

NAMANGAN DAVLAT
UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-9]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427



02.00.00-KIMYO FANLARI
journal.namdu.uz
CHEMICAL SCIENCES

UDK 678.744.32

KIMYOVIY MODIFIKATSIYALASH USULIDA POLIVINILSPIRT (PVA) ASOSIDA FUNKSIONAL MATERIALLAR OLISH

Eshmatov Abror Mamayusupovich

<https://orcid.org/0009-0005-2018-3064>

abeshmatov90@gmail.com

Annotatsiya: Biologik faol, parchalanuvchan va mexanik jihatdan chidamli funksional materiallarga bo'lgan talabning ortib borishi natijasida polivinil spirti (PVA) asosida biotibbiyotda gidrogellar, sanoatda qadoqlash metrialari olishda katta e'tibor qozonmoqda. Zamonaviy qo'llanilish sohalari uning termik va mexanik xususiyatlarini yanada yaxshilashni, shuningdek, ekologik xavfsiz qayta ishlash usullarini talab qilmoqda. Ushbu ishda PVA materialiga kerakli xususiyatlarni berish va uning funksional imkoniyatlarini oshirishda organik kislotalar yordamida modifikatsiyalangan PVA funksional materiallarini olish haqida batafsil muhokama qilingan.

Kalit so'zlar: PVA, limon kislotasi, kimyoviy modifikatsiya, tikuvlash, eterifikatsiya.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (ПВС) МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Аннотация: В связи с растущей потребностью в биологически активных, биоразлагаемых и механически прочных функциональных материалах значительное внимание уделяется получению материалов на основе поливинилового спирта (ПВС), в частности гидрогелей для применения в биомедицине и упаковочных материалов для промышленного применения. Современные области применения требуют дальнейшего улучшения его термических и механических свойств, а также разработки экологически безопасных методов переработки и утилизации. В данной работе подробно рассматривается получение функциональных материалов на основе ПВС, модифицированных с использованием органических кислот, с целью придания ПВС необходимых свойств и повышения его функциональных возможностей.

Ключевые слова: ПВС, лимонная кислота, химическая модификация, сшивание, этерификация.

PREPARATION OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL (PVA) BY CHEMICAL MODIFICATION

Abstract: The growing demand for biologically active, biodegradable, and mechanically durable functional materials has led to increasing interest in the development of polyvinyl alcohol (PVA)-based materials, particularly hydrogels for biomedical applications and packaging materials for industrial applications. Modern applications require further improvement of its thermal and mechanical properties, as well as the development of environmentally friendly

processing and recycling methods. In this work, the preparation of functional PVA-based materials modified using organic acids to impart desirable properties to PVA and enhance its functional capabilities is discussed in detail.

Keywords: PVA, citric acid, chemical modification, crosslinking, esterification.

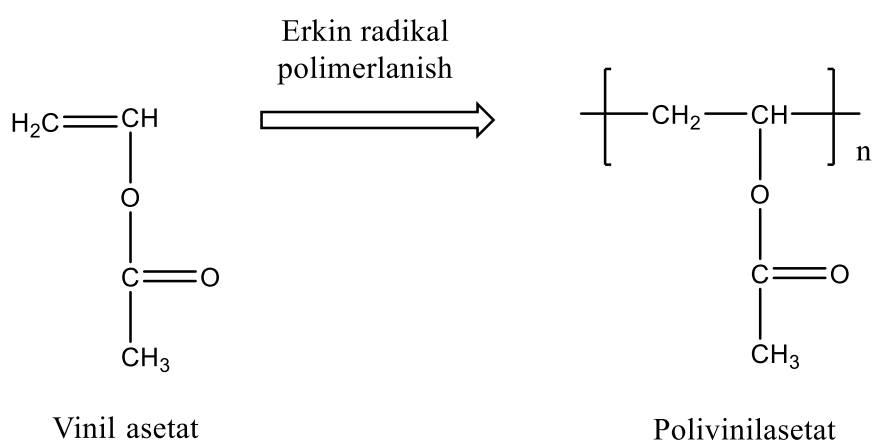
KIRISH

Polivinilspirti (PVA) suvda yaxshi eruvchanligi, mexanik xususiyatlari, plyonka hosil qilish qobiliyati va parchalanuvchanligi tufayli turli sohalarda keng qoʻllanilmoqda PVAning ushbu xususiyatlari **biotibbiyot qurilmalari, atrof-muhitni muhofaza qilish va ifloslanishlarni bartaraf etish texnologiyalari, qadoqlash materiallari olishda** qoʻllash uchun nihoyatda mos polimerga aylantiradi.

