

ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Г.К. Кусаинова, Н.М. Жунусбекова, Т.К. Искакова, Н.С. Чинибаева, Н.С. Худайбергенов

Гульсара Касымхановна Кусаинова (ORCID 0000-0003-0990-9002), Тыныштык Кадыровна Искакова (ORCID 0000-0001-8122-752X)*, Нурлан Сакенулы Худайбергенов (ORCID 0000-0002-0541-1509)

Институт химических и биологических технологий, Satbayev University, ул. К.И. Сатпаева, 22, Алматы, Республика Казахстан, 050013

E-mail: g.kussainova@satbayev.university*, t.iskakova@satbayev.university, n.khudaibergenov@satbayev.university

Назым Маратовна Жунусбекова (ORCID 0000-0002-0529-9000)

Департамент по академическим вопросам, Satbayev University, ул. К.И. Сатпаева, 22, Алматы, Республика Казахстан, 050013

E-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university

Нуржан Сарсенбаевна Чинибаева (ORCID 0000-0001-6270-7210)

Казахский национальный педагогический университет им. Абая, пр. Достык, 13, Алматы, Республика Казахстан, 050010

E-mail: chinibayeva@mail.ru

Для достижения синергетического эффекта, получаемого комбинацией полезных свойств биополимеров и виниловых мономеров, путем радикальной полимеризации низкомолекулярных мономеров в присутствии бифункциональных сшивающих агентов были получены сшитые гидрогели на основе хитозана, акриловой кислоты и ее производных - 2-гидроксиэтилакрлата и 2-гидроксиэтилметакрилата. Синтез осуществлен в присутствии сшивающего агента (N,N'-метиленбисакриламида) при температуре 70 °С. Гравиметрическим методом установлено, что способность к набуханию и механическая прочность сшитых структур полностью зависят от соотношения исходных реагентов. Определены критические значения коэффициента набухания образцов в воде и этиловом спирте. Показано, что коэффициент набухания в этиловом спирте гораздо ниже, чем в воде. Появление полос поглощения карбонильной и амидной групп в ИК спектрах полученных сшитых структур подтверждает образование гидрогеля. Образование полимерных гидрогелей подтверждается наличием в спектрах ¹H ЯМР синглетных сигналов, характерных для молекулы аминоксахарида и мультиплетных сигналов метиленовых групп основной и боковой цепи. Найдено, что в гидрогеле на основе 2-гидроксиэтилметакрилата отношение количества структурных звеньев хитозана к общему количеству структурных звеньев, образованных соответствующим акрилатом, составляет 1:40. Изучен гидролиз сополимеров и разработаны оптимальные условия его осуществления. Установлено, что наиболее благоприятными являются температура 60 °С и время выдержки 30 мин. С помощью растровой микроскопии доказано, что полимерные системы на основе хитозана являются пористыми, чем в значительной степени обусловлена набухающая способность сшитых биополимеров с синтетическими полимерами в воде и водных средах. Термогравиметрическим анализом подтверждено, что гидрогели на основе природного биополимера и виниловых мономеров достаточно устойчивы - распад начинается при 280 °С и достигает максимума при 300–320 °С.

Ключевые слова: гидрогель, взаимопроникающие сети, полимеры, набухание

Для цитирования:

Кусаинова Г.К., Жунусбекова Н.М., Искакова Т.К., Чинибаева Н.С., Худайбергенов Н.С. Получение и модификация взаимопроникающих сеток на основе природных полимеров и производных акриловой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 83–90

For citation:

Kussainova G.K., Zhunusbekova N.M., Iskakova T.K., Chinibaeva N.S., Khudaibergenov N.S. Obtaining and modification of interpenetrating networks based on natural polymers and acrylic acid derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 83–90

OBTAINING AND MODIFICATION OF INTERPENETRATING NETWORKS BASED ON NATURAL POLYMERS AND ACRYLIC ACID DERIVATIVES

G.K. Kussainova, N.M. Zhunusbekova, T.K. Iskakova, N.S. Chinibaeva, N.S. Khudaibergenov

Gulsara K. Kussainova (ORCID 0000-0003-0990-9002), Tynyshtyk K. Iskakova (ORCID 0000-0001-8122-752X)*, Nurlan S. Khudaybergenov (ORCID 0000-0002-0541-1509)

Institute of Chemical and Biological Technologies, Satbayev University, K.I. Satpayev st., 22, Almaty, 050013, Kazakhstan

E-mail: g.kussainova@satbayev.university*, t.iskakova@satbayev.university, n.khudaibergenov@satbayev.university

Nazym M. Zhunusbekova (ORCID 0000-0002-0529-9000)

Department of Academic Affairs, Satbayev University, K.I. Satpayev st., 22, Almaty, 050013, Kazakhstan

E-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university.

