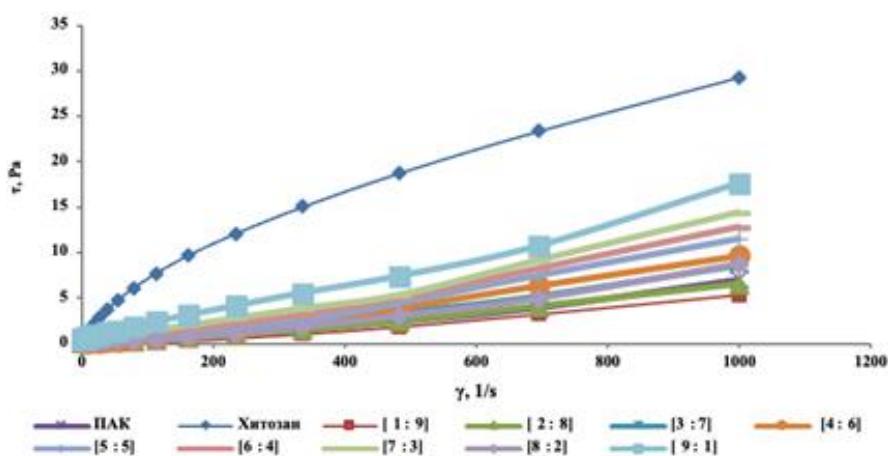


Рисунок 11 – Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига растворов полимеров и ИПЭК с различными мольными соотношениями

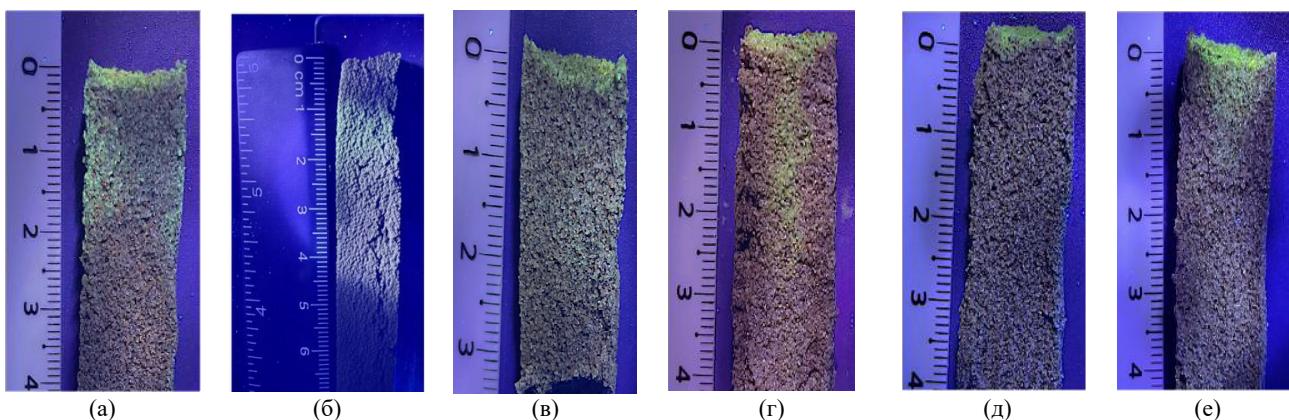


Рисунок 12 – Образцы почвы, покрытой флуоресцентно-меченными полимерами (а-хитозаном, в-ПАК, д-ИПЭК) и после вымывания водой (б-хитозаном, г-ПАК, е-ИПЭК)