Atrof-muhit bilan bogʻliq muammolarning tobora kuchayib borishi va barqaror rivojlanishga qaratilgan global intilishlar fonida **bioparchalanuvchan va ekologik xavfsiz polimerlarga boʻlgan talab** jadal surʼatlarda ortib bormoqda. Shu nuqtayi nazardan, **PVA** tabiiy ekologik sharoitlarda **bioparchalanish xususiyatiga ega ekanligi uning** istiqbolli polimerlardan biri sifatida ajralib turadi. Bu esa **barqaror va ekologik toza materiallar** yaratish uchun yangi imkoniyatlarni yuzaga keltiradi.

PVS polivinil atsetatning gidrolizlanishidan olinadi. Ushbu reaksiya uchun katalizator sifatida **kislota yoki ishqordan foydalanish mumkin.**

Gidrolizlanish darajasi PVA ning xossalriga sezilarli taʼsir koʻrsatadi. Gidrolizlanish darajasiga qarab **toʻliq gidrolizlangan yoki qisman gidrolizlangan PVA** hosil boʻladi va ular suvda eruvchanligi hamda mexanik xususiyatlari jihatidan bir-biridan farq qiladi. **1-rasmda** vinil atsetatdan PVA sintezini ifodalovchi **reaksiya sxemasi** keltirilgan.



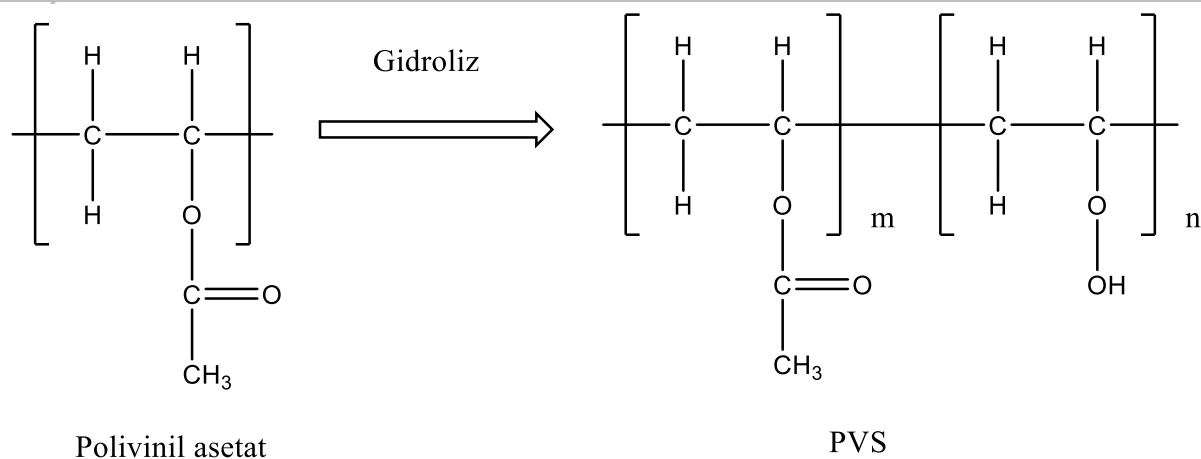


Figure 1: Polivinil asetatdan PVA olinishi reaksiyasi

PVAning **fizikaviy xossalari** uning **gidrolizlanish darajasi va molekulyar massasiga** kuchli darajada bog' liq. Gidrolizlanish darajasining ortishi natijasida polimerning **kristallik darajasi, cho' zilishdagi mustahkamligi hamda suv va erituvchilarga chidamliligi** oshadi. Biroq gidrolizlanish darajasi ortishi bilan polimer **qattiqroq va kamroq egiluvchan** bo' lib boradi. Shuningdek, uning **erish harorati va shishalanish harorati** (T_g) ortadi, erkin hajmi esa kamayadi.

