



UDK:542, 541. 39, 547

Iroda G'ULOMOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi

E-mail; iroda_8586@mail.ru

Muzaffar MAHKAMOV,

O'zbekiston Milliy universiteti kafedrası professori

ToshFarMI dotsenti S.Xazratqulova taqrizi asosida

KARBOKSIMETILKRAHMAL ASOSIDAGI BIOPARCHALANUVCHI POLIMER PLYONKALAR

Аннотация

Tadqiqot ishida jo'xori kraxmalini qattiq fazada kimyoviy modifikasiyalash yordamida karboksimetilkraxmalning natriyli tuzi (Na-KMK) olingan. Hosil bo'lgan Na-KMKning almashinish darajasiga turli omillar ta'siri o'rganilgan. Na-KMK makromolekularini ko'p valentli metall ionlari ishtirokida choklash amalga oshirilgan va hosil bo'lgan polimer iviqlar asosida plyonkasimon materiallar olingan. Polimer plyonkalarining shaffofligi hamda elastiklik xususiyatlari polimer makromolekularini choklashda foydalanilgan metall ionlari tabiatiga va miqdoriga bog'liq ekanligi ko'rsatib berilgan.

Kalit so'zlar: jo'xori kraxmali, karboksimetillash, karboksimetilkraxmal, almashinish darajasi, polimer plyonka, shaffoflik.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛКРАХМАЛА

Аннотация

В данной исследовательской работе была получена натриевая соль (Na-KMK) карбосиметилкрахмала путем химической модификации кукурузного крахмала в твердой фазе. Изучено влияние различных факторов на степень замещения образующегося Na-KMK. Проведена сшивка макромолекул Na-KMK ионами многовалентных металлов и на основе образовавшихся полимерных гидрогелей получены пленочные материалы. Показано влияние природы и количества ионов металлов, использованных для сшивки полимера на прозрачность и эластичность полученных полимерных пленок.

Ключевые слова: кукурузный крахмал, карбосиметилирование, карбосиметилкрахмал, степень замещения, полимерная пленка, прозрачность.

BIODEGRADABLE POLYMER FILMS BASED ON CARBOXYMETHYL STARCH

Annotation

In this research, sodium salt (Na-CMS) of carboxymethyl starch was obtained by chemical modification of corn starch in the solid phase. The influence of various factors on the degree of substitution of the resulting Na-CMS was studied. Na-CMS macromolecules were cross-linked with ions of multivalent metals, and film materials were obtained on the basis of the resulting polymer hydrogels. The influence of the nature and amount of metal ions used for cross-linking the polymer on the transparency and elasticity of the resulting polymer films was shown.

Key words: corn starch, carboxymethylation, carboxymethyl starch, degree of substitution, polymer films, transparency.

Kirish. Bugungi kunda jahonda tabiiy polimerlar asosida bioparchalanuvchi materiallar (bioplastics, biodegradable materials) olishga e'tibor katta. Sababi hozirda butun dunyoda 450 mln tonnaga yaqin polimer materiallar ishlab chiqarilib, ularning faqat 2% qismigina bioparchalanuvchi polimerlar bo'lib, qolgan qismi esa sintetik polimerlardir. Sintetik polimerlarning aksariyat qismi oddiy sharoitlarda bezarar moddalarga parchalanmasligi sababli atrof muhitga (suv, tuproq) katta zarar yetkazmoqda. Bu so'nggi yillarda butun dunyoda global muammoga aylangan. Shu sababli kimyogar olimlar tomonidan sintetik polimerlarni ma'lum qismini tabiiy sharoitlarda bioparchalanish xususiyatiga ega polimerlarga almashtirish ustida izlanishlar olib borilmoqda. Bioparchalanishga uchraydigan tabiiy polimerlar orasida kraxmal alohida o'ringa ega. U katta xajmda ishlab chiqariladigan polimer bo'lib, yiliga yuz million tonnadan ortiq ishlab chiqariladi. Asosan bir yillik o'simliklardan ajratib olingani sababli ham uning zahirasi tez tiklanadi, oddiy sharoitda zararsiz moddalarga parchalanadi [1-5]. Shu sababli kraxmal asosida olingan polimer plyonkalaridan oziq-ovqat mahsulotlarini qadoqlashda, farmatsevtika va tibbiyotda keng foydalanish imkoniyatlarini kengaytirish ustidagi tadqiqotlar dolzarb ahamiyatga ega. Kraxmal suvda oddiy sharoitda erimaydi, yuqori haroratda suyuqlanmay parchalana boshlaydi, bu uning asosida plyonkasimon materiallar olish imkonini cheklaydi. Shuning uchun ham ishda polimer plyonkalar olish uchun kraxmalning suvda eruvchan bo'lgan hosilasi karboksimetilkraxmalning natriyli tuzidan (Na-KMK) foydalanildi. Tadqiqot ishining maqsadi kraxmalning suvda eruvchan hosilasi - Na-KMK sintezi, uning asosida polimer plyonkalar olish va ularning xossalaini o'rganish hisoblanadi.