На рисунке 12 показано проникновение флуоресцентно-меченых полимеров в почву. Почва, обработанная флуоресцентно-меченым хитозаном, демонстрирует проникновение на глубину до 23 мм, а основная часть полимера остается на поверхности почвы (рисунок 12 а). Эти результаты характерны для псевдопластического поведения хитозана и его эффективного проникновения в почву. После воздействия водой наблюдается постепенное вымывание хитозана (рисунок 12 б). Глубина проникновения ПАК составляет 4 мм (рисунок 12 в), а флуоресцентно-меченного ИПЭК - 2,5 мм (рисунок 12 д), что свидетельствует о дилатантном течении и небольшом проникновении в почву, а также при этом происходит достижение противоэрзационного эффекта полимеров за счет воздействия на поверхности почвы. После обработки водой происходит вымывание флуоресцентно-меченого полимера ПАК, что приводит к его перемещению и распространению в глубь почвы (рисунок 12 г). После смыва водой флуоресцентно-меченный ИПЭК распространяется на небольшую глубину 7 мм в почву (рисунок 12 е). Таким образом, наблюдается способность ИПЭК сохраняться в почве, что является важным аспектом его эффективности как средства против эрозии.

Для изучения влияния полимеров и ИПЭК на противоэрзационные характеристики почвы были проведены механические испытания почвенно-полимерных композитов на текстурном анализаторе ТАХТ. Исследование направлено на оценку эффективности полимерных добавок в формировании устойчивых почвенно-полимерных пленок. Модуль Юнга почвенно-полимерных пленок, сформированных на поверхности почвы, демонстрирует значимые различия (рисунок 13).

Как видно из рисунка 13, максимальная величина модуля Юнга наблюдается у почвенного образца с ИПЭК – 22709 Па, меньшая величина модуля Юнга – у почвенно-полимерных пленок с хитозаном – 21031 Па и ПАК – 20721 Па.

Па. Самый низкий показатель установлен для образцов, обработанных дистиллированной водой – 1619 Па. Более высокая механическая прочность композитов на основе ИПЭК по сравнению с образцами, модифицированными отдельными полимерами или водой, не препятствует прорастанию семян и росту побегов растений, поскольку значение модуля Юнга не превышает тургорное давление в растительных клетках [60]. Механические характеристики ИПЭК, выявленные в ходе исследования, свидетельствуют о высокой эффективности их применения в целях структурной стабилизации лесных песчаных почв, подверженных эрозии. Полученные результаты сопоставимы с ранее установленными нашими данными по структурированию солончаковой светло-каштановой почвы [40], что подтверждает универсальность подхода и его применимость к различным типам деградированных почв.

На СЭМ – изображениях (рисунок 14) представлены агрегаты почв, обработанных полимерами, ИПЭК [Хитозан]: [ПАК] в мольном соотношении [1:9] и водой (контрольный образец).

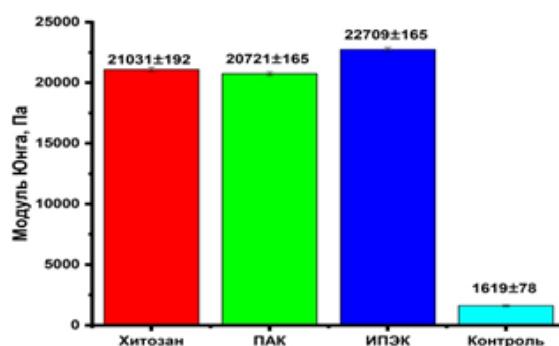


Рисунок 13 – Механические свойства почвенных агрегатов

Как показано на рисунке 14, обработка почвы ИПЭК способствует связыванию частиц почвы (0,1-0,25мм и 0,25-0,5 мм) между собой, что приводит к формированию крупных агрегатов и созданию защитной полимерно-почвенной пленки. В случае применения отдельных полимеров, на поверхности частиц почвы визуально обнаруживается глянцевое покрытие, которое отсутствует в контрольных образцах. Исследования [61, 75] подтверждают, что такие пленки не блокируют поры в

почве, сохраняя проникновение влаги и воздуха в глубинные слои почвы. Эти свойства делают биоразлагаемые полимеры и ИПЭК эффективным средством для улучшения структуры почвы и повышения устойчивости ее агрегатов.