Sof (modifikatsiyalanmagan) PVA mexanik kuchlanish ta'sirida mo' rtlashishga va darz ketishga moyil. PVAning termik barqarorligi ham cheklangan bo' lib, uning fazaviy holatiga sezilarli darajada bog' liq. Taxminan 230°C da PVA eriydi (kristallanish darajasi **65%**). Ushbu haroratdan yuqorida polimer zanjirlarining tezkor parchalanishi (zanjirlarning uzilishi) boshlanadi. Bunda asosan suv va kichik molekulyar karbonil birikmalari ajralib chiqadi va natijada 300°C gacha bo' lgan haroratda massaning taxminan 80–90% yo' qolishi kuzatiladi.

Ushbu muammolarni bartaraf etish va PVAning qo' llanilish imkoniyatlarini kengaytirish uchun **kimyoviy modifikatsiya** uning xossalari moslashtirishning samarali strategiyasi hisoblanadi. Bunda PVAgga xos bo' lgan afzalliklarni saqlab qolgan holda, uning kerakli xususiyatlarini maqsadli ravishda o' zgartirish mumkin.

ADABIYOTLAR TAHLILI

Tikuvlash (**cross-linking**) PVA zanjirlari o' rtasida o' zaro ta'sirlar yoki bog' lar hosil qilish orqali uch o' lchamli polimer tarmoqlarini shakllantirish uchun qo' llaniladigan fundamental jarayondir. Hosil bo' ladigan bog' larning tabiatiga ko' ra, tikuvlash usullarini fizik, kimyoviy va gibril tikuvlash turlariga ajratish mumkin.

Fizik tikuvlash jarayonida vodorod bog' lari hosil bo' lishi va kristallik sohalarining shakllanishi kabi kovalent bo' lmagan o' zaro ta'sirlar termik tavlash yoki takroriy muzlatish–eritish sikllari kabi usullar yordamida yuzaga keltiriladi. Natijada qaytaruvchan polimer tarmog' i hosil bo' ladi.

Bundan farqli ravishda, kimyoviy tikuvlash (chemical cross-linking) polimer zanjirlari o' rtasida doimiy kovalent bog' larning hosil bo' lishini o' z ichiga oladi. Bu jarayon, odatda, tikuvchi agentlarni (cross-linkerlarni) qo' shish yoki polimerni yuqori energiyali nurlanish ta'siriga uchratish orqali amalga oshiriladi. Natijada barqarorligi va chidamliligi yuqori bo' lgan polimer strukturalari hosil bo' ladi.

Rudra R. va boshqalar kislotali katalizator ishtirokida PVA ni glutaraldegid (GA) bilan tikuvlanishini, va bunda PVA tarkibidagi gidroksil guruhlarini o' rtasida atsetal va efir tipidagi ko' priklar hosil bo' lib, erimaydigan va o' z o' lchamlarini barqaror saqlaydigan polimer tarmog' i shakllanishini aniqladilar. [1]

Nam va hammualliflar (2022) 2,5-Furandikarbon kislota (FDCA) yordamida PVAni 120°C haroratda katalizatorsiz qattiq fazali esterifikatsiya reaksiyasi orqali tikuvlash imkoniyatini tadqiq etdilar. Natijalar shuni ko' rsatdiki, FDCA PVA plyonkasining suv yutilishini sezilarli darajada kamaytirgan (10% FDCA konsentratsiyasida 98,46% dan 35,57% gacha). [2].

Vu Trung va boshqalar ushbu usulda modefikatsiyalash orqali PVA ning maksimal parchalanish haroratini 267°C dan 371°C gacha hamda cho' zilishdagi mustahkamlikni deyarli ikki baravar oshirdilar (48,2 MPa; sof PVA uchun esa 25,5 MPa).[3]

Zakrzewska A. va boshqalar PVA ni modefikatsiyalashda karboksil kislotalardan foydalandilar. [4] So' nggi tadqiqotlarda limon kislotasi kabi tabiiy kislotalardan foydalanish imkoniyati ham o' rganildi. Bunda limon kislotasi PVA uchun faol tikuvchi komponent vazifasini bajarib, to' liq ekologik toza va barqaror esterifikatsiya jarayonini amalga oshirish imkonini beradi.