Tajribalarni olib borish metodikasi.

Na-KMK sintezi. Ishda Na-KMK sintezi mahalliy jo'xori navlaridan ajratib olingan kraxmalni qattiq fazada karboksimetillash reaksiyasi orqali amalga oshirildi. Buning uchun avval kraxmalni NaOH bilan reaksiyaga kiritib faollashtirildi, so'ngra esa monoxlorosirka kislotasining natriyli tuzi (Na-MXSK) bilan karboksimetillash amalga oshirildi. Olingan mahsulot eritilib etil spirtida qayta cho'ktirish yo'li bilan tozalandi hamda massasi o'zgar olmay qolgunicha quritildi.

Sintez qilingan Na-KMKning almashinish darajasi (AD) teskari tirtlash usuli bilan quyidagi tenglamalar yordamida hisoblandi [6]:

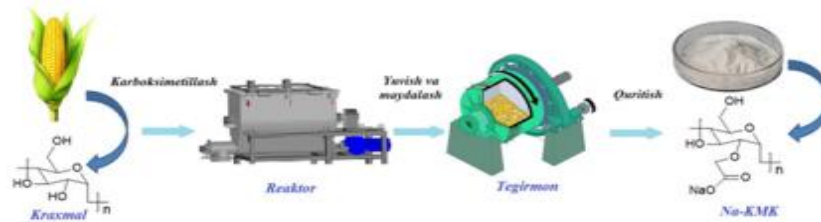
$$AD = \frac{162 \cdot n_{\text{COOH}}}{m_{\text{ad}} - 58 \cdot n_{\text{COOH}}}; \quad m_{\text{ad}} = \frac{(1 - W_{\text{suv}})}{100} \cdot m_k; \quad n_{\text{COOH}} = (V_b - V) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 4$$

bu yerda: AD – almashinish darajasi, 162 – bitta glikozid zanjirining molyar massasi (g/mol), n_{COOH} – COOH guruhlar miqdori (mol), m_{ad} – quritilgan karboksimetillangan namunaning massasi (g), 58 – bitta glikozid zanjiriga bitta karboksimetil guruh birikishi natijasida molekulyar massaning ortishi; m_k – kraxmal namunasi massasi (g), $W_{\text{suv}(\%)}$ – namlik miqdori; V_b – kontrol namunasini titrlash uchun sarflangan HCl hajmi (ml), V – namunani titrlash uchun sarflangan HCl hajmi (ml), C_{HCl} – titrlash uchun foydalanilgan HCl konsentratsiyasi (mol/l), 4 – eritmaning umumiy hajmi (100 ml) va titrlash uchun olingan hajm (25 ml) o'rtasidagi nisbat son.

Moddalarning IQ-spektrlari Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific markali spektrofotometridan foydalanib 4000–450 cm^{-1} to'lqin uzunligida olindi.

Na-KMK asosidagi polimer plyonkalar choklangan polimer eritmasini shisha matritsaga tekis taqsimlash va erituvchini bug'latish yo'li bilan amalga oshirildi.