На рисунках 15-16 демонстрируются результаты эрозии почвы, обработанной полимерами и ИПЭК, под воздействием воды и ветра в условиях модельного лабораторного эксперимента.

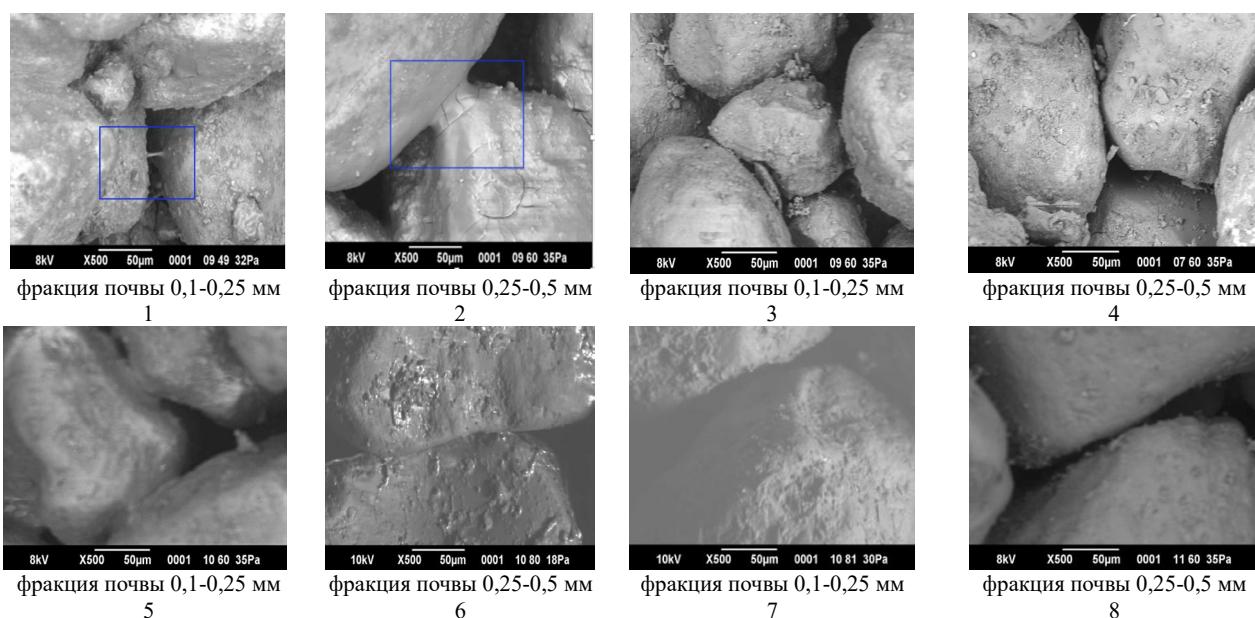


Рисунок 14 – Микроскопические фотографии агрегатов почвы (1, 2 - образцы, обработанные ИПЭК; 3, 4 – образцы, обработанные ПАК; 5, 6 – образцы, обработанные хитозаном; 7, 8 – контрольные образцы)



Рисунок 15 – Поверхность почвенных образцов после проведения эксперимента по ветровой эрозии (1, 2 – контрольные образцы; 3, 4 – образцы, обработанные хитозаном; 5, 6 – образцы, обработанные ПАК; 7, 8 – образцы, обработанные ИПЭК)



Рисунок 16 – Поверхность почвенных образцов после проведения эксперимента по водной эрозии (1, 2 – контрольные образцы; 3, 4 – образцы, обработанные хитозаном; 5, 6 – образцы, обработанные ПАК; 7, 8 – образцы, обработанные ИПЭК)

Результаты расчетов массы почвы, устойчивой к водной и ветровой эрозии, представлены на рисунке 17.