Nurzhan S. Chinibaeva (ORCID 0000-0001-6270-7210)

Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Dostyk ave., 13, Almaty, 050010, Kazakhstan

E-mail: chinibayeva@mail.ru

To achieve a synergistic effect obtained by a combination of useful properties of biopolymers and vinyl monomers, crosslinked hydrogels based on chitosan, acrylic acid and its derivatives, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate, were obtained by radical polymerization of low molecular weight monomers in the presence of bifunctional crosslinking agents. The synthesis was carried out in the presence of a cross-linking agent (N, N'-methylenebisacrylamide) at a temperature of 70 °C. By means of gravimetric method it was found that the swelling capacity and mechanical strength of crosslinked structures completely depend on the ratio of the initial reagents. The critical values of the swelling coefficient of the samples in water and ethyl alcohol have been determined. It was shown that the swelling coefficient in ethyl alcohol is much lower than in water. The appearance of absorption bands of the carbonyl and amide groups in the IR spectra of the obtained cross-linked structures confirms the formation of the hydrogel. The formation of polymeric hydrogels confirmed by the presence of characteristic singlet signals of the amino saccharide molecule and multiplet signals of the methylene groups of the main and side chains in the ¹H NMR spectra. It was found that in 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogel, the ratio of the number of structural units of chitosan to the total number of structural units formed by the corresponding acrylate is 1:40. The hydrolysis of copolymers was studied and the optimal conditions for its implementation have been developed. It was found that the most favorable temperature is 60 °C and the holding time is 30 min. Scanning microscopy has shown that polymer systems based on chitosan are porous, which is largely due to the swelling ability of cross-linked biopolymers with synthetic polymers in water and aqueous media. Thermogravimetric analysis confirmed that hydrogels based on natural biopolymer and vinyl monomers are quite stable and it's decomposition begins at 280 °C and reaches a maximum at 300–320 °C.

Key words: hydrogel, interpenetrating networks, polymers, swelling

ВВЕДЕНИЕ

В связи с наблюдающимся в последние десятилетия истощением запасов пресной воды для орошения важное значение приобретает разумное,

экономичное и оптимальное использование земельных, водных и растительных ресурсов, и, в частности, повышение продуктивности почвы и воды без угрозы для окружающей среды и имею-

щихся природных ресурсов с применением современных научно-обоснованных водосберегающих технологий возделывания сельскохозяйственных культур.

Среди многих проблем, стоящих перед химиками, наиболее важной является получение соединений из дешевых исходных продуктов, главным образом из легкодоступных материалов природного происхождения и простейших органических веществ. Так, создание новых перспективных биополимерных комплексов сшитой структуры, обладающих влагоудерживающей способностью, позволит повысить влагообеспеченность в засушливых регионах и, соответственно, повышение плодородия почв. Решение технических задач в области создания новых полимерных композитов для агрохимии заключается в исследовании влияния их структуры и состава на влагоудерживающее действие и способность к биоразложению и регенерации [1-4].

Использование полимерных систем позволило совершить фундаментальный прорыв в структуризации и обеспечении земель влагой. Ключевая концепция данных исследований заключается в функционировании гидрогелей, представляющих собой сшитые высокомолекулярные соединения, способные поглощать воду в количествах от 10 до 100 раз больше их сухой массы. Такие полимерные системы можно рассматривать как гидрогетерогенные суперабсорбенты, которые, благодаря пространственной полимерной сетке, образованной поперечными химическими связями, приобретают пластичность, прочность и упругость. Сетка препятствует оттоку воды из геля, т.е. является структурным барьером, способствующим медленной диффузии и испарению влаги в режиме высушивания, то есть пространственная сетка, формируемая во время синтеза полимера, является основным элементом структуры гидрогеля, регулирующим процессы поглощения и распределения запасаемой гидрогелем воды. При этом гидрогель не растворяется в воде, не вымывается из почвы и поэтому сохраняет свои свойства течение длительного времени. Эта функция позволяет применять гидрогель для выращивания сельскохозяйственных культур в зонах с засушливым климатом [5-7].

Таким образом, суперабсорбенты позволяют снизить затраты, связанные с уходом за растениями, повысить их выживаемость, а также защищать растения различными видами добавок, обеспечивающими их лучший рост и развитие. Во время полива или дождя они связывают воду в

почве, предотвращая ее просачивание в более глубокие слои почвы.

Целью нашего исследования является получение полимеров со сшитой структурой определенного состава, обеспечивающей высокую физико-химическую стабильность и, как следствие, длительный срок службы влагосорбентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные вещества: гидрохлорид хитозана (ХТ·HCl) **1**; синтетические мономеры общей формулы $CH_2=CR_1-COOR_2$: $R_1=R_2=H$ – акриловая кислота (АК) **2**; $R_1=H$, $R_2=C_2H_4OH$ – 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) **3**; $R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_4OH$ – 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) **4**; сшивающий агент (СА) – N,N'-метиленбисакриламид **5**.

