

*На правах рукописи*

**ИСМОИЛОВ ИКРОМДЖОН БОМУРОДОВИЧ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ГЛЮКОМАННАНА И ЗЕИНА**

**Специальность 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени кандидата**  
**физико-математических наук**

**Душанбе - 2022**

Работа выполнена в лаборатории химии высокомолекулярных соединений Института химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана.

**Научные руководители:** **Мухидинов Зайниддин Камарович** - доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии ВМС, Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана

**Абдуллаев Хасан Муминджонович** - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Таджикского национального университета

**Официальные оппоненты:** **Кудайбергенов Саркыт Елекенович** - доктор химических наук, профессор, директор частного учреждения «Институт полимерных материалов и технологий» Республики Казахстан

**Эгамов Мухтор Хасанович** - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Худжандского научного центра НАН Таджикистана

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Защита диссертации состоится « **28** » **июня** **2022** г. в **10:00 часов** на заседании объединенного Диссертационного совета 99.0.057.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, факс (992-372) 21-77-11. Зал заседаний Диссертационного совета ТНУ.

Отзывы направлять по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ, диссертационный совет 99.0.057.02, E-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета ([www.tnu.tj](http://www.tnu.tj)).

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь объединённого диссертационного совета 99.0.057.02 кандидат физ.-мат. наук, СНС

Табаров С.Х.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Объем пластиковых отходов в мире за последние 50 лет достигло более миллиарда метрических тонн; из этих отходов примерно 16% составляют упаковочные материалы и пластиковые контейнеры. Следовательно, производство пластика имеет тенденцию к ежегодному увеличению, и к 2050 году ожидается, что около 12 миллиардов тонн пластика будет накапливаться на свалках и в окружающей среде. Проблема утилизации пластиковых отходов растет из-за их накопления и их негативного воздействия на окружающую наземную и морскую среду и на здоровье человека. В океанах пластик накапливается в круговоротах шириной в несколько миль. Под воздействием ультрафиолетового излучения солнца пластик превращается в «микрочастицы», которые разрушают пищевые цепи и естественную среду обитания.

Для преодоления создавшейся экологической проблемы необходимо разрабатывать новые материалы на основе возобновляемых природных источников. В последние годы индустрия пищевой упаковки значительно выросла и, как ожидается, окажет важное влияние на рынок продуктов питания в последующем. Этот рост является следствием расширения знаний о технологии производства пищевых плёнок и покрытий, достигнутых благодаря исследованиям и разработке продуктов, а также достижениям в области материаловедения и технологии обработки. Упаковка пищевых продуктов, таким образом, становится междисциплинарной областью исследований, с привлечением опыта химиков, физиков, инженеров и биологов, с конечной целью, чтобы соответствовать ожиданиям потребителей и правительственным нормативно-правовым актам.

Биоразлагаемые полимеры из возобновляемых природных источников, такие как полисахариды, белки и липиды, являются основным сырьём для производства материалов, необходимых для фармацевтической, медицинской, пищевой, микробиологической, химической промышленности и в сельском хозяйстве, что привлекает внимание исследователей в этом направлении.

Среди природных полимеров глюкоманнан (полимер глюкозы и маннозы), в этом аспекте, получил большой интерес благодаря своим превосходным плёнкообразующим свойствам (имеет необходимую гибкость, низкую газопроницаемость, легко очищается от литейной плиты) и является потенциальным кандидатом в разработке упаковочных материалов.

Актуальность избранной темы подтверждается тем, что разработка технологии получения полисахаридов и белков из продовольственных промышленных отходов и создание композиционных материалов на их основе была включена в Стратегию развития Республики Таджикистан в области науки и техники на период 2011-2020 гг. и Приоритетные направления научных и научно-технических исследований в Республике Таджикистан на 2021-2025 годы. Решение данного вопроса направлено на развитие экономики и обеспечение продовольственной безопасности страны.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина НАНТ на тему: «Создание носителей лекарственных веществ и пищевых ингредиентов на основе биополимеров» (номер гос. регистрации ГР 0116ТJ 00543).

**Цель работы** заключается в разработке состава новых биоразлагаемых плёнок на основе биополимеров глюкоманнана и зеина для хранения пищевых продуктов и изучении их физико-химических и механических свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- изолирование глюкоманнана из корнеклубней Эремурусса Гиссарского (*E. hissaricus*), изучение его структуры и гидродинамических свойств;
- исследование взаимодействия глюкоманнана с кукурузным зеином при формировании биоразлагаемых плёнок посредством ИК-Фурье спектроскопии;
- разработка состава новых биоразлагаемых плёнок на основе исследуемых биополимеров;
- изучение физико-химических свойств полимерных плёнок;
- изучение физико-механического поведения биоразлагаемых плёнок.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования выбраны водорастворимый полисахарид - глюкоманнан (ГМ), который получен из корнеклубней растения рода *Эремуруса Гиссарского* (*E. hissaricus*) и зеин (З), выделенный из обезжиренной муки кукурузы.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы методы 1D и 2D- ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии, высокоэффективная эксклюзионная жидкостная (ВЭЖХ) и ионнообменная (ВЭИХ)

хроматографии, многоугловое лазерное светорассеивание (МУЛС), методы исследования физико-механических свойств в соответствии с ГОСТ-14236 и другие физико-химические методы анализа.