Согласно рисунку 17 можем утверждать, что катионный полимер хитозан и ИПЭК обладают наибольшим закрепляющим эффектом почвы от размыва водой и уноса ветром. После обработки хитозаном устойчивость почвы к водной эрозии увеличилась на 59% (0,25-0,5 мм) – 56% (0,1-0,25 мм) и к ветровой эрозии – на 79% (0,25-0,5 мм; 0,1-0,25 мм), а после обработки ИПЭК устойчивость почвы к водной эрозии возросла на 60% (0,25-0,5 мм) – 59% (0,1-0,25 мм) и к ветровой эрозии – 63% (0,25-0,5 мм) – 75% (0,1-0,25 мм) по сравнению с контролем. Катионный полимер хитозан хорошо закрепляет анионную поверхность почвы.

Наличие гидрофильных (анионных) и гидрофобных (нейтрализованных катион-анионных) фрагментов ИПЭК обеспечивает электростатическое взаимодействие с гидрофильными и гидрофобными участками поверхности почвенных частиц и формирование защитной полимерной пленки на поверхности почвенных микроагрегатов. По данным авторов [75-79] поликомплексы хорошо пропускают воздух и влагу и при разложении могут служить удобрением для растений. Поэтому химическое укрепление поверхности грунтов с помощью поликомплексной композиции можно успешно сочетать с задернением.

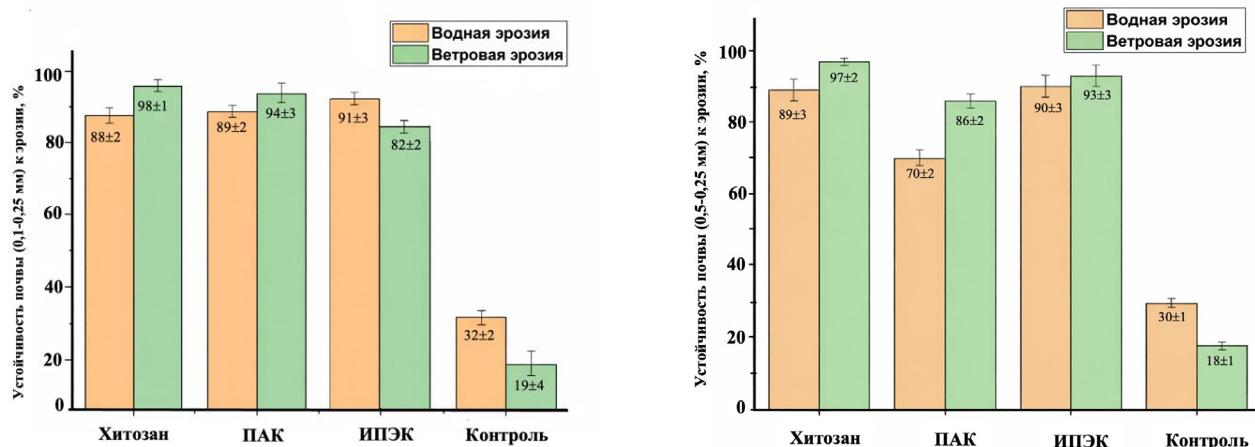


Рисунок 17 – Устойчивость почвенных образцов к водной и ветровой эрозии

4. Заключение

Синтезированы флуоресцентно-меченные хитозан и ПАК с выходом (95% и 92%) для исследования их проникновения и вымывания из лесной песчаной почвы. При синтезе аминогруппа ($-\text{NH}_2$) хитозана реагировала с изотиоцианатной группой FITC и образовала тиомочевинную связь в [FITC-Chitosan]. Химическая модификация полимеров подтверждена ИК-спектроскопией: для [FITC-Chitosan] наблюдается смещение полосы $-\text{NH}_2$ (1648–1628 cm^{-1}), для ПАК-смещения карбоксильных и карбонильных групп и отсутствие пиков NH_2 -FA, что указывает на образование амидных связей. В спектре ИПЭК отсутствуют колебания карбоксильных и аминогрупп, что свидетельствует об электростатическом взаимодействии.