Получение полимерных сеток. Синтез осуществляли радикальной полимеризацией биополимера и синтетического мономера **2-4** в присутствии сшивающего агента **5** [8-14]. Образование продуктов происходит в результате «сшивания» цепей виниловых мономеров в процессе их радикальной полимеризации на хитозановой (ХТ) подложке при температуре 70 °С в присутствии окислительно-восстановительной системы – $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_3$.

1,0 г ХТ·HCl **1** растворяли в 50 мл воды и нагревали до 40 °С, затем к полученному прозрачному раствору добавляли 10 г одного из синтетических мономеров (**2**, **3** или **4**) и 5 г **5**. Затем к полученной массе быстро прибавляли по 0,5 мл 0,1 М растворов $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_3$. Объем получившегося раствора доводили до 100 мл. Полимеризацию проводили в течение 1 ч при 70 °С. Сразу после радикальной полимеризации полученные взаимопроницающие сетки (ВПС) **6a-6c** промывали 1 М NaOH, а затем дистиллированной водой для удаления непрореагировавших мономеров и других компонентов. Отмытые сетки выдерживали в набухшем состоянии при температуре +4 °С. Полученные сетки еще раз промывали водой от остатков мономеров до постоянных значений pH и высушивали при комнатной температуре.

Для активации карбоксильных групп проводили гидролиз гелей 6М и 12М растворами NaOH при различных условиях: время реакции 0,1-3,0 ч, температура 60-130 °С.

ИК спектры записаны на спектрометре Nicolet FTIR 5700 (Thermo Electron Corporation, США) в таблетках KBr.

Спектры 1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399,78 и 100,53 МГц) с использованием растворителя D_2O .

Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя.

Для исследования морфологии поверхности гидрогелей был использован метод растровой микроскопии (Растровый электронный микроскоп (РЭМ) Jeol JSM-6490 LA.

Для проверки термической устойчивости полученных соединений проведен ДСК анализ [Рентгеновский дифрактометр X, Pert MPD PRO (PANalytical)] в интервале температур от 100 °С до 600 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время в связи с глобальным изменением климата важной задачей является получение полимерных композитов на основе природных и синтетических гелей, обладающих способностью аккумулировать и длительное время удерживать влагу в почве [15-17]. Химически сшитые гидрогели могут быть получены путем радикальной полимеризации низкомолекулярных мономеров в присутствии бифункциональных сшивающих агентов.

Для получения модельных влагосорбентов были выбраны полимерные гели и взаимопроникающие сетки на основе природного полимера хитозана (ХТ), акриловой кислоты **2** и ее производных **3**, **4**. Следует отметить, что хитозан является природным аминсахаридом, т.е. относится к катионным полимерам основного характера, способным к образованию водородных связей, благодаря чему он может связываться с водорастворимыми органическими соединениями. Немаловажно, что хитозан не загрязняет окружающую среду, т.к. является полностью биоразлагаемым полимером, полученным из постоянно возобновляемых источников сырья [18-21]. Однако при получении гидрогелей на основе хитозана нередко возникают затруднения, связанные с его низкой растворимостью в воде, но они легко преодолеваются растворением хитозана в водных растворах неорганических или органических кислот, при котором происходит протонирование аминогрупп и образование полимерной соли.

Разработаны оптимальные условия синтеза гидрогелей на основе производных акриловой кислоты **1** и взаимопроникающих сеток на основе ХТ и синтетических мономеров **2-4**, которые осуществлены путем радикальной полимеризации исходных компонентов биополимера и мономера при участии функциональных групп сшивающего агента **5** в результате «сшивания» цепей винило-

вых мономеров в процессе их радикальной полимеризации на хитозановой подложке при температуре 70 °С.

Для выявления влияния природы растворителя на набухающую способность были определены критические значения коэффициента набухания образцов в воде и этиловом спирте. Коэффициент набухания определяли гравиметрическим методом. Показано, что коэффициент набухания в этиловом спирте сравнительно с водой меньше, что связано с более низкой полярностью растворителя.

Для идентификации синтезированных структур был использован метод ИК-спектроскопии. В ИК спектрах сшитой структуры **6a**, полученной с использованием **1** и **2** в качестве синтетического мономера, обнаружено появление полос поглощения при 1731 и 1654 см⁻¹, отвечающих С=О и амидным связям, образованным между NH₂-группами сахара и COOH группами кислоты, подтверждающих протекание модификации хитозана **1** акриловой кислотой **2** с образованием **6a**. Также в ИК спектре **6a** наблюдаются полосы поглощения карбонильных групп, входящих в состав карбоксильного и карбоксилатного остатка, при 1658 см⁻¹ и 1544 см⁻¹, соответственно, причем интенсивность полосы поглощения С=О карбоксилатной группировки существенно выше. Показано, что тип амидной связи при образовании модифицированного **1** полностью зависит от особенностей строения и многообразия функционального замещения взаимодействующих компонентов.