**Научная новизна** работы заключается в том, что в ней впервые:

- установлена структура глюкоманнана, полученного из растений *Эремуруса Гиссарского* (*E. hissaricus*);
- определены молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и гидродинамические свойства глюкоманнана;
- разработан способ приготовления и оптимальный состав биоразлагаемых плёнок на основе глюкоманнана и зеина;
- установлено, что хорошая совместимость биополимеров зеина и глюкоманнана обусловлена взаимодействием водородных и гидрофобных связей компонентов;
- установлены предельные деформационно-прочностные характеристики и модули упругости композитов разного соотношения компонентов. Показано, что увеличение доли гидрофобного полимера - зеина способствует упрочнению композита и его более упругому поведению;
- изучена кинетика набухания, влагопроницаемости и растворимости в воде полученных композитных плёнок в зависимости от их состава. Определены величины параметров, характеризующие способность композитов к набуханию.

**Практическая значимость** работы определяется тем, что в ней разработан оптимальный состав композитных плёнок с содержанием зеина 60–63% (зеин/ГМ=1.5-1.75) с оптимальными рабочими характеристиками и рекомендован для производства биоразлагаемых упаковочных материалов с удовлетворительными механическими, влагоудерживающими, влагозащитными свойствами и мало-растворимых в воде. Полученные композитные плёнки с оптимальным соотношением биополимеров могут быть применены в качестве биоразлагаемой плёнки для длительного хранения и транспортировки фруктов и овощей.

Разработка технологии получения биоразлагаемых полимерных плёнок и исследование их физико-химических и механических свойств вносят определенный вклад в физико-химию биополимерных композиционных материалов. Они могут быть включены в программу ВУЗов по профилю «Физическая химия», а также используются при чтении спецкурсов «Физико-химия полимеров» и «Композиционные материалы».

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- установление молекулярной массы глюкоманнана, его структуры и гидродинамических свойств;
- механизм взаимодействия биополимеров ГМ и зеина посредством водородных и гидрофобных связей;
- результаты механических испытаний по изменению деформационно-прочностного поведения композитных пленок в зависимости от соотношения компонентов зеин/глюкоманнан;
- результаты кинетических исследований степени набухания композитов и величин параметров, характеризующих их способность к набуханию;
- гидрофобная природа плёнок, содержащих зеин, обеспечивает низкую проницаемость водяного пара, что является потенциальным источником для получения биоразлагаемых упаковочных материалов с удовлетворительными механическими, влагоудерживающими и влагозащитными свойствами.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием взаимодополняющих современных физико-химических методов, таких как 1D- и 2D- ЯМР и ИК-Фурье спектроскопия, МУЛС, выполненные на уникальных приборах известных компаний (Waters, Tesla, Wyatt Technology (США), Perkin Elmer (Швейцария) и др.) и хорошим воспроизведением результатов исследований и статистических методов анализа.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на: международных конференциях «Eastern Analytical Symposium», (Princeton, USA, 2018) и «7<sup>th</sup> World Congress on biopolymers and polymer chemistry» (Osaka, Japan, 2018); международных научно-практических конференциях «VII глобальная наука и инновации 2019: Центральная Азия» (Нур-Султан, 2019), «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (23 мая 2018), «Перспективы использования новых материалов в промышленности», (Бухара, 2020); VII международной конференции «Современные проблемы физики» (ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана, 2020); республиканской конференции «Роль химии в развитии экономики Узбекистана» (Самарканд, 2018); XIV-XV Нумановских чтениях (2018-2019); представлена статья во II номере книжной коллекции молодых ученых стран Содружества Независимых Государств «Лучший молодой ученый - 2020», Казахстан, Нур-Султан.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 19 научных статьях, в том числе 4- в индексированных журналах из Перечня ВАК РФ, 1- в журнале международной базы «Scopus», 12- в материалах международных конференций и 2 тезиса докладов в республиканских конференциях.

**Личный вклад автора** заключается в анализе научной литературы, участии при постановке задач по теме диссертационной работы, в непосредственном проведении экспериментальных работ, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 110 страницах компьютерного текста, включая 33 рисунка и 16 таблиц. Диссертация состоит из введения, трёх глав, приложения, выводов и библиографического списка из 146 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, научно-практическая ценность, положения, выносимые на защиту и др.

**В первой главе** проанализированы литературные данные по биоразлагаемым и съедобным упаковкам, их структуре, барьерным свойствам плёнок и покрытий, приведены примеры биоразлагаемых плёнок на основе зеина и полисахаридов, их физико-химические и механические свойства. На основе анализа обзора литературы сформулированы цель и основные задачи диссертации.

**Во второй главе** приведены характеристики исходных веществ, методы получения водорастворимого полисахарида (глюкоманнана) и зеина, их состав и структура, способ формирования плёнок на основе биополимеров, а также методы исследования их структуры и физических свойств (ИК-Фурье спектроскопия, механические испытания, влагопроницаемость, степень набухания и растворимость плёнок в воде).

**В третьей главе, в разделах 3.1.1 и 3.1.2,** приведены данные по выделению и очистке полисахарида из корнеклубней *E. hissaricus*. Выделенный водорастворимый полисахарид (ВРП) составляет 26.33% от исходной массы порошка. Этот образец после очистки был использован для дальнейшего анализа.