Реологические исследования показали, что раствор хитозана проявляет псевдопластичность, тогда как ИПЭК и ПАК показали дилатантное поведение.

Глубина проникновения полимеров и ИПЭК в почву составила: [FITC-Chitosan] – 23 мм, [FA-PAA] – 4 мм, ИПЭК – 2,5 мм, что указывает на формирование почвенно-

полимерной пленки из ИПЭК на поверхности почвы. При обработке почвы водой ИПЭК устойчив к вымыванию по сравнению с полимерами.

Полимеры и ИПЭК [Хитозан:ПАК = 1:9] обеспечили структурирующий эффект, увеличив механическую прочность лесной почвы в 13 раз и при этом снизив проявления водной и ветровой эрозии на 56–79%. Эти результаты позволяют рекомендовать ИПЭК в качестве структуробразователя лесной почвы.

Описание вклада авторов CRediT

Н. Берікбол: написание первой версии, методология, исследование; Ж. Касымова: концептуализация, руководство, курирование данных; А. Кливенко: формальный анализ; ресурсы, визуализация, валидация (проверка); Л. Оразжанова: написание-проверка и редактирование; Г. Елемесова: программное обеспечение.

Конфликты интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

- 1 Panova IG, Sybachin AV, Spiridonov VV, Kydralieva K, Jorobekova S, Zezin AB, Yaroslavov AA (2017) Geoderma 307:91–97. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.001>
- 2 Devvanshi N, Mishra Sh, Yadav AA (2024) J Xidian Univ 18:1191–1222. <https://doi.org/10.5281/Zenodo.12527672>
- 3 Mussabayeva BKh, Kassymova ZhS, Orazzhanova LK, Klivenko AN, Sabitova AN, Bayakhmetova BB (2023) Bull Karaganda Univ Chem Ser 107:102–114. <https://doi.org/10.31489/2022Ch3/3-22-11>
- 4 Mussabayeva BKh, Kassymova ZhS, Aldabergenova MA (2020) Bull Karaganda Univ Chem Ser 97:22–29. <https://doi.org/10.31489/2020Ch1/22-29>
- 5 Silva ACQ, Silvestre AJD, Vilela C, Freire CSR (2022) Molecules 27:94. <https://doi.org/10.3390/molecules27010094>
- 6 Kanmani P, Aravind J, Kamaraj M, Sureshbabu P, Karthikeyan S (2017) Bioresour Technol 242:295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>
- 7 Abidin IZ, Murphy EJ, Fehrenbach GW, Gately N, Major I (2024) Carbohydr Polym Technol Appl 7:100480. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100480>
- 8 Chang I, Prasidhi AK, Im J, Cho GC (2015) Constr Build Mater 77:430–438. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.116>
- 9 Chang I, Im J, Prasidhi AK, Cho GC (2015) Constr Build Mater 74:65–72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.026>
- 10 Huang J, Kogbara RB, Hariharan N, Masad EA, Little DN (2021) Constr Build Mater 305:124685. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124685>
- 11 Adamczuk A, Jozefaciuk G (2022) Molecules 27:2273. <https://doi.org/10.3390/molecules27072273>
- 12 Wang R, Ong DEL, Sadighi H, Goli M, Xia P, Fatehi H, Yao T (2025) Polym 27:151. <https://doi.org/10.3390/polym17020151>
- 13 Fatehi H, Ong DEL, Yu J, Chang I (2024) Constr Build Mater 411:e132944. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132944>
- 14 Fatehi H, Ong DEL, Yu J, Chang I (2021) Geosci 11:291. <https://doi.org/10.3390/geosciences11070291>
- 15 Chang I, Prasidhi AK, Im J, Shin HD, Cho GC (2015) Geoderma 253:39–47. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.006>
- 16 Fatehi H, Abtahi SM, Hashemolhosseini H, Hejazi SM (2018) Constr Build Mater 167:813–821. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.088>
- 17 Shabani K, Bahmani M, Fatehi H, Chang I (2022) Geomech Eng 29:535–548. <https://doi.org/10.12989/gae.2022.29.5.535>
- 18 Ilman B, Balkis AP (2023) J Build Eng 76:107220. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107220>
- 19 Shariatmadari N, Reza M, Tasuji A, Ghadir P, Javadi AA (2020) E3S Web Conf 195:06007. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202019506007>
- 20 Firmansyah DA, Somantri AK, Sihombing AV, Mase LZ, Sundara A (2024) Geotech Eng J SEAGS AGSSEA 55:31–37. <https://doi.org/10.14456/seagi.2024.13>
- 21 Sreelakshmi P, Gladis R, Rani B, Shajan V, Aparna BR, Swaroop R (2024) Int J Plant Soil Sci 36:577–589. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2024/v36i105108>
- 22 Renouard S, Hano C, Ouagne P, Blondeau JP, Laine E (2014) Mater Lett 137:269–273. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.030>