Для изучения синергетического эффекта от комбинирования полезных свойств **1** и синтетических полимеров были получены взаимопроникающие сетки **6b** и **6c** на основе **1** и **3** или **4**, соответственно.

В таблице представлены исходные соотношения компонентов для проведения радикальной полимеризации. Следует отметить, что способность к набуханию и механическая прочность сшитых структур полностью зависят от состава исходных компонентов.

Таблица

Исходные соотношения компонентов в реакционной смеси

Table. Initial ratios of components in the reaction mixture

Гели	Соотношение ХТ 1:5 (масс. %)	Содержание ХТ 1, масс. %	Содержание 3 или 4, (масс. %)
6 b	2:1	1	2
6 b	2:1	2	2
6 b	2:1	1	4
6c	2:1	1	2

В ИК спектрах полученных соединений наибольший интерес представляет область частот в интервале $1700-1500\text{ см}^{-1}$, где проявляются полосы колебаний карбонильных групп различной природы, принимающих участие как в образовании межмолекулярных связей, так и процессах взаимодействия с молекулами воды при набухании полимера. К тому же наличие карбоксильных, гидроксильных и аминогрупп в синтезированных **6b** и **6c** способствует легкому присоединению функциональных групп различных лигандов.

Для идентификации строения полученных взаимопроникающих сеток был использован метод спектроскопии ^1H ЯМР. Присутствие в полимерных гидрогелях хитозановых фрагментов подтвер-

ждается наличием в их ^1H ЯМР спектрах синглетных сигналов при 2,96, 3,50 и 3,69 м.д., характерных для молекулы аминсахарида. В гелях, образованных с участием **3**, наблюдается появление мультиплетных сигналов в области 1,44-2,22; 3,31-3,57; 3,44-3,54; 3,96-4,17 и 4,67-4,79 м.д., характерных для метиленовых групп основной полимерной цепи и метиленовых групп боковых функциональных групп. Спектры гидрогелей **6c**, образованных **4**, отличаются от спектров полигидроксиэтилакрилат-производных наличием синглетных сигналов в области 0,81-1,19 м.д., принадлежащих метильным группам. На основе проведенных исследований можно предположить структурную формулу полученного соединения **6c** следующим образом (рис. 1):

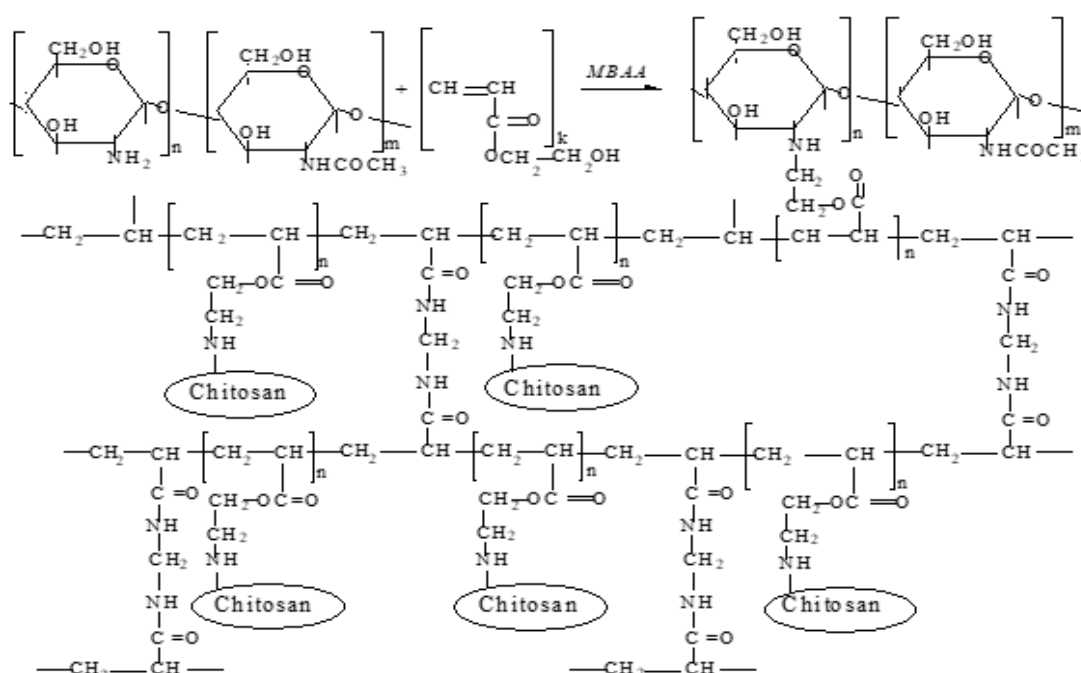


Рис. 1. Схема структурного взаимодействия ХТ **1** с **3** в присутствии сшивающего агента **5**
Fig. 1. Scheme of the structural interaction of CT **1** with **3** in the presence of a cross-linking agent **5**