**В разделе 3.2.1** приводятся результаты структурного исследования водорастворимого полисахарида (ВРП) методом высокоэффективной анионной хроматографии (ВЭАХ). Было обнаружено,

что первичный образец ВРП состоит из D-маннозы и D-глюкозы в молярном соотношении 1.7:1, что соответствует полисахариду глюкоманнана. Анализ спектров исходного и очищенного от белков ВРП, проведенный путем сравнения их ИК-Фурье спектров, не обнаруживает какие-либо сдвиги частот, за исключением небольшого смещения частоты поглощения в области гидроксильных групп. Это свидетельствует о том, что полисахарид изолирован свободным от протеина.

В разделе 3.2.2 приведен анализ молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) ВРП. На рис. 1 показаны профили ВЭЖХ (высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии). Как видно, основной пик макромолекулы ВРП (LS профиль) элюируется при 17.2-21.6 мл и представляет 33.6% молярной массы, а второй пик элюируется при 21.6-26.5 мл и составляет 66.4% от молярной массы. Пик белка ВРП (WSP) имеет бимодальное распределение, при этом большая часть элюируемого белка находится в диапазоне более низких молярных масс.

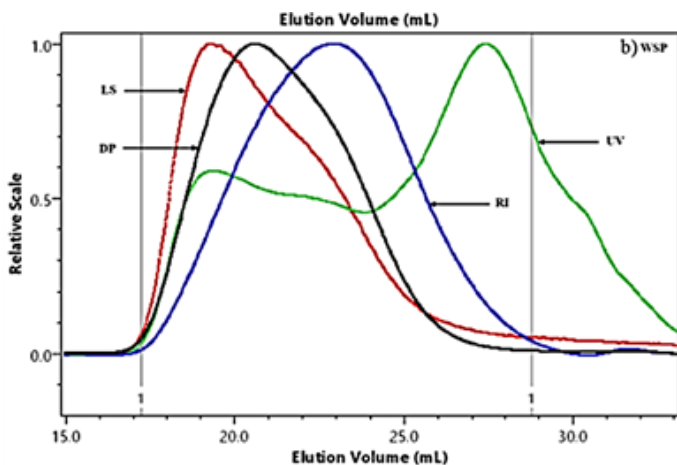


Рис. 1. Наложенные ВЭЖХ хроматограммы с UV, LS, DP и RI детекторов образца ВРП из *E. hissaricus*.

На рис. 2 представлены LS-хроматограммы и кривые ММР образцов полисахаридов. Хроматограмма LS ВРП (WSP) представляет больше аналогичных компонентов во всем диапазоне молярных масс



по сравнению с кислоторастворимым полисахаридом (КРП) (ASP). Из хроматограммы также следует, что с увеличением объёма элюирования наблюдается неуклонное снижение ММР.

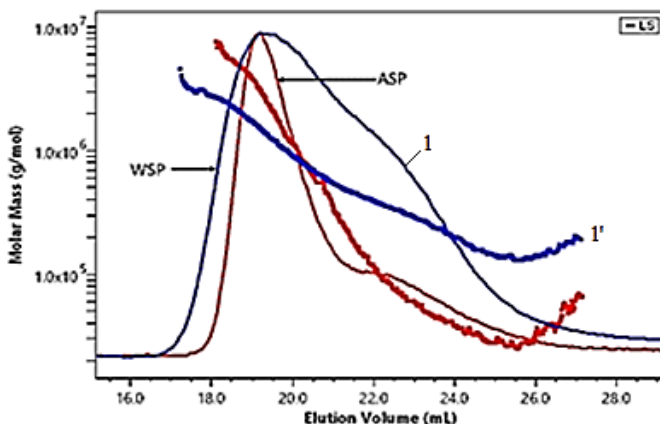


Рис. 2. Хроматограммы LS детектора и кривые ММР образцов полисахаридов, экстрагированных из корнеклубней растений *E. hissaricus*. Профиль хроматограммы и кривые ММР ВРП (WSP) обозначены как 1 и 1'.

**В разделе 3.2.3** дается анализ 1D- и 2D- ЯМР спектров полисахарида. Как видно из рис. 3 в двумерном (2D) спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC присутствуют аномерные атомы углерода, указывающие на присутствие трёх типов сахаров, имеющих одинаковые характеристики. Имеется также пара аномерных пиков от двух сахаров одного типа с почти совпадающими резонансами  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  при 4.75/102.3 и 4.762/103.1 м.д. У второго типа сахарного остатка аномерный пик находится в области 4.53/105.3 м.д. Присутствие третьего сахара со слабым пиком при 4.64 / 107.2 м.д. согласуется с одномерными спектрами (1D). Анализ аномерной области спектра НМБС показывает, что константа спин-спинового взаимодействия  $J_{\text{CH}}$  для первых двух из этих аномерных пиков составляет  $\sim 158$  Гц, а для второго-  $\sim 154$  Гц. Это указывает на то, что оба остатка имеют аксиальную ориентацию атома водорода в положение C1(H-1) и, следовательно, принадлежат к  $\beta$ -конфигурации сахарного остатка в полисахариде (пунктирными линиями обозначены корреляции между остатками).

Сравнение значений резонанса, найденных для этих моносахаридов, с литературными данными приводит к выводу, что первая группа аномеров (с центром при  $\sim 4.76 / 102.7$  м.д.) проявляется за счёт  $\beta$ -Man, а пик при  $4.53/105.3$  м.д. относится к  $\beta$ -Glc. Это согласуется с результатами анализа моносахаридного состава, т.е. данный полисахарид в основном состоит из  $\beta$ -Man и  $\beta$ -Glc. Литературные данные значений химических сдвигов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  также подтверждают, что ВРП представляет собой линейный полисахарид - глюкоманнан.