- 23 Aguilar R, Nakamatsu J, Ramírez E, Elgegren M, Ayarza J, et al. (2016) Constr Build Mater 114:625–637. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.218>
- 24 Ramdas VM, Mandree P, Mgangira M, Mukaratirwa S, Laloo R, Ramchuran S (2021) Transp Geotech 27:100458. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2020.100458>
- 25 Getaneh S, Kidanemariam W (2021) Int J Adv Res Biol Sci 8:70–79. <https://doi.org/10.22192/ijarbs.2021.08.03.008>
- 26 Katiyar D, Hemantaranjan A, Singh B (2015) Indian J Plant Physiol 20:1–9. <https://doi.org/10.1007/s40502-015-0139-6>
- 27 Pandey P, Kumar Verma M, De N (2018) Bull Env Pharmacol Life Sci 7:87–96.
- 28 Hidangmayum A, Dwivedi P, Katiyar D, Hemantaranjan A (2019) Physiol Mol Biol Plants 25:313–326. <https://doi.org/10.1007/s12298-018-0633-1>
- 29 Pal K, Bharti D, Sarkar P, Anis A, Kim D, et al. (2021) Int J Mol Sci 22:10968. <https://doi.org/10.3390/ijms222010968>
- 30 Adamczuk A, Kercheva M, Hristova M, Jozefaciuk G (2021) Mater (Basel) 14(24):7724. <https://doi.org/10.3390/ma14247724>
- 31 Boukhliifi F, Mamouni FZ, Razouk R (2018) Chitin/Chitosan's bio-fertilizer: Usage in vegetative growth of wheat and potato crops. In: Chitin-Chitosan – Myriad Functionalities in Science and Technology. IntechOpen, London. Available online: <https://www.intechopen.com/chapters/61679> (accessed on 13 December 2021).
- 32 Karlesky DL, Ramelow G, Ueno Y (1987) Environ Pollut 43:195–207. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90156-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90156-4)
- 33 Boaventura NF, Sousa TFP, Casagrande MDT (2023) Polym 15:4626. <https://doi.org/10.3390/polym15244626>
- 34 Namazi H (2017) Bioimpacts 7(2):73–74. <https://doi.org/10.15171/bi.2017.09>
- 35 Inagamova SA, Asrorov UA, Xujanov BE (2023) East Eur J Phys 4:258–266. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-4-32>
- 36 Grabowska B, Bulwan M, Zapotoczny S, Grabowski G (2012) Polim 57:529–534.
- 37 Jawad YM, Hadi Al-Kadhemy MF (2021) J Kufa Phys 12:25–36. <https://doi.org/10.31257/2018/JKP/2021/130204>
- 38 Elliott JE, Macdonald M, Nie J, Bowman CN (2004) Polym 45:1503–1510. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.040>
- 39 Alsohami I, Hafez IH, Berber MR (2021) J Appl Polym Sci 138. <https://doi.org/10.1002/app.49915>
- 40 Orazzhanova LK, Kassymova ZS, Mussabayeva BK, Klivenko AN (2020) Eurasian Soil Sci 53(12):1773–1781. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20120096>
- 41 Bai M, Wilske B, Buegger F, Esperschütz J, Bach M, et al. (2015) Environ Sci Pollut Res 22(7):5444–5452. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3772-0>
- 42 Kabanov AV (1998) Adv Drug Deliv Rev 30:49–60. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(97\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(97)00049-5)
- 43 Kabanov VA (1973) Macromol Chem 8:121–145. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70516-5.50010-6>