Olingan natijalar va ularning tahlili. Hozirgi vaqtda Na-KMK sintez qilishning bir necha usullari mavjud: suvli eritmada, suspenziyada (organik erituvchilar ishtirokida) hamda qattiq fazada [7,8]. Odatda eritma va suspenziyada sintez qilingan Na-KMKning ADSi qattiq fazada olingan mahsulotga nisbatan yuqoriroq bo'ladi, chunki ushbu usullarda reagentlarning bir biri bilan ta'sirlashuvi yaxshiroq bo'ladi. Qattiq fazada Na-KMK sintezi o'zining iqtisodiy samaradorligi, sintez texnologiyasining nisbatan soddarroqligi sababli ham ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Shuning uchun ham ushbu ishda Na-KMK sintez qilish uchun kraxmalni qattiq fazada karboksimetillash usulidan foydalanildi. Karboksimetillash reaksiyasida kraxmalga avval NaOH bilan ishlov berib uni funksional guruhlarini faollashtirildi (merserizatsiya), so'ngra esa ushbu oraliq mahsulotga Na-MXSK ta'sir ettirildi (1-rasm).



1-rasm. Qattiq fazada kraxmalni karboksimetillash sxemasi

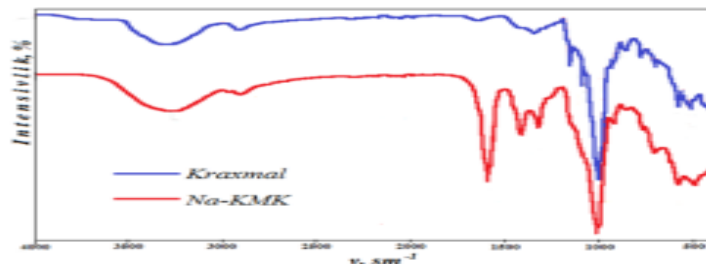
Dastlabki tadqiqotlarda boshlang'ich reagentlar quruq holda, mexanik aralashirish yo'li bilan reaksiyaga kiritildi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, ushbu usulda sintez qilingan Na-KMKning ADSi nisbatan past bo'ladi (0,15 dan yuqori bo'lmaydi). Shu sababli ham keyingi tajribalarda reaksiyon aralashmani mexanik aralashirish vaqtida unga turli erituvchilar, suv va spirt purkash orqali namlash amalga oshirildi. Reaksiyon aralashmani erituvchilar bilan namlanishi mahsulotning ADni ortishiga olib keladi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Boshlang'ich reagentlar mol nisbatlarining hamda namlovchi sifatida foydalanilgan erituvchilarning Na-KMKning ADga ta'siri (reaksiya davomiyligi 30 min, harorat 25 °C).

№	Reagentlar mol nisbati, Krax:NaOH:Na-MXSK	Reaksiyon aralashmani namlash uchun foydalanilgan erituvchi turi	Na-KMK-ning ADSi
1	1:0,5:0,5	Suv	0,20
2	1:1:1	Suv	0,32
3	1:1,5:1,5	Suv	0,54
4	1:1:1	Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	0,38
5	1:1,5:1,5	Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	0,58
6	1:1:1	Etanolning 20% eritmasi	0,64
7	1:1,5:1,5	Etanolning 20% eritmasi	0,72
8	1:1:1	Etanolning 80% eritmasi	0,74
9	1:1,5:1,5	Etanolning 80% eritmasi	0,81
10	1:1:1	Izopropanol (suvsiz)	0,68
11	1:1,5:1,5	Izopropanol (suvsiz)	0,91
12	1:1:1	Izopropanolning 20% eritmasi	0,73
13	1:1,5:1,5	Izopropanolning 20% eritmasi	0,81
14	1:1:1	Izopropanolning 80% eritmasi	0,82
15	1:1,5:1,5	Izopropanolning 80% eritmasi	0,95

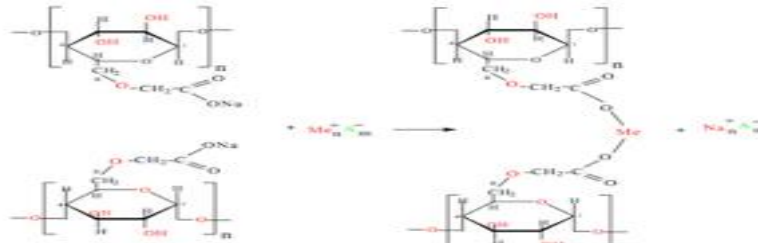
1-jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, hosil bo'lgan Na-KMKning ADga reaksiyon aralashmani namlash uchun foydalanilgan erituvchi turi katta ta'sir ko'rsatadi. Spirtli eritmalaridan foydalanilganda suvga nisbatan hosil bo'lgan KMKning ADSi yuqoriroq bo'ladi. Shuningdek, Na-KMKning ADSiga reaksiyaga kirishayotgan moddalarning mol nisbatlari ta'siri ham katta ekanligini ko'rish mumkin. Sintez qilingan Na-KMKning identifikatsiyasi uni IQ-spektrlarini tahlil qilish orqali amalga oshirildi (2-rasm).