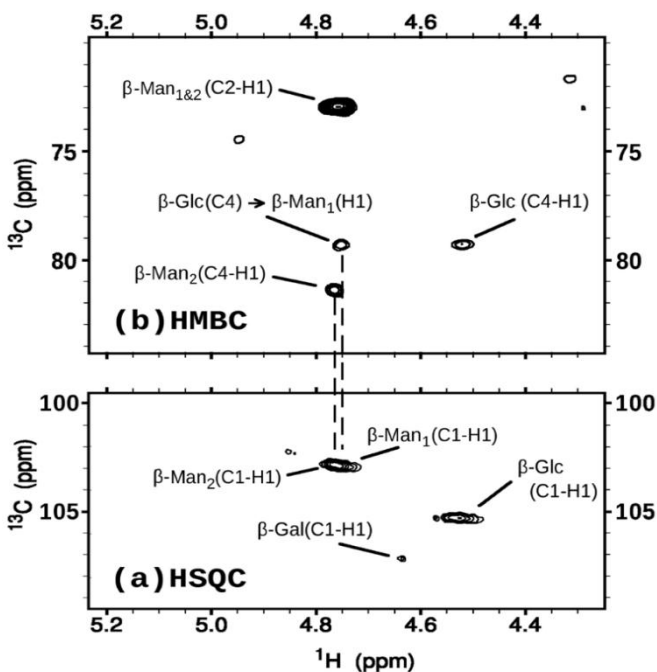


Рис. 3. Аномерные области C1 образца ВРП в спектре HSQC (а) и его корреляции сквозных связей в спектре HMBC (10 Гц) (б).

Водорастворимый полисахарид глюкоманнан (ВРПГМ) имеет высокую молекулярную массу (495 кДа) и относительно низкую полидисперсность по молярной массе; наличие двух отдельных полос на кривых ММР указывает на присутствие двух основных структурных вариантов: линейного полисахарида, создающегося из последовательных цепей ГМ (рис. 4) и короткоцепного Glc-Man с небольшим раз-

ветвлением из галактозы (Gal). Полосы поглощения ИК-Фурье в области  $880-890\text{ см}^{-1}$  подтверждают наличие бета-пиранозной конфигурации основной цепи полисахарида.

ВРПГМ имеет высокую вязкость (533 мл/мг) и более высокий гидродинамический радиус ( $48.5\text{ \AA}$ ) по сравнению с кислоторастворимым полисахаридом, выделенным из корнеплодов этого растения.

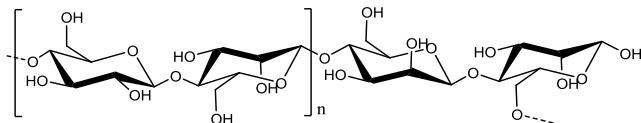


Рис. 4. Структура ВРП (GlcMan), выделенного из корнеклубней растений *E. hissaricus*.

**Раздел 3.3** посвящен характеристикам пищевых плёнок из смеси зеина и глюкоманнана с разным соотношением биополимеров. Плёнки из ГМ, также, как и композиты  $З/ГМ=1.00$ , являются липкими и прозрачными веществами, не пригодными для использования. С возрастанием содержания зеина плёнки приобретали устойчивую форму, они становились более эластичными и их механические характеристики улучшались; при соотношении зеин/ГМ = 1.75 композиты представляли собой устойчивые к механическим воздействиям плёнки. Содержание ПАВ и глицерина во всех плёнках были постоянными и составляли 7% и 20% от массы компонентов, соответственно.

**В разделе 3.3.1** приведены результаты ИК-Фурье спектроскопических исследований процесса формирования полимерных плёнок. Из проведенных исследований следует, что в полученных пленках происходит молекулярное взаимодействие зеина и ГМ. Например, в спектрах плёнок  $З/ГМ$  полоса при  $1646\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний  $\nu_{CO}$  (амид I) зеина, перекрывается характеристической полосой ГМ при  $1642\text{ см}^{-1}$ , в результате чего наблюдается только одна, но более интенсивная полоса при  $1646\text{ см}^{-1}$  (рис. 5).

Повышение интенсивности валентных колебаний карбонильной группы и деформационных колебаний у амида II связи при  $1541\text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о формировании прочных связей зеина с молекулой полисахарида. Такое взаимодействие усиливается с возрастанием доли зеина от 1.0 до 1.75, а дальнейшее увеличение зеина не влияет на интенсивность этой полосы (рис. 6), что говорит об оптимальном соотношении биополимеров при получении композита.

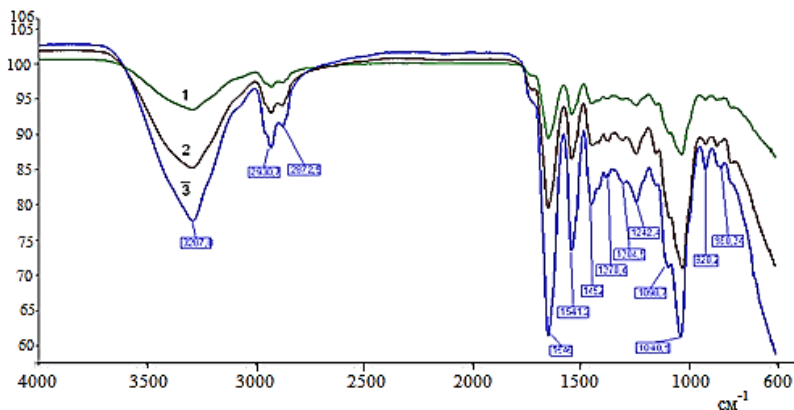


Рис. 5. ИК-спектры композитных плёнок на основе зеина и ГМ при различных соотношениях биополимеров зеин/ГМ: 1-1.0; 2-1.25; 3-2.0.