- 44 Skorikova EE, Kalyuzhnaya RI, Vikhoreva GA, Galbraikh LS, Kotova SL, et al. (1996) Vysokomol Soedin Ser A 38(1):61–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70516-5.50010-6>
- 45 Mun GA, Nurkeeva ZS, Khutoryanskiy VV, Sarybaeva GS, Dubolazov AV (2003) Eur Polym J 39:1687–1691. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00065-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00065-X)
- 46 Palacios-Torres RE, Santos-Chavez A, Ortega-Ortiz H, Ramírez-Seañez AR, Yam-Tzec JA, et al. (2022) Horticulturae 8:201. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8030201>
- 47 Ortega-Ortiz H, Gutiérrez-Rodríguez B, Cadenas-Pliego G, Jimenez LI (2010) Braz Arch Biol Technol 53(3):623–628. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132010000300016>
- 48 Junran Zh, Liu J, Cheng Y, Jiang T, Sun D, Saberian M (2023) Constr Build Mater 403. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130419>
- 49 Mohammadian F, Bonab AB, Oliaei M (2024) Environ Earth Sci 83:11891. <https://doi.org/10.1007/s12665-024-11891-w>
- 50 Symonds BL, Lindsay CI, Thomson NR, Khutoryanskiy VV (2016) RSC Advances 6:104. <https://doi.org/10.1039/c6ra23485b>
- 51 Jamshidi M, Mokhberi M, Vakili AH, Nasehi A (2023) J Transp Geotech 42:101110. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2023.101110>
- 52 Hataf N, Ghadir P, Ranjbar N (2018) J Clean Prod 170:1493–1500. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.201>
- 53 Fedorov SA (2024) Eng Bull Don 4:297–304.
- 54 Panova IG, Khaydapova DD, Ilyasov OL, Umarova AB, Yaroslavov A (2020) Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 590:124504. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124504>
- 55 Berikbol NN, Kassymova ZhS (2024) Synthesis of an interpolyelectrolyte complex from biopolymers and its application to protect forest soils from degradation [Sintez interpolielektrolitnogo kompleksa iz biopolimerov i yego primeneniye dlya zashchity lesnykh pochv ot degradatsii]. Proceedings of the XV National Scientific and Practical Conference "Environmental readings – 2024". Omsk, Russia, 4–5 June 2024. P.385–389. (In Russian)
- 56 Caprificio A, Polycarpou E, Foot PJS, Calabrese G (2020) Macromol Biosci 21(1):2–27. <https://doi.org/10.1002/mabi.202000312>
- 57 Zhong H, Zhao B, Deng J (2023) Small 19(26):1–24. <https://doi.org/10.1002/smll.202300961>
- 58 Proença PLF, Carvalho LB, Campos EVR, Fraceto LF (2022) Adv Colloid Interface Sci 305:102695. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102695>
- 59 Hermanson GT (2008) Bioconjugate Techniques. 2nd ed. Academic Press, Burlington, MA, USA, 1041 p. ISBN: 978-0-12-370501-3
- 60 Klivenko A, Orazzhanova L, Mussabayeva B, Yelemessova G, Kassymova Z (2020) Polym Adv Technol 31:3292–3301. <https://doi.org/10.1002/pat.5053>
- 61 Berikbol N, Klivenko A, Markin V, Orazzhanova L, Yelemessova G, Kassymova Z (2024) Polymers 16:2373. <https://doi.org/10.3390/polym16162373>
- 62 Jiang L, Li X, Liu L, Zhang Q (2013) Int J Nanomedicine 8:1825–1834. <https://doi.org/10.2147/IJN.S4374>