Вшитых гидрогелях **6c** определено соотношение соответствующих структурных звеньев по величинам интегральных интенсивностей без учета содержания N,N'-метиленбисакриламидных фрагментов в макромолекуле. Оно составляет 1 структурное звено хитозана **1** на 40 структурных звеньев 2-гидроксиэтилметакрилата **4**.

Разработаны оптимальные условия гидролиза и активации карбоксильных групп, при которых полимерные подложки обладали лучшими физико-химическими характеристиками.

Установлено, что полимерные подложки сополимеров, подвергшиеся реакции активации функциональных групп в течение 10 и более минут, проявляют лучшую способность к набуханию,

и, соответственно, высокую адсорбционную способность, что в процессе комплексообразования с низкомолекулярными соединениями должно сыграть положительную роль.

ИК спектры образцов **6b** после гидролиза и изучение зависимости содержания карбоксильных групп от температуры гидролиза свидетельствуют о значительном влиянии температуры на гидролиз полимерных образцов.

Показано, что реакция гидролиза (рис. 2) протекает быстрее при большей концентрации щелочи (6M NaOH) и температуре 90-130 °С, однако при этом физико-химические свойства полимерных подложек несколько ухудшаются.

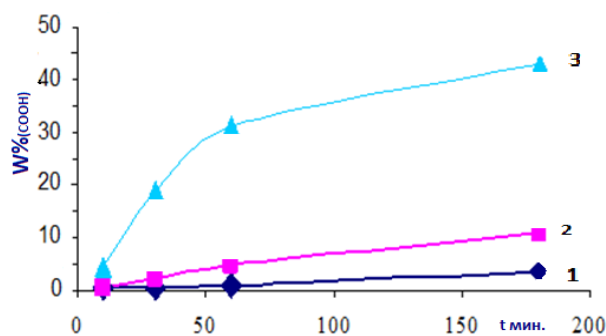


Рис. 2. Зависимость содержания карбоксильных групп (W%COOH, %) от времени выдерживания образца геля в растворе 6M NaOH при различных температурах: 1 – 60 °C, 2 – 90 °C, 3 – 130 °C

Fig. 2. Dependence of the content of carboxyl groups (W%COOH, %) on the holding time of the gel sample in the solution of 6M NaOH at different temperatures: 1 – 60 °C, 2 – 90 °C, 3 – 130 °C

Таким образом, реакция гидролиза способствует улучшению сорбционных характеристик сшитых полимерных систем. Установлено, что оптимальной является температура 60 °C и время выдержки до 30 мин.

Морфология поверхности является одной из важных характеристик гидрогелей, позволяющей охарактеризовать не только свойства сшитых сополимерных систем, но также определить перспективы их дальнейшего исследования и использования.

Из рис. 3 видно, что системы на основе 1 являются пористыми, чем в значительной степени, на наш взгляд, обусловлена набухающая способность сшитых биополимеров с синтетическими полимерами в воде и водных средах.