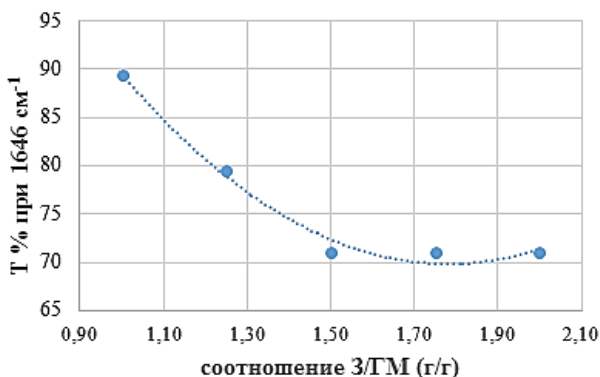


Рис. 6. Влияние соотношения З/ГМ на интенсивность полосы поглощения при 1646 см<sup>-1</sup>.

Кроме того, изменение положения полос, их интенсивности в ИК-спектрах указывает на появление гидрофобных взаимодействий между биополимерами, что подтверждается растягиванием узкого пика при 2931 см<sup>-1</sup> от –СН эфирной (метильной или ацетильной) группы, а также усилением поглощения основного углеводного скелета в области 1040-1098 см<sup>-1</sup>, обусловленного глюкозидными валентными колебаниями С–О–С.

Таким образом, хорошая совместимость между зеином и ГМ, благодаря кластерной структуре фракции протеина и линейности макромолекулы полисахарида, способствуют их взаимодействию через водородные и гидрофобные связи, что подтверждено результатами ИК-Фурье спектроскопии.

**Раздел 3.3.2** посвящен физико-механическим свойствам композитов разного состава З/ГМ. Деформационные кривые композитов З/ГМ 1.0-1.5 характерны для слабо упрочняющихся при растяжении систем. Данным композитам соответствуют относительно низкие значения прочности и более высокие значения деформации разрыва по сравнению с образцами, с большим соотношением З/ГМ (рис. 7).

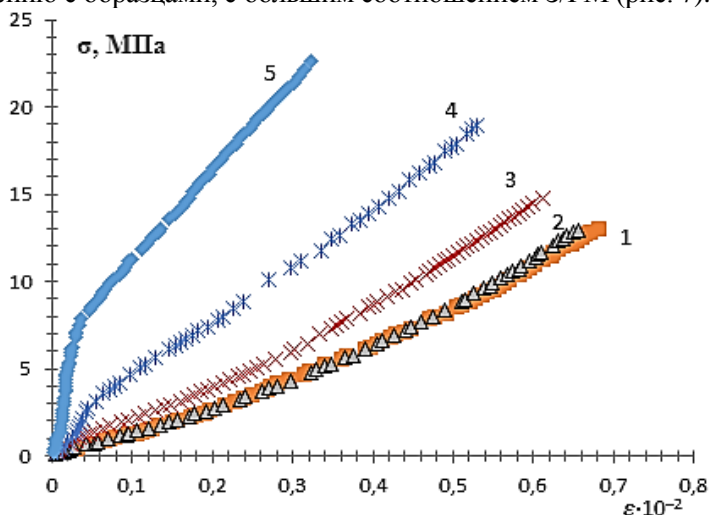


Рис. 7. Деформационные кривые композитных плёнок с разным соотношением зеин/ГМ: 1- 1.0; 2- 1.25; 3- 1.5; 4- 1.75; 5- 2.0.

При этом в указанной области составов величины предельных механических характеристик композитов мало отличаются друг от друга. Для кривых деформации композитов с содержанием 1.75 З/ГМ характерна начальная упругая область (рис. 7, кривая 4), которая становится более отчетливой при возрастании З/ГМ до 2.0 (рис. 7, кривая 5). Расчеты показывают, что модули упругости композитов с содержанием З/ГМ 1.75 и 2.0 составляют 50 и 200 МПа, соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов плёнок разного соотношения зеин/ГМ

Состав композита, З/ГМ	$\sigma_p$ , МПа (прочность при разрыве)	$\epsilon_p$ , % (относительное удлинение при разрыве)	$E$ , МПа (модуль упругости)
1.0	13.04	68.0	-
1.25	12.96	65.5	-
1.5	15.48	63.4	-
1.75	19.58	54.2	50
2.0	22.60	32.2	200

В области составов З/ГМ (1.0-2.0) значения прочности композитов возрастают от 13 до 22.6 МПа, а деформации при разрыве падают от 68 до 32.2 % с возрастанием доли З/ГМ в композите, соответственно. Следовательно, увеличение доли гидрофобного полимера-зеина способствует упрочнению композита и его более упругому поведению.

**В разделе 3.3.3** приведены результаты исследований по влагопроницаемости (ВП) композитных плёнок с разным соотношением З/ГМ. Показано, что ВП значительно варьируется в зависимости от относительной влажности и температуры окружающей среды, в связи с чем ВП композитных плёнок определялась с использованием метода гравиметрии при температуре 25°C и относительной влажности воздуха 40% в течение недели. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 8.