Gadhavé va hammualliflar tomonidan olib borilgan tadqiqotda PVA ning turli darajada gidrolizlangan turlari — qisman gidrolizlangan, to' liq gidrolizlangan va modifikatsiyalangan PVA — 92–95 °C haroratda 2,5 soat davomida 0–1,5 massa % borat kislotasi (BA) bilan reaksiyaga kirishib PVA ning qovushqoqligini 271 puazdan 600 puazgacha, shishalanish o' tish haroratini (T_g) 72 dan 87°C gacha, cho' zilishdagi mustahkamligini esa 47,2 dan 70,4 kg/cm² gacha oshirganini aniqladilar. Ushbu natijalar PVA ning –OH guruhlarini va borat kislotasi ionlari o' rtaida samarali tikilgan tarmoq hosil bo' lganligini tasdiqlaydi. [5]

Hong va hammualliflar funksional PVA materialini olishda noorganik kislotalardan foydalandilar. Ular 0,1–0,4% borat kislotasi yordamida tikilgan PVA tolalarini oldilar. Olingan materialning infraqizil (FTIR) spektrlari –OH guruhiga tegishli yutilish cho' qqisining yuqoriroq to' lqin sonlari tomon siljiganini ko' rsatgan bo' lib, bu B–O–C bog' larining hosil bo' lishi va vodorod bog' lari miqdorining kamayganligini ko' rsatadi. 0,3% borat kislotasi saqlagan PVA/BA tolasi eng yaxshi xususiyatlarni namoyon qilgan: cho' zilishdagi mustahkamlik $13,1 \pm 0,4$ cN/dtex, Yung moduli $360,2 \pm 10,4$ cN/dtex, kristallik darajasi esa 50,4 % ni tashkil etgan.[6]

Sanjeevamathu Suganthi va boshqalar oziq-ovqat mahsulotlarini qadoqlash uchun mo' ljallangan polivinilspirt (PVA) plyonkalarini eritmadan quyish (solution-casting) usuli yordamida tayyorlab, organik kislotalar o' zaro bog' lovchi (cross-linker) sifatida qo' llanildi. [7]

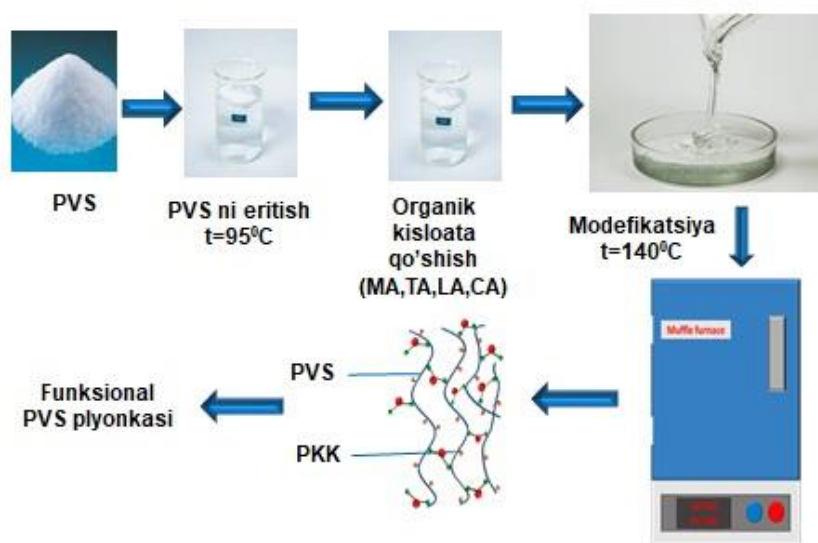
Gowsia I. va boshqalar PVA ni piperik kislota yordamida modifikatsiyaladilar. Mualliflar PVA ga **piperik kislota (piperic acid, PA)** qo' shib, eritmadan quyish (solvent casting) usulida kompozit plyonkalar tayyorlagan. PVA eritmasi 5% (w/v) bo' lib, 75°C da 3 soat tayyorlangan. Piperik kislota esa etanolda eritilib, PVA eritmasiga 5, 10 va 15 mL miqdorlarda qo' shilgan, aralashma 80°C da 2 soat aralashtirilgan va keyin 40°C da 4 kun quritilgan. [8]

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Ushbu tadqiqotda Jiangsu elelphchem holding limited dan xarid qilingan tozalik darajasi 97,52%, gidrolizlanish darajasi 88,13% bo' lgan PVA dan foydalanildi. Deatsetillanish darajasi 86,5%, molekulyar massasi 60-100 kDa bo' lgan quyi molekulyar massali xitozan Shandong Zhongsheng Marine Biotechnology Co.ltd dan xarid qilingan. Tozalik darajasi 99,5% bo' lgan limon kislotasi Shanghai Macklin biochemical technology Co.ltd dan xarid qilingan.

