



UDK: 541.64

Nurad BOZOROV,

Kimyo fanlari doktori (DSc), katta ilmiy xodim

O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: nuradbozorov@gmail.com,

Ulbozor JUMARTOVA,

Falsafa fanlari doktori (PhD), kichik ilmiy xodim

O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti, Toshkent, O'zbekiston

Moxinur ABDIG'AFFOROVA,

Stajyor-tadqiqotchi, O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti, Toshkent, O'zbekiston

Valentin KUDISHKIN,

Kimyo fanlari doktori (DSc), professor,

O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: persival2015@yandex.ru.

Toshkent farmatsevtika instituti dotsenti, kimyo fanlari nomzodi, F. Pulatova taqrizi asosida

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERABSORBENTS BASED ON GRAFT COPOLYMERS OF STARCH AND ACRYLIC ACID

Annotation

This paper demonstrates the feasibility of synthesizing graft copolymers with high swelling capacity based on starch and acrylic acid via the free radical polymerization method. The effects of starch content, reaction temperature, initiator concentration, and reaction time on the synthesis process were systematically investigated. It was found that partial neutralization of acrylic acid during the reaction contributes to an increase in water absorption of the obtained copolymers.

Key words: starch, acrylic acid, radical polymerization, initiation, graft copolymer, superabsorbent, water absorption capacity.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация

В данной статье показана возможность синтеза привитых сополимеров с высокой степенью набухания на основе крахмала и акриловой кислоты методом радикальной полимеризации. Изучено влияние содержания крахмала, температуры реакции, концентрации инициатора и продолжительности процесса на ход синтеза. Установлено, что частичная нейтрализация акриловой кислоты в процессе реакции способствует повышению водопоглощения полученных сополимеров.

Ключевые слова: крахмал, акриловая кислота, радикальная полимеризация, иницирование, привитой сополимер, суперабсорбент, водопоглощающая способность.

KRAXMAL VA AKRIL KISLOTA ASOSIDA PAYVANDLANGAN SOPOLIMERLARDAN SUPERABSORBENTLAR SINTEZI VA TADQIQI

Аннотация

Ushbu maqolada kraxmal va akril kislota asosida yuqori darajada bo'kuvchan payvand sopolimerlarni radikal polimerlanish usuli bilan sintez qilish imkoniyati ko'rsatilgan. Sintez jarayoniga kraxmal miqdori, reaksiya harorati, initsiator konsentratsiyasi va jarayon davomiyligining ta'siri aniqlangan. Tadqiqotlar natijasida akril kislolaning qisman neytrallanishi hosil bo'lgan sopolimerlarning suv yutish qobiliyatini sezilarli darajada oshirishi isbotlangan.

Kalit so'zlar: kraxmal, akril kislota, radikal polimerlanish, initsirlanish, payvand sopolimer, superabsorbent, suv yutish qobiliyati.

Kirish. Jahonda so'nggi yillarda turli xil usullar bilan sintez qilingan superabsorbent gidrogellarni sintez qilinishi asosan akrilamid va akril kislolaning binar sopolimerlanishiga asoslangan bo'lib, bunday materiallar biologik parchalanmasligi va atrof-muhit uchun xavf tug'dirganligi bois kam qo'llanilmoqda. Shunga ko'ra tabiiy polimerlar asosida to'rsimon strukturali superabsorbentlarni olish bo'yicha yangi yondashuvlarni ishlab chiqish zarur. Xususan, O'zbekiston Respublikasi Prezidentining bir qator qarorlarida ekologik xavfsiz, suvni tejovchi hamda tuproq unumdorligini oshiruvchi kimyoviy preparatlarni ishlab chiqish va ularni amaliyotga joriy etish davlat siyosatining ustuvor yo'nalishlaridan biri etib belgilangan. Xususan, PQ-144 (2022) va PQ-71 (2024) qarorlarida "Superabsorbent va tuproq unumdorligini oshiruvchi polimer mahsulotlarni sintez qilish va ulardan foydalanish" ilmiy-amaliy jihatdan qo'llab-quvvatlanishiga e'tibor qaratilayotganligi bois [1-2], qishloq xo'jaligida qo'llaniluvchi ekologik xavfsiz superabsorbentlarni olishning yangi fundamental yondashuvlarini ishlab chiqish dolzarb vazifa hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Kraxmal, natriy alginat, montmorillonit asosida olinadigan superabsorbent materiallar suvni ushlab turish qobiliyatiga ega va bu ulardan samarali foydalanish mumkinligidan dalolat beradi [3]. Kraxmal-payvand-kompozitli nanogilli superabsorbentlar ekologik xavfsizligi va arzonligi bilan ajralib turadi [4]. Polimerlar tuzilishining xususiyatlari ularning sintez usuliga bevosita bog'liqliq bo'lib, kationli poliakrilamid va kraxmalning payvand sopolimerlanishidan