2-rasm. Kraxmal va Na-KMK namunalarning IQ-spektrlari

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, kraxmalning IQ-spektrida 3292, 2927, 1148, 1008 sm^{-1} to'lqin uzunliklarida nur yutilish cho'qqilari mavjud bo'lib, ular polimerning glyukozid halqasidagi O-N, S-N, S-O-S, S-O guruhlar uchun xos hisoblanadi. 1336 sm^{-1} sohadagi cho'qqi esa polimerning yonaki S-O-N guruhi uchun xos hisoblanadi. Na-KMK IQ-spektrida esa kraxmalga xos bo'lgan cho'qqilar bilan birga yangi nur yutilish cho'qqilarini hosil bo'lganini kuzatish mumkin. 1696 sm^{-1} va 1280 sm^{-1} sohalardagi cho'qqilar karboksimetil guruhidagi S=O va S-O bog'lari uchun, 1198 sm^{-1} sohadagi cho'qqi esa efir guruhining S-O-S bog'i uchun xos hisoblanadi.

Na-KMKning suvda eruvchanligi uning ADSiga bog'liq bo'lib, uning qiymati 0,15 dan ortishi bilan polimer xona haroratida suvda eruvchan holatga o'tadi. Na-KMK ning suvli eritmalari bir jinsli shaffof qovushqoq eritma bo'lib, eritma uzoq muddat saqlash davomida ham barqaror. Hozirgi vaqtda polimer plyonkalar olishning bir qancha texnologiyalari bo'lib, bunda polimer eritmasi yoki suyuqlanmasidan foydalaniladi. Kraxmal hosilalari harorat ta'sirida suyuqlanmaydi, shuning uchun ham plyonkalar olish uchun polimerning quyuk eritmasini shisa matritsada qatlamidan erituvchini bug'latish yo'li bilan olindi. Polimer plyonkalarining eruvchanligini kamaytirish uchun esa Na-KMK makromolekularini avval ko'p valentli metall tuzlari ishtirokida choklash amalga oshirildi. Polimerni choklash uchun CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kabi birikmalardan foydalanildi. Suvli eritmada Na-KMK makromolekularining ko'p valentli metall ionlari bilan kompleks hosil qilish reaksiyasini quyidagi sxema yordamida tasvirlash mumkin:



3-rasm. Na-KMK makromolekularining metall ionlari ishtirokida choklanish mexanizmi.

3-rasmda keltirilgan sxemadan ko'rinib turibdiki, Na-KMK tarkibidagi $-\text{COONa}$ guruhlari eritmada metall ionlari bilan reaksiyaga kirishadi va makromolekulalarni o'zaro bog'lanishi (choklanishi) kuzatiladi. Natigada Makromolekularning choklanishi natijasida chin eritmada iviqlanish yoki gelsimon modda hosil bo'lishi kuzatiladi. Hosil bo'lgan iviqlarni qattiq matritsada quritilganida ularning plyonkalar hosil qilishi aniqlandi. Ushbu plyonkalar suvli eritmalarda faqat ma'lum darajada bo'kadi, lekin ularning erishi kuzatilmaydi.

Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, Na-KMK eritmasiga ZnSO_4 va $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tuzlari qo'shish yordamida olingan polimer plyonkalar eng yuqori shaffoflikka, qolgan tuzlar ishtirokida olingan polimerlarning shaffofligi past hamda mo'rtligi yuqori ekanligi aniqlandi. 4 va 5- rasmlarda ZnSO_4 hamda MgCl_2 tuzlari qo'shish orqali choklangan Na-KMK asosida olingan polimer plyonkasimon materiallarning fotosuratlarini keltirilgan.