PVA plyonkalari eritmadan quyish usuli bilan olindi. Dastlab PVA plyonkasini olish uchun 30 ml suvda 1,5 g PVA da eritildi va bir jinsli gomogen aralashma hosil qilindi. Olingan aralashma petri idishga quyildi. PVA/CA plyonkasini olish uchun 30 ml suvda 1,5 g PVA da magnitli aralashtirgichda eritildi. Umumiy polimerlar massasining 20% i miqdorida limon kislotasi (0,3g) 10 ml suvda eritildi va PVA eritmasiga qo' shib aralashtirildi va bir jinsli gomogen aralashma hosil qilindi. Olingan aralashma petri idishga quyildi. **95°C95°C**

PVA/CA/Ch plyonkasini olish uchun 30 ml suvda 1,2 g PVA da eritildi. 0,6g xitozan sirka kislotasining 1% li suvdagi eritmasida (30 ml) eritildi. Umumiy polimerlar massasining (PVA+XTZ=1,2+0,6=1,8) 20% i miqdorida limon kislotasi (0,36g) 10 ml suvda eritildi va PVA eritmasiga qo' shib aralashtirildi. Xosil bo' lgan eritmaga xitozan eritmasini tomchilatib qo' shib aralashtirildi va bir jinsli gomogen aralashma hosil qilindi. Olingan aralashma petri idishga quyildi. Olingan aralashmalar erituvchining bug' lanishi uchun 10 kun davomida eksikatorida saqlandi. Olingan plyonkalar oven pechida 140°C da 4 soat davomida qizdirildi. Plyonkalarning olinish jarayoni 2-rasmda tasvirlangan. **70°C**