- 63 Madani W (2023) J Umm Al-Qura Univ Appl Sci 9:285–293.
- 64 Krayukhina MA, Samoilova NA, Yamskov IA (2008) Russ Chem Rev 77(9):799–813. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n09ABEH003750>
- 65 De Oliveira HC, Fonseca JL, Pereira MR (2008) J Biomater Sci Polym Ed 19(2):143–160. <https://doi.org/10.1163/156856208783432471>
- 66 Nyström B, Kjønksen A, Iversen C (1999) Adv Colloid Interface Sci 79:81–103.
- 67 Alvarado JD, Almeida A, Arancibia M, Carvalho RA, Sobral PJA, et al. (2007) Afinidad 64:605–611.
- 68 Martínez-Ruvalcaba A, Chornet E, Rodrigue D (2004) Appl Rheol 14:140–147.
- 69 El-Hefian EA, Elgannoudi ES, Mainal A, Yahaya AH (2010) Turk J Chem 34:47–56. <https://doi.org/10.3906/kim-0901-38>
- 70 Do Amaral Sobral PJ, Gebremariam G, Drudi F, De Aguiar Saldanha Pinheiro AC, Romani S, et al. (2022) Foods 11:2692. <https://doi.org/10.3390/foods11172692>
- 71 Hwang J, Shin HH (2000) Aust Rheol J 12:175–179.
- 72 Nikolaeva O, Budtova T, Brestkin Yu, Zoolshoev Z, Frenkel S (1999) J Appl Polym Sci 72(12):1523–1528.
- 73 Hwang JK, Shin HH (2000) Aust Rheol J 12:175–179.
- 74 Alves L, Lindman B, Klotz B, Böttcher A, Haake H-M, Antunes FE (2015) Colloid Polym Sci 293(11):3285–3293.
- 75 Panova IG, Demidov VV, Shulga PS, Ilyasov LO, Butilkina MA, Yaroslavov AA (2020) Land Degrad Dev 32:1022–1033. <https://doi.org/10.1002/ldr.3743>
- 76 Cho GC, Im J, Chang I (2016) Sustainability 8:1–23. <https://doi.org/10.3390/su8030251>
- 77 Novoskoltseva OA, Loiko NG, Nikolaev YA, Lisin AO, Panova IG, Yaroslavov AA (2022) Polym Int 71:697–705. <https://doi.org/10.1002/pi.6289>
- 78 Zezin AB, Mikheikin SV, Rogacheva VB, Zansokhova MF, Sybachin AV, Yaroslavov AA (2015) Adv Colloid Interface Sci 226:17–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.06.006>
- 79 Kabanov VA (1998) Adv Drug Deliv Rev 30:49–60. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(97\)00106-3](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(97)00106-3)

Сведения об авторах

Н.Н. Берікбол – научный сотрудник «Shakarim Lab», Семей, Казахстан, e-mail: nazira428@bk.ru;

Ж.С. Касымова – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры химии и экологии Шәкәрім Университета, Семей, Казахстан, e-mail: kasymova-z@mail.ru;

Л.К. Оразжанова – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ассоциированный профессор кафедры химии и экологии Шәкәрім Университета, Семей, Казахстан, e-mail: lazzyat.orazzhanova.70@mail.ru;

А.Н. Кливенко – PhD, директор «Shakarim Lab», Семей, Казахстан, e-mail: alexeyklivenko@mail.ru;

Г.Т. Елемесова – докторант З курса кафедры химии и экологии Шәкәрім Университета, Семей, Казахстан, e-mail: kussainova_g91@mail.ru.