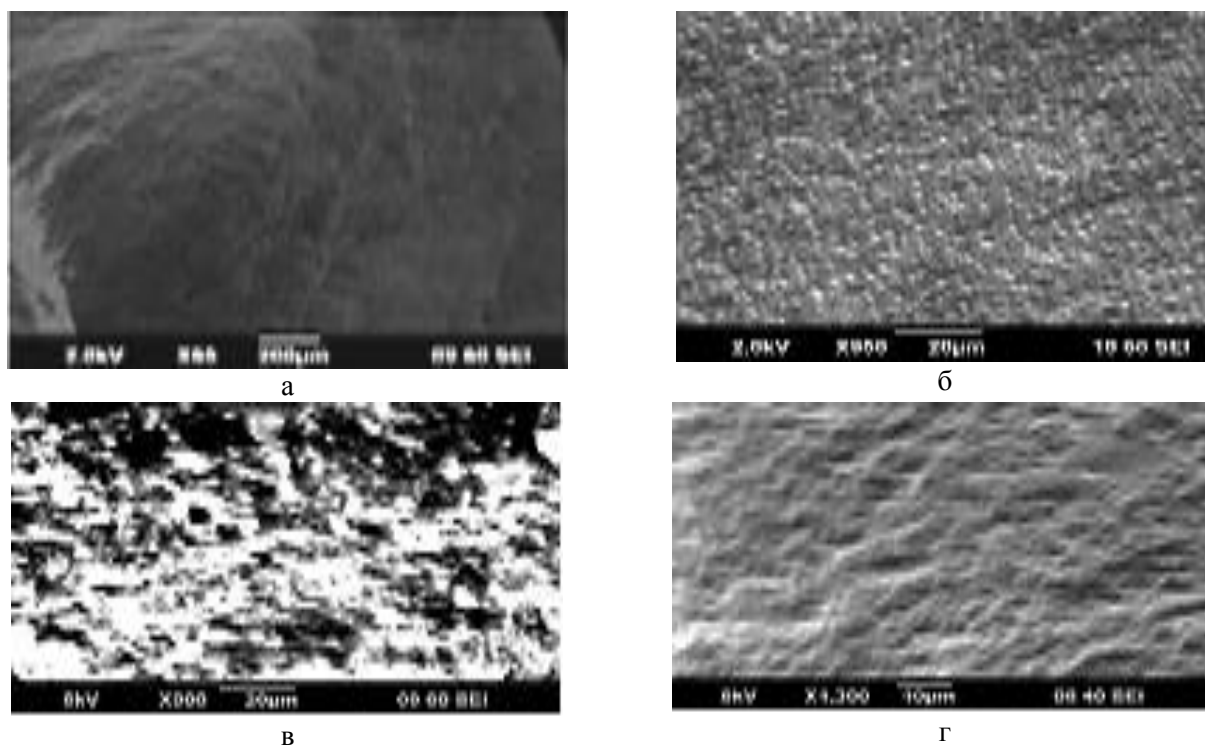


Рис. 3. SEM микрофотографии взаимопроницающих сеток на основе 1 и 4 исходного (а, б) и после гидролиза при температуре 60-90 °C (в, г). Кратность увеличения 50 и 100, соответственно (а, б), 100 и 200 соответственно (в, г)

Fig. 3. SEM micrographs of interpenetrating nets based on 1 and 4 of the initial (a, б) and after hydrolysis at a temperature of 60-90 °C (в, г). Magnification multiplicity of 50 and 100, respectively (a, б), 100 and 200, respectively (в, г)

Термогравиметрический анализ полученных соединений показал изменение их массы в процессе распада соединения в пределах температур от 100 °C до 600 °C. Установлено, что начало распада происходит при 280 °C и достигает критической точки при 300-320 °C.

Путем радикальной полимеризации в присутствии сшивающего агента и окислительно-восстановительной системы были синтезированы но-

вые полимерные системы на основе 1 и синтетических мономеров акриловой кислоты 2 и ее производных 3, 4 при различном мольном соотношении. Показано, что полученные соединения обладают адсорбирующими свойствами, сохраняя стабильную структурно-механическую прочность, что позволит в дальнейшем использовать их в качестве суперсорбентов, способных к биоразложению и регенерации (рис. 4).

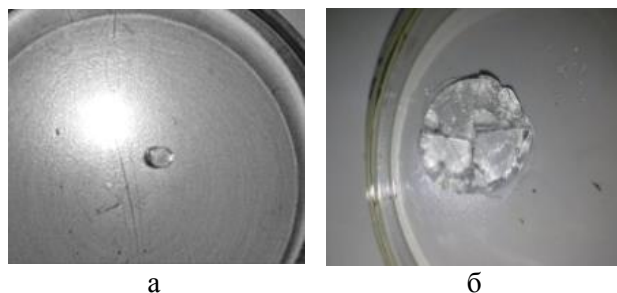


Рис. 4. Взаимопроникающие сетки основе хитозана в сухом (а) и набухшем (б) состояниях

Fig. 4. Interpenetrating networks based on chitosan in dry (a) and swollen (b) states

ВЫВОДЫ

Радикальной полимеризацией природного полисахарида хитозана, акриловой кислоты и ее

производных были получены новые влагосорбенты и разработаны оптимальные условия их синтеза, где в качестве сшивающего агента использован N,N'-метиленабисакриламид.