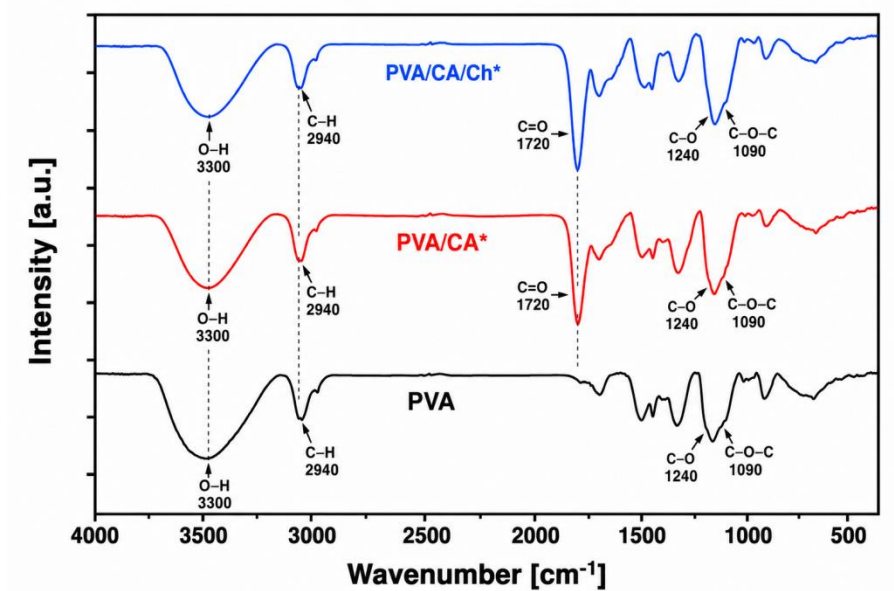


2-rasm: Modifikatsiyalanagan PVA plyonkalarining olinishi

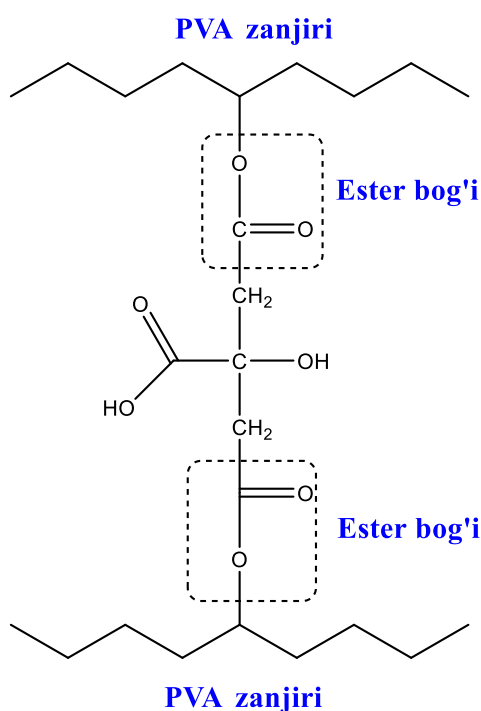
Namunalarning funksional guruhlari va molekulyar tuzilishidagi o'zgarishlarni aniqlash maqsadida IQ spektroskopik tahlil **IRTracer-100 (Shimadzu Corporation, Yaponiya)** spektrometrida amalga oshirildi. FTIR spektrlari $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ to'liq soni oralig'ida, 4 cm^{-1} spektral aniqlikda qayd etildi. Olingan spektrlar PVA, limon kislotasi va xitozan tarkibidagi xarakterli funksional guruhlarni aniqlash hamda termik modifikatsiya natijasida yuzaga keladigan molekulalararo o'zaro ta'sirlarni baholash uchun tahlil qilindi.

NATIJAR VA ULARNING TAHLILI

3-rasmda modifikatsiyalangan PVS polimer plyonkalarining IQ spektri tasvirlangan. **PVA/CA** va **PVA/CA/Ch** kompozit plyonkalarining IQ spektrlarida **PVA** ga nisbatan eng muhim o'zgarishlardan biri 1720 cm^{-1} da yangi yutilish intensivligining paydo bo'lishi kuzatiladi. Ushbu yutilish **C=O** yutilish spektridir. Ushbu yutilish kislota va PVA orasida eterifikatsiya reaksiyasida hosil bo'lgan karbonil guruhlarning **C=O** valent tebranishlariga xosdir. Limon kislotasi tarkibidagi karboksil guruhlarning mavjudligi va 140°C dagi termik ishlov jarayonida **PVA** ning gidroksil guruhlari bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida ester bog' lari hosil bo'lishi mumkin.



3-rasm: PVA va modifikatsiyalanagan PVA plyonkalarining IQ spektri



4-rasm: Limon kislotasi ta'sirida PVA zanjirlarning tikilishi

Spektrdan ko'rinadiki 3300 cm^{-1} da kuzatiladigan yutilish spektri PVA plyonkasiga qaraganada PVA/CA va PVA/CA/Ch kompozit plyonkalarida intensivlikning kamayganligi ko'rish mumkin. Bu shundan dalolat beradiki, PVA zanjiridagi -OH guruhlarning kislota bilan ta'sirlashishi natijasida ushbu funksional guruhlarning soni kamayadi. 4-rasmda limon kislotasida mavjud bo'lgan karboksil guruhlari soni 3 ta bo'lganligi sababli termik qizdirilganda ushbu kislota PVA zanjirini o'zaro bog'lashi ko'rsatilgan. Termik qizdirilganda ushbu kislota PVA zanjirini o'zaro bog'laydi yoki unga

payvandlanadi. Ba'zi ilmiy adabiyotlarda Limon kislotasining 95°C da siklik anhidrid hosil qilishi mumkinligi ham ta'kidlanadi.

XULOSA

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida polivinilsirt (PVA) asosida kimyoviy modifikatsiyalash usuli orqali funksional xususiyatlarga ega polimer materiallar olish imkoniyati ko'rsatildi. PVA makromolekularidagi gidroksil guruhlarining limon kislotasi molekularidagi karboksil guruhlar bilan o'zaro ta'siri natijasida ester bog' lari hosil bo'lishi va polimer zanjirlari orasida uch o'lchamli krosslinklangan strukturaning shakllanishi aniqlandi. Ushbu jarayon PVAning molekulyar tuzilishi, zanjirlararo o'zaro ta'siri hamda fizik-kimyoviy xususiyatlarini sezilarli darajada o'zgartiradi.

IR spektrlari ester bog' larining hosil bo'lganini tasdiqladi. Bunda 1720 cm^{-1} da C=O guruhining valent tebranishiga xos yangi yutilish polosasi paydo bo'lishi kislota PVA zanjiridagi -OH guruhlar bilan o'zaro ta'sirlashib polimerni tikishi va natijada polimerning kristall xususiyatlarining kamayishi mumkinligi o'rganildi. PVA plyonkasiga tegishli 3300 cm^{-1} da kuzatiluvchi va -OH guruhiga tegishli yutilish intensivligining kamayishi kislota bilan ta'sirlashishi natijasida ushbu funksional guruhlar soni kamayishidan dalolat bo'lishi mumkinligi o'rganildi.