Как видно, зависимости ВП от времени для всех композитов имеют нелинейный характер; в течение восьми часов при контакте с водяным паром наблюдается быстрый рост ВП, далее она несколько уменьшается, достигая минимального значения (при  $t=28$  часа), а затем монотонно начинает расти в пределах исследованных времен эксперимента. Такой ход кинетической кривой ВП демонстрирует сложный процесс взаимодействия молекул воды с полимерной структурой композита, который может быть связан с формированием слоистой структуры З/ГМ в композите.

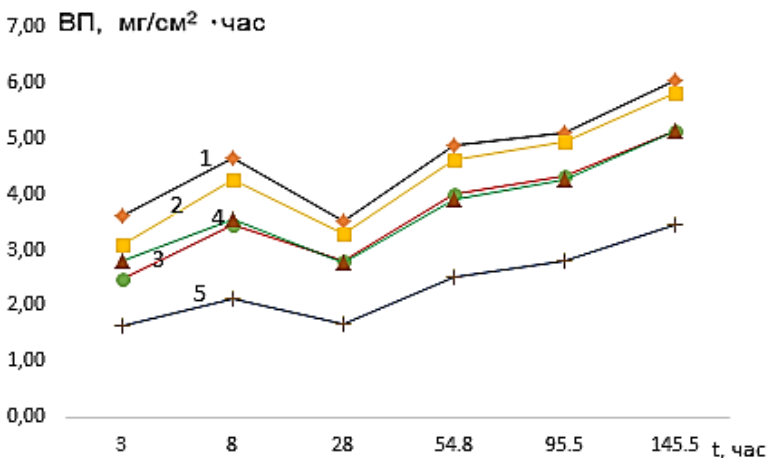


Рис. 8. Временные зависимости ВП композитных плёнок с соотношением З/ГМ: 1-1.0; 2- 1.25; 3- 1.5; 4- 1.75; 5- 2.0.

Значения влагопроницаемости З/ГМ на 2-3 десятичных порядка ниже, по сравнению с таковыми для других композитов, например, для систем на основе крахмала и производных целлюлозы, что объясняется влиянием гидрофобного белка зеина, прочно связанного с полисахаридным матриксом глюкоманнана. Плёнки, с большим содержанием ГМ, в течение 6 часов имеют самые высокие значения влагопроницаемости (6.05 мг/см<sup>2</sup>·ч), тогда как плёнки с высоким содержанием зеина - самые низкие (3.47 мг/см<sup>2</sup>·ч) (рис. 8, кривые 1 и 5, соответственно).

Таким образом, проведенные исследования ВП композитов (с учётом также их механических свойств) показывают, что плёнки с содержанием гидрофобного зеина 60–63% (З/ГМ=1.5–1.75) наиболее оптимальны для получения биоразлагаемых упаковочных материалов с удовлетворительными влагоудерживающими и влагозащитными свойствами. Дальнейшее возрастание содержания зеина до 65% приводит к уменьшению гидрофобности композита, однако при этом пленки становятся хрупкими и их использование нецелесообразно в качестве упаковочного материала.

Набухание является необходимой стадией во многих процессах модификации полимеров, однако во многих случаях оно нежелательно, поскольку приводит к изменению размеров и формы изде-

лий из них. Упаковочные материалы при набухании в воде не только изменяют размеры, но и теряют первоначальную механическую прочность. Кинетика набухания композитных плёнок с разным соотношением З/ГМ изучена в разделе 3.3.4.

Способность композитов к набуханию была оценена нами по степени набухания ( $W$ ), определяемой количеством поглощенной веществе паров воды, отнесенным к единице веса композита. Как видно из рис. 9 зависимости  $W=f(t)$  биокompозитов представляют собой типичные кинетические кривые, характерные для ограниченно набухающих полимеров. При этом у разных композитов равновесная степень набухания ( $W_{\max}$ ) устанавливается через разные промежутки времени; наибольшей набухаемостью обладают композиты З/ГМ=1.0 и с повышением относительной доли гидрофобного компонента - зеина набухаемость пленок уменьшается и она достигает равновесного значения за более короткие времена.

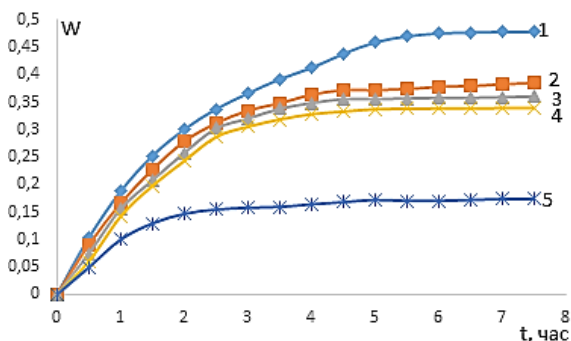


Рис. 9. Временная зависимость степени набухания композитов разного соотношения З/ГМ: 1- 1.00; 2- 1.25; 3- 1.50; 4- 1.75; 5- 2.00.

Очевидно, что высокая степень набухания и водоудерживающая способность композитных пленок с низким содержанием З/ГМ может быть обусловлена особенностями структуры ГМ, которая представляет собой неионный полисахаридный гидрофильный коллоид, состоящий в основном из гидроксильных и ацетильных групп. Осмотическому проникновению молекул воды в композиты указанного состава и их набуханию благоприятствует сродство молекул воды и глюкоманнана, а также сегментальное движение гидрофильных цепей ГМ, способных к быстрым конформационным изменениям.