Результаты исследований получены в рамках проекта (AP08956439), финансируемого Комитетом науки МОН РК.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Research results were obtained within the framework of the project (AP08956439) funded by the Committee of Science of the Republic of Kazakhstan.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vundavallia R., Vundavallia S., Nakkab Mamatha, Srinivasa R.D. Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources. *Proced. Mater. Sci.* 2015. V. 10. P. 548-554. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.06.005.
2. Hurrass J., Schaumann G.E. Hydration kinetics of wettable and water repellent soil samples. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007. V. 71. P. 280-288. DOI: 10.2136/sssaj2006.0142.
3. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
4. Данилова Т.Н. Водопоглощающие полимеры для управления водообеспеченностью сельскохозяйственных культур. *Изв. СПбГАУ. Сельскохозяй. науки: Агрономия.* 2018. № 3. С. 49-53. DOI: 10.24411/2078-1318-2018-13047.
5. Данилова Т.Н., Табынбаева Л.К. Полимерные гели для управления водообеспеченностью пшеницы (*Triticum aestivum*.) в разных экологических условиях. *Сельскохозяй. биол.* 2019. Т. 54. № 1. С. 76-83. DOI: 10.15389/agrobiology.2019.1.76rus.
6. Hussien R.A., Donia A.M., Atia A.A., El-Sedfy O.F., El-Hamid A.R.A., Rashad, R.T. Studying some hydro-physical properties of two soils amended with kaolinite-modified cross-linked poly-acrylamides. *Catena.* 2012. V. 92. P. 172-178. DOI: 10.1016/j.catena.2011.12.010.
7. Bontempo D., Masci G., De Leonardis P., Mannina L., Capitani D., Crescenzi V. Versatile Grafting of Polysaccharides in Homogeneous Mild Conditions by Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Biomacromolecules.* 2006. V. 7. N 7. P. 2154-2161. DOI: 10.1021/bm0601373.
8. Graber E.R., Fine P., Levy G.J. Soil stabilization in semiarid and arid land agriculture. *J. Mater. Civ. Eng.* 2006. V. 18. P. 190-205.
9. Mathur A.M., Moorjani Sh.K., Scranton A.B. Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review. *J. Macromol. Sci., Pt. C: Polymer Rev.* 1996. V. 36 N 2. P. 405-430. DOI: 10.1080/15321799608015226.

REFERENCES

1. Vundavallia R., Vundavallia S., Nakkab Mamatha, Srinivasa R.D. Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources. *Proced. Mater. Sci.* 2015. V. 10. P. 548-554. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.06.005.
2. Hurrass J., Schaumann G.E. Hydration kinetics of wettable and water repellent soil samples. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007. V. 71. P. 280-288. DOI: 10.2136/sssaj2006.0142.
3. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 9. P. 4-121 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
4. Danilova T.N. Water-absorbent polymers for controlling water availability crops. *Izv. SPbGAU Sel'skokhoz. Nauki: Agronomiya.* 2018. N 3. P. 49-53 (in Russian). DOI: 10.24411/2078-1318-2018-13047.
5. Danilova T.N., Tabynbaeva L.K. Polymer gels for water supply management of wheat (*Triticum aestivum*.) in different ecological conditions. *Sel'skokhoz. Biol.* 2019. V. 54. N 1. P. 76-83 (in Russian). DOI: 10.15389/agrobiology.2019.1.76rus.
6. Hussien R.A., Donia A.M., Atia A.A., El-Sedfy O.F., El-Hamid A.R.A., Rashad, R.T. Studying some hydro-physical properties of two soils amended with kaolinite-modified cross-linked poly-acrylamides. *Catena.* 2012. V. 92. P. 172-178. DOI: 10.1016/j.catena.2011.12.010.
7. Bontempo D., Masci G., De Leonardis P., Mannina L., Capitani D., Crescenzi V. Versatile Grafting of Polysaccharides in Homogeneous Mild Conditions by Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Biomacromolecules.* 2006. V. 7. N 7. P. 2154-2161. DOI: 10.1021/bm0601373.
8. Graber E.R., Fine P., Levy G.J. Soil stabilization in semiarid and arid land agriculture. *J. Mater. Civ. Eng.* 2006. V. 18. P. 190-205.
9. Mathur A.M., Moorjani Sh.K., Scranton A.B. Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review. *J. Macromol.*