Shu bilan birga, PVAg xos O-H guruhlarining intensivligi va vodorod bog' lari bilan bog'liq spektral o'zgarishlar tikilish jarayonida gidroksil guruhlarining ishtirok etganligini ko'rsatdi.

Kimyoviy modifikatsiyalash natijasida PVA materiallarining strukturaviy, mexanik va termik barqarorligi yaxshilanishi, suvga chidamliligi hamda funksional xususiyatlari oshishi kuzatildi. Limon kislotasining krosslinklovchi agent sifatida qo'llanilishi PVA zanjirlari orasida qo'shimcha kimyoviy bog'lanishlar hosil bo'lishiga olib kelib, materialning suv muhitida barqarorligini oshirishga xizmat qiladi. PVA/xitozan/limon kislotasi asosidagi kompozitsion tizimda esa polimer komponentlari o'rtasidagi vodorod bog' lari va kimyoviy krosslinklanishning birgalikdagi ta'siri natijasida yangi funksional polimer tarmog' i shakllanishi kuzatildi.

Shunday qilib, PVAni limon kislotasi va boshqa funksional komponentlar yordamida kimyoviy modifikatsiyalash uning dastlabki gidrofil va suvda eruvchan xususiyatlarini boshqarish, mexanik hamda termik barqarorligini oshirish va yangi funksional xossalarga ega materiallar olishning samarali usullaridan biri ekanligi aniqlandi. Olingan natijalar ekologik xavfsiz, biologik parchalanadigan va funksional xususiyatlari boshqariladigan polimer materiallarni yaratishda PVA asosidagi kompozitsiyalardan foydalanish istiqbollarini ko'rsatadi. Bunday materiallar qadoqlash materiallari, biotibbiyot, farmatsevtika, sorbsiya va boshqa amaliy sohalarida qo'llash uchun istiqbolli hisoblanadi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Rudra R., Kumar V., Kundu P.P. Acid Catalysed Cross- Linking of Poly Vinyl Alcohol (PVA) by Glutaraldehyde Effect of Crosslink Density on the Characteristics of PVA Membranes Used in Single Chambered Microbial Fuel Cells. RSC Adv. 2015, 5 (101), 83436–83447.
2. Nam, V. T., Pham, N. T., Nguyen, T. H., Nguyen, M. N., Tran, D. A., Nguyen, T. T., Tran, T. Q., Van, H. T., & Tran, T. T. Tuning the thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) with 2,5-furandicarboxylic acid acting as a biobased crosslinking agent." Polymer Journal vol.54 P 335-343

3. Vu Trung N., Pham Thi N., Nguyen T.H., Nguyen M.N., Tran Anh D., Nguyen Trung T., Tran Quang T., Than Van H., Tran Thi T. Tuning the Thermal and Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) with 2,5-Furandicarboxylic Acid Acting as a Biobased Crosslinking Agent. *Polym. J.* 2022, 54 (3), 335–343.
4. Zakrzewska A., Kosik-Koziol A., Zargarian S.S., Zanoni M., Gualandi C., Lanzi M., Pierini F. Lemon Juice-Infused PVA Nanofibers for the Development of Sustainable Antioxidant and Antibacterial Electrospun Hydrogel Biomaterials. *Biomacromolecules* 2025, 26 (1), 654–669.
5. Gadhave R.V., Mahanwar P.A., Gadekar P.T. Study of Cross-Linking between Boric Acid and Different Types of Polyvinyl Alcohol Adhesive. *Open J. Polym. Chem.* 2019, 09 (01), 16–26.
6. Hong X., He J., Zou L., Wang Y., Li Y.V. Preparation and Characterization of High Strength and High Modulus PVA Fiber via Dry-wet spinning with cross-linking of boric acid. *J.Appl.Polym.Sci.* 2021, 138 (47), No. 51394.
7. Sanjeevamuthu S, Shanmugam V, Jeyaperumal Kalyana S, Vairamuthu R. Fabrication of PVA polymer films with improved antibacterial activity by fine-tuning via organic acids for food packaging applications. *Applied Water Science*. 2020;10:100.
8. Gowsia I., Mir, F.A., Banday, J.A. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–piperic acid composite film for potential food packaging applications. *Progress in Biomaterials*, 2022 11(3), 281–295.