olinadigan mahsulot xossalari ta'siri o'rganilgan [5-6], bunda zanjir uzatish reaksiyasi ham mahsulot xususiyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatishi mumkin [7]. Bu esa kraxmal- akrilat asosidagi superabsorbent gidrogellarni sintez qilishda, optimal sintez sharoitlarini ishlab chiqishda muhim hisoblanadi [8]. Kraxmal asosidagi payvand sopolimerlarni ekstruzion usulda sintezi superabsorbent gidrogellarning katta masshtabda ishlab chiqarilishiga [9], shuningdek, bunday gidrogellar o'zining qayta tiklanish qobiliyati bois, ekologik xavfsiz va amaliy qo'llaniluvchi material sifatida baholash imkonini beradi [10]. So'nggi yillarda superabsorbentlar qishloq xo'jaligi, biotibbiyot, ekologik toza flokulyantlar, farmatsevtika va ekologiya sohalarida keng suratda qo'llanilayotganligi bilan ahamiyatlidir [11-12]. Kraxmalning suvga chidamliligi va mexanik mustahkamligi past bo'lganidan uni kimyoviy modifikatsiyalash zarur. Shuning uchun eng samarali usullardan biri bu kraxmalni vinil va akril monomerlari va hosilalari bilan payvand sopolimerlashdir [13-15]. Shunga ko'ra, ushbu ishda kraxmal va akril kislotasi asosida superabsorbentlar sintez qilindi va sintez sharoitlarini gidrogelning bo'kuvchanlik xususiyatlariga ta'siri o'rganildi.

Ekspirimental qism. Sintez uchun akril kislotasi (AK), makkajo'xori kraxmali, ammoniy persulfat initsiatori va natriy karbonat hamda distillangan suvdan foydalanilgan. Buning uchun tegishli miqdordagi kraxmal distillangan suvda, azot atmosferasida jelatinlandi. Sovutildi va natriy akrilat eritmasi qo'shildi. So'ngra initsiator sifatida ammoniy persulfat qo'shildi. Sintez jarayoni o'rtacha 25-320 minut davom etdi. Hosil bo'lgan gidrogellar ajratib olinib, xona haroratida va 60°C gacha haroratda quritildi.

Sintez qilingan payvand sopolimerlarning tuzilishi IRTracer-100 (Shimadzu Corp.) rusumli IQ-Furye-spektrometr yordamida o'rganildi. Suv yutish qobiliyati gidrogel tomonidan yutilgan suv hajmi orqali baholandi va bo'kish darajasi gravimetrik usulda aniqlandi hamda bo'kish darajasi quyidagi formula asosida hisoblandi: $Q = (m_t - m_0) / m_0$.

Natijalar va ularning muhokamasi. Kraxmal va qisman neytrallangan akril kislotasining turli xil konsentratsiyalaridan foydalanib, radikal polimerlanish usuli asosida sintez qilingan payvand sopolimerlarning tarkibi, reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar unumiga mos ravishda hisoblandi, sintez natijalari quyidagi jadvalda keltirilgan (1-Jadval).

1 - jadval.

Kraxmalning turli xil konsentratsiyalarida payvand sopolimerlar sintezi, [AK]=1,55 mol/l, [Na₂CO₃]=0,54 mol/l, T=60°C, [(NH₄)₂S₂O₈]= 5×10⁻³ mol/l.