4-rasm. Na-KMK eritmasiga ZnSO_4 eritmasi qo'shish orqali olingan polimer plyonkasining fotosurati. a) 0,025 M ZnSO_4 qo'shish orqali olingan plyonka, b) 0,05 M ZnSO_4 qo'shish orqali olingan plyonka.



5-rasm. Na-KMK eritmasiga MgCl_2 eritmasi qo'shish orqali olingan polimer plyonkasining fotosurati. a) 0,025 M MgCl_2 qo'shish orqali olingan plyonka, b) 0,05 M MgCl_2 qo'shish orqali olingan plyonka.

Tadqiqotlar shuningdek, olingan polimerning nafaqat shaffofligini, shuningdek bo'kishi hamda mexanik mustahkamligiga ham polimer makromolekulalarini choklashda foydalanilgan tuzlarning ta'siri katta ekanligini ko'rsatdi. Barcha holatlarda polimer tarkibidagi choklovchi metall ionining konsentratsiyasi ortishi bilan plyonkalarining bo'kuvchanligi kamayadi, lekin mo'rtligi ortishi kuzatildi. Polimer plyonkalar tarkibiga 0,5-2,0 massa % miqdorda glitserin, mochevina boshqa plastifikatorlar qo'shilishi ularning elastikligini 50-125% gacha ortishiga olib kelishi aniqlandi.

Xulosalar. Ishda kraxmalning suvda eruvchan xosilasi Na-KMK asosida tabiiy sharoitlarda parchalanuvchi polimer plyonkalar olingan. Bunda Na-KMK sintezi kraxmalni qattiq fazada karboksimetillash usuli yordamida amalga oshirilgan. Kraxmalni karboksimetillash reaksiyasiga turli omillar: erituvchilar, reaksiya davomiyligi, reagentlar nisbati ta'siri o'rganilgan. Polimer plyonkalarni eruvchanligini kamaytirish maqsadida Na-KMK makromolekulalarini ko'p valentli metall ionlari ishtirokida o'zaro choklash amalga oshirilgan. Hosil bo'lgan polimer iviqlari tarkibidagi suvni xona haroratida bug'latish natijasida turli xususiyatga ega plyonkasimon materiallar hosil qilingan. Ushbu plonkalarining shaffofligi, elastikligi va mexanik mustahkamligi choklovchi sifatida foydalanilgan tuzlarning miqdori va turiga bog'liq ekanligi ko'rsatib berilgan. Olingan polimer plyonkalarining tarkibiga plastifikatorlar kiritish orqali uning elastikligini oshirish mumkinligi aniqlangan.

ADABIYOTLAR

1. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall, Starch: Chemistry and Technology. London: Academic Press, 2nd Edition, 1984.
2. S. Wang, Starch Structure, Functionality and Application in Foods. Singapore: Springer Singapore, 2020.
3. S. C. Alcázar-Alay, M. A. A. Meireles, Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources, *Food Science and Technology (Campinas)*, 2015, 35, 215–236, doi:10.1590/1678-457x.6749
4. X. H. Huang, L. Li, J. Y. Wang, G. Z. Zhang, X. C. Tao, Preparation and Application of Carboxymethyl Starch, *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 268-270, 594–600, doi:10.4028/www.scientific.net/amm.268-270.594
5. M. Pooresmaeil, H. Namazi, Developments on carboxymethyl starch-based smart systems as promising drug carriers: A review, *Carbohydrate Polymers*, 2021, 258, 117654, doi:10.1016/j.carbpol.2021.117654
6. Z. Stojanovic, K. Jeremic, S. Jovanovic, M. D. Lechner, A Comparison of Some Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch, *Starch/Stärke*, 2005, 57, 79–83, doi:10.1002/star.200400342
7. T. Szychaj, K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application, *Starch/Stärke*, 2012, 65, 22–33, doi:10.1002/star.201200159
8. J. Liu, J. Chen, N. Dong, J. Ming, G. Zhao, Determination of degree of substitution of carboxymethyl starch by Fourier transform mid-infrared spectroscopy coupled with partial least squares, *Food Chemistry*, 2012, 132, 2224–2230, doi:10.1016/j.foodchem.2011.12.072