10. **Joseph M., Mathew T., Chen Y., Kuriakose S.** Equilibrium swelling and solvation studies on crosslinked polyacrylamides. *Polym. Int.* 2004. V. 53. N 6. P. 794-801. DOI: 10.1002/pi.1455.
11. **Hu Y., Li Y., Xu Fu-Jian.** Versatile Functionalization of Polysaccharides via Polymer Grafts: From Design to Biomedical Applications. *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. N 2. P. 281–292. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00477.
12. **Zhunusbekova N., Chinibayeva N., Zhaksybayeva Zh., Tuiebakhova Z., Iskakova T., Kashakova G., Torekhan N.** Biocatalytic activity of various biopolymeric complexes with transient metal ions. *J. Chem. Technol. Metall.* 2018. V. 53. N 1. P. 9-16.
13. **Larchenko E.Yu., Khonina T.G., Shadrina E.V., Pestov A.V., Chupakhin O.N., Menshutina N.V., Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Larionov L.P., Chigvintsev S.A.** Pharmacologically active hydrogels derived from silicon glycerolates and chitosan. *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. N 5. P. 1225-1231. DOI: 10.1007/s11172-014-0578-7.
14. **Lee J.W., Kim S.Y., Kim S.S., Lee K.H., Kim S.J.** Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 73. N 1. P. 113-120. DOI: 10.1002/app.11008.
15. **Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A.** Chitosan: A natural biopolymer with a wide and varied range of applications. *Molecules.* 2020. V. 25. N 17. P. 3981-4023. DOI: 10.3390/molecules25173981.
16. **Tan W., Li Q., Dong F., Chen Q, Guo Zh.** Preparation and characterization of novel cationic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium and phosphonium salts and assessment of their antifungal properties. *React. Funct. Polym.* 2017. V. 111. P. 1438-1451. DOI: 10.3390/molecules22091438.
17. **Wu L., Liu M.** Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 72. N 2. P. 240-247. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.08.020.
18. **Sabadini R.C., Martins V.C.A., Pawlicka A.** Synthesis and characterization of gellan gum: chitosan biohydrogels for soil humidity control and fertilizer release. *Cellulose.* 2015. V. 22. P. 2045-2054. DOI: 10.1007/s10570-015-0590-6.
19. **Riva R., Ragelle H., Rieux A., Duhem N., Jérôme C., Préat V.** Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering. *Adv. Polymer Sci.* 2011. V. 244. P. 19-44. DOI: 10.1007/12_2011_137.
20. **Kean T., Thanou M.** Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2010. V. 62. P. 3-11. DOI: 10.1016/j.addr.2009.09.004.
21. **Zhao D., Yu Sh., Sun B., Gao S., Guo S., Zhao K.** Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. *Polymers (Basel).* 2018. V. 10. N 4. P. 462-478. DOI: 10.3390/polym10040462.
10. **Joseph M., Mathew T., Chen Y., Kuriakose S.** Equilibrium swelling and solvation studies on crosslinked polyacrylamides. *Polym. Int.* 2004. V. 53. N 6. P. 794-801. DOI: 10.1002/pi.1455.
11. **Hu Y., Li Y., Xu Fu-Jian.** Versatile Functionalization of Polysaccharides via Polymer Grafts: From Design to Biomedical Applications. *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. N 2. P. 281–292. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00477.
12. **Zhunusbekova N., Chinibayeva N., Zhaksybayeva Zh., Tuiebakhova Z., Iskakova T., Kashakova G., Torekhan N.** Biocatalytic activity of various biopolymeric complexes with transient metal ions. *J. Chem. Technol. Metall.* 2018. V. 53. N 1. P. 9-16.
13. **Larchenko E.Yu., Khonina T.G., Shadrina E.V., Pestov A.V., Chupakhin O.N., Menshutina N.V., Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Larionov L.P., Chigvintsev S.A.** Pharmacologically active hydrogels derived from silicon glycerolates and chitosan. *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. N 5. P. 1225-1231. DOI: 10.1007/s11172-014-0578-7.
14. **Lee J.W., Kim S.Y., Kim S.S., Lee K.H., Kim S.J.** Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 73. N 1. P. 113-120. DOI: 10.1002/app.11008.
15. **Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A.** Chitosan: A natural biopolymer with a wide and varied range of applications. *Molecules.* 2020. V. 25. N 17. P. 3981-4023. DOI: 10.3390/molecules25173981.
16. **Tan W., Li Q., Dong F., Chen Q, Guo Zh.** Preparation and characterization of novel cationic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium and phosphonium salts and assessment of their antifungal properties. *React. Funct. Polym.* 2017. V. 111. P. 1438-1451. DOI: 10.3390/molecules22091438.
17. **Wu L., Liu M.** Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 72. N 2. P. 240-247. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.08.020.
18. **Sabadini R.C., Martins V.C.A., Pawlicka A.** Synthesis and characterization of gellan gum: chitosan biohydrogels for soil humidity control and fertilizer release. *Cellulose.* 2015. V. 22. P. 2045-2054. DOI: 10.1007/s10570-015-0590-6.
19. **Riva R., Ragelle H., Rieux A., Duhem N., Jérôme C., Préat V.** Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering. *Adv. Polymer Sci.* 2011. V. 244. P. 19-44. DOI: 10.1007/12_2011_137.
20. **Kean T., Thanou M.** Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2010. V. 62. P. 3-11. DOI: 10.1016/j.addr.2009.09.004.
21. **Zhao D., Yu Sh., Sun B., Gao S., Guo S., Zhao K.** Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. *Polymers (Basel).* 2018. V. 10. N 4. P. 462-478. DOI: 10.3390/polym10040462.

Поступила в редакцию 23.08.2021
Принята к опубликованию 21.12.2021

Received 23.08.2021
Accepted 21.12.2021