В пленках, полученных путем молекулярного взаимодействия зеина и глюкоманнана, жесткая сетка межмолекулярных контактов гидрофобного полимера - зеина ограничивает подвижность биополимерных цепей, и как видно из рис. 9, степень набухания композитов с соотношением З/ГМ>1.5 становится существенно ниже по сравнению с композитами, содержащими большее количество ГМ.

Исследования показали, что процесс набухания, которая лимитируется скоростью диффузии паров воды в фазу композитов описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dW}{dt} = k(W_{\max} - W),$$

где  $k$ - константа скорости набухания, характеризующая способность вещества к набуханию,  $W$  - степень набухания в момент времени  $t$ .

Интегрируя уравнение получим:

$$\ln \frac{W_{\max}}{W_{\max} - W} = kt$$

На рис. 10 и 11 приведены соответственно зависимости степени набухания от времени, кинетика изменения скорости набухания, а также значения константы скорости набухания для каждого состава композита (рис. 12).

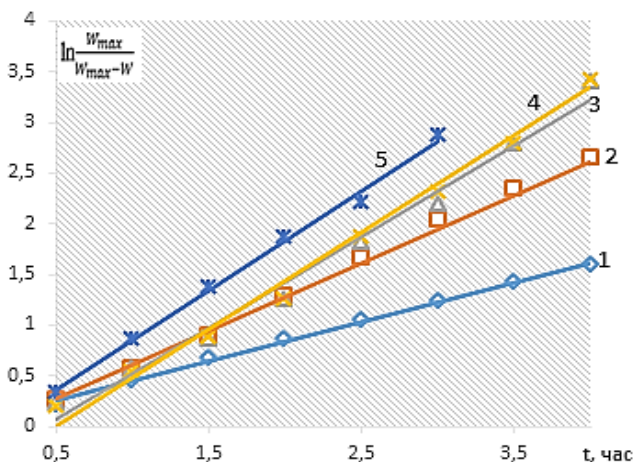


Рис. 10. Зависимости отношений степени набухания от времени в полулогарифмических координатах пленок З/ГМ: 1- 1.0, 2- 1.25, 3- 1.5, 4- 1.75, 5- 2.0.

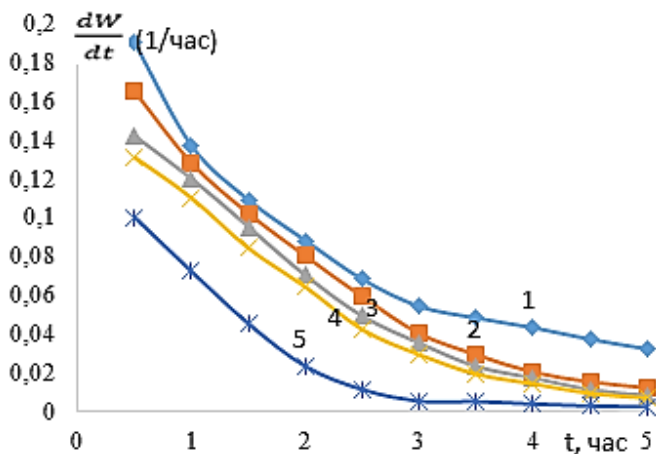


Рис. 11. Зависимости скорости набухания от времени для пленок З/ГМ: 1- 1.0, 2- 1.25, 3- 1.5, 4- 1.75, 5- 2.0.

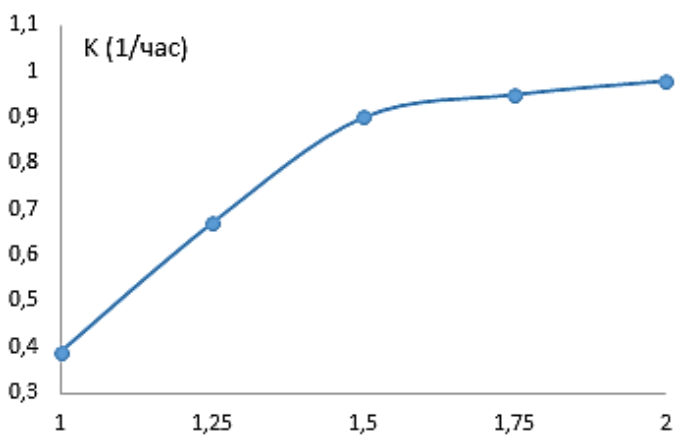


Рис. 12. Зависимость константы скорости набухания от состава композита З/ГМ.

Для получения максимальных значений степени набухания и оценки скорости набухания были проведены аппроксимации кривых набухания с помощью линейной функции линии тренда по программе Excel-2016. Полученные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2. Величины максимального значения степени набухания ( $W_{\text{макс}}$ ) и аппроксимационные уравнения линии тренда композитов.

Соотношение З/ГМ	$W_{\text{макс}}$	Уравнение аппроксимации	$R^2$
1.00	0.478	$y = 0.387t + 0.067$	0.99
1.25	0.380	$y = 0.670t - 0.062$	0.99
1.50	0.360	$y = 0.901t - 0.389$	0.98
1.75	0.339	$y = 0.957t - 0.476$	0.99
2.00	0.173	$y = 0.988t - 0.142$	0.99

Как видно из представленных уравнений линий тренда все кривые достоверно описываются линейными уравнениями с коэффициентами аппроксимации ( $R^2$ ) равными  $\sim 0.99$ . Из анализа кинетических кривых набухания получены величины максимальной степени набухания (значения степени набухания плёнок в области перегиба кривых).