№	Kraxmal, mol/l	H ₂ O, ml	Vaqt, minut	Umumiy massa, g	Mahsulot unumi, %
1	3,28·10 ⁻²	40	165	4,35	56,7
2	6,60·10 ⁻²	40	130	6,98	88,2
3	1,30·10 ⁻¹	40	95	6,42	76,3
4	1,97·10 ⁻¹	40	50	6,53	73,2
5	2,63·10 ⁻¹	40	35	5,96	65,2

1-jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, reaksiya uchun olingan kraxmal konsentratsiyasi payvand sopolimerlanish jarayonining borish davomiyligi hamda hosil bo'ladigan mahsulotning unumiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Dastlabki konsentratsiyada uning zanjirlarida reaksiyaga kirishuvchi gidroksil guruhlarining yetarli emasligi hamda faol markazlar hosil bo'lish tezligining pastligi bilan tushuntiriladi. Kraxmal konsentratsiyasi 6,6·10⁻² mol/l gacha oshirilganda esa reaksiya vaqti qisqarib, mahsulot unumi yuqori qiymatga yetganligini ko'rish mumkin. Bunda kraxmal makroradikalarning samarali hosil bo'lishi hisobidan AK ning kraxmal zanjiriga payvandlanish jarayoni uchun optimal muhit yaratilishi bilan izohlanadi. Kraxmal konsentratsiyasining oshishi reaksiya vaqtining qisqarishiga olib keladi. Bu holat reaksiya muhit qovushqoqligining ortishi natijasida monomer va initsiator diffuziyasining qiyinlashishi, shuningdek, akril kislotaning gomopolimerlanish ulushining oshishiga bog'liq bo'lishi mumkin.

Optimal holatni belgilash maqsadida turli xil haroratlarda ham sintez jarayonlari amalga oshirildi (2-jadval).

1- jadval.

Sopolimerlanish haroratiga kraxmal va akril kislotasi asosida payvand sopolimer sintezining bog'liqligi. [AK]=1,55 mol/l, [Na₂CO₃]=0,54 mol/l, T=60°C, [(NH₄)₂S₂O₈]= 5×10⁻³ mol/l.

T/r	Kraxmal, mol/l	Harorat, T°C	Sintez vaqti, minut	Mahsulot unumi, g da	Mahsulot unumi, %
1.	6,6·10 ⁻²	55	320	6,08	76,8
2.		60	130	6,98	88,2
3.		65	100	4,97	62,8
4.		70	50	5,69	71,9
5.		75	30	6,19	78,2

1-jadvalda keltirilgan natijalar kraxmal va akril kislotasi asosida payvand sopolimer sintezi jarayoniga haroratning sezilarli ta'sir etishini namoyon etadi. 55°C haroratda sintez jarayoni sekin bo'lib, bu reaksiya uzoq vaqt davom etdi.

Bu holat sopolimerning nisbatan bo'sh, kam zichlikli fazoviy tuzilish hosil qilishi bilan izohlanadi. Harorat 60°C gacha oshirilganda reaksiya sezilarli darajada tezlashadi, bu holat initsiatorning parchalanishi natijasida faol radikal hosil bo'lishi va akril kislotaning kraxmal makromolekulalariga samarali payvandlanishi uchun optimal sharoit yaratilganini ko'rsatadi. 65°C haroratda mahsulot unumi (62,8%) va bo'kish darajasi (44,4%) ning bir vaqtda kamayishi kuzatiladi. Bu esa ushbu sharoitda akril kislotaning gomopolimerlanishi hamda kraxmal zanjirlarining qisman destruksiyanishining kuchayishini ko'rsatadi, natijada

Ushbu tadqiqot ishi O'zR Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Innovatsion rivojlanish agentligining 2025-2027 yillarga mo'ljallangan №FL-8824063280- son "Geterofazali hamda payvand frontal sopolimerlanish usullaridan foydalangan holda akril monomerlarining sopolimerlari asosida superabsorbentlar olishning yangi yondashuvlari" mavzusidagi O'zbekiston-Belarus xalqaro qo'shma fundamental loyihasi doirasida amalga oshirilgan.

ADABIYOTLAR

1. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 1-martdagi "Suvni tejaydigan sug'orish texnologiyalarini joriy etishni jadallashtirish chora- tadbirlari to'g'risida"gi qarori PQ-144-son qarori.
2. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2024- yil 23-fevraldagi "Qishloq xo'jaligi yerlari degradatsiyasiga qarshi kurashish, tuproqning gumus miqdori va unumdorligini oshirishni qo'llab-quvvatlashning qo'shimcha chora - tadbirlari to'g'risida"gi qarori PQ-71-son qarori.
3. Olad A., Pourkhiyabi M., Gharekhani H., Doustdar F., Semi-IPN superabsorbent nanocomposite based on sodium alginate and montmorillonite: reaction parameters and swelling characteristics // *Carbohydr. Polym.* 2018. - vol. 190. -P. 295–306. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.088>.
4. Saini, R., Kaur, R., Kumar, V., & Singh, A. Synthesis and evaluation of starch-grafted-poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] based nanoclay polymer composite fertilizers for slow release of nitrogen in soil. *Polymers*. 2024. -vol. 16(21). -P. 1-13. <https://doi.org/10.3390/polym16213013>.
5. Tajbakhsh, S.F., Shakeri, A., Rahimpour, A. One-pot production of a graft copolymer of cationic starch and cationic polyacrylamide applicable as flocculant for wastewater treatment // *J of Macrom. Sci., Part A*. 2022. -vol. 59(11). -P. 863–873. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2112516>.
6. Lv, Y., Zhang, H., Liu, J., Wang, X., & Li, Y. Synthesis and characterization of cationic modified starch grafted acrylic acid-based absorbent resin dust suppressant // *Environmental Research*. 2025. -vol. 241. -P. 121-147. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121147>.
7. Sanders, G.C., Duchateau, R., Lin, C.Y., Coote, M.L., & Heuts, J.P. End-functional Styrene–Maleic Anhydride Copolymers via Catalytic Chain Transfer Polymerization // *Macromolecules*. 2012. -vol. 45, -P. 5923–5933.
8. Samadi, N., Hasanzadeh, R., Rasad, M. Adsorption Isotherms, Kinetic, and Desorption Studies on Removal of Toxic Metal Ions from Aqueous Solutions by Polymeric Adsorbent // *J. Appl. Science*. 2015. -vol. 132. -P. 41642-41475.
9. Zdanowicz, M., Schmidt, B., & Szychaj, T. Starch Graft Copolymers as Superabsorbents Obtained via Reactive Extrusion Processing // *Polish Journal of Chemical Technology*. 2010. N12. -P. 14–17.
10. Lim L.S., Rosli N.A., Ahmad I., Lazim A.M., Amin M.C.I.M. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on poly(acrylic acid) reinforced with cellulose nanocrystals // *Nanomaterials*. 2017. N7. -P. 1-13.
11. Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review // *Journal of Advanced Research*. 2015. - vol. 6(2). -P. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
12. Yom-Tov O., Seliktar D., Bainco-Peled H. PEG-thiol based hydrogels with controllable properties // *Eur. Polym. J.* 2016. - vol. 74. -P. 1-12.
13. Wu D., Xu J., Chen Y., Yi M., Wang Q. Gum Arabic: a promising candidate for the construction of physical hydrogel exhibiting highly stretchable, self-healing and tensility reinforcing performance // *Carbohydr. Polym.* 2018. - vol. 181, pp. 167-174.
14. Ismail H., Irani M., Ahmad Z. Starch-based hydrogels: present status and applications // *Int. J. Polym. Mater.* 2012. -vol. 62. -P. 411-420.
15. Czarnecka E., Nowaczyk J. Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2- methylpropane Sulfonic Acid // *Int. J. Molec. Sci.* 2021. -vol. 22(9). -P. 2-24. <https://doi.org/10.3390/ijms22094325>
16. Kholnazarov B.A., Turayev Kh.Kh., Dzhaliylov A.T. Synthesis of starch, acrylamide, acrylic acid and montmorillonite – based superabsorbent polymer composite // *Austrian Journal of Techn. and Nat. Sciences*. 2019. N5-6. -P. 69-73.