В приведенных в табл. 2 уравнениях аппроксимации  $y$  представляет собой отношение  $\ln \frac{W_{\text{макс}}}{W_{\text{макс}} - W}$ .

Таким образом, проведенные исследования позволяют оценить характер изменения степени набухаемости полученных гидрогелевых пленок на основе зеина и глюкоманнана, определить оптимальное соотношение биополимеров для получения плёнок с контролируемой набухаемостью.

Растворимость является ключевым фактором, определяющим использование биополимеров в качестве упаковочного материала. Поэтому **раздел 3.3.5** посвящен исследованию растворимости пленок композитов в воде в зависимости от их состава. Кинетические кривые растворимости пленок с разным соотношением зеин/ГМ представлены на рис. 13.

Как видно, растворение композитов всех составов осуществляется в два этапа. Вначале, при контакте с водой в течение 1.5 часа, плёнки подвергаются растворению от 28.9 до 45.42% для З/ГМ соотношений 2.0 и 1.0, соответственно. Во втором этапе скорость растворения существенно снижается; причем с ростом соотношения З/ГМ от 1.0 до 2.0 скорость растворения заметно снижается (сравните наклоны кривых 1-5 на рис. 13).

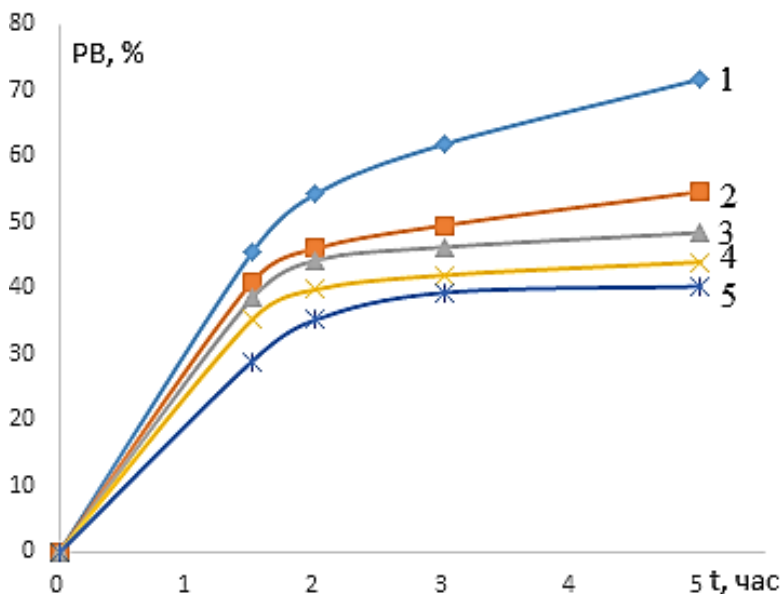


Рис. 13. Зависимость растворимости пленок с разным соотношением зеин/ГМ от времени: 1- 1.0, 2- 1.25, 3- 1.5, 4- 1.75, 5- 2.0.

На рис. 14 представлены максимальные значения растворимости в зависимости от состава пленок на возрастающем, линейном участке диаграммы растворимости ( $t \sim 1.5$  час) (кривая 1) и на втором участке ( $t \sim 5$  час.) диаграммы (кривая 2), когда величины растворимости достигают области плато. Из рисунка видно, что за первые часы взаимодействия с водой растворимость плёнок уменьшается практически линейно с возрастанием относительной доли гидрофобного зеина в биополимерном композите. Практически такое же монотонное снижение растворимости, возможно, с чуть более высокой скоростью, с увеличением относительной доли зеина в композите наблюдается для плёнок, взаимодействующих более длительное время с водой в области концентраций З/ГМ=1.5-2.0. Однако, как видно из приведенных данных рисунка, существенное уменьшение растворимости плёнок (более чем на 15%) наблюдается для композитов З/ГМ=1.25. Следовательно, влагозащитные свойства зеина лучше проявляются при возрастании времени контакта с водой.

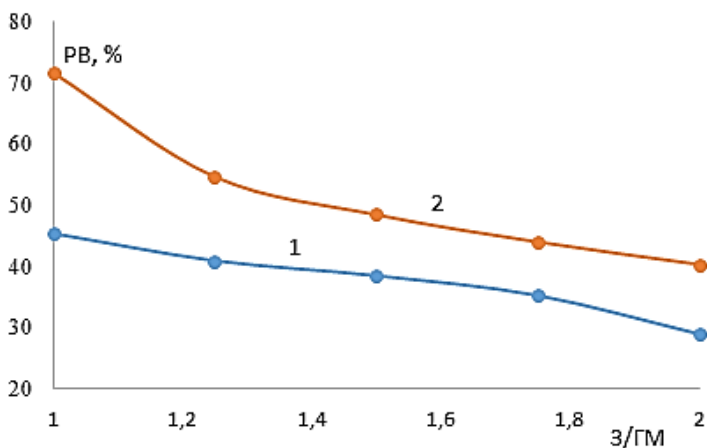


Рис. 14. Зависимость растворимости плёнок от соотношения З/ГМ для 1.5 (1) и 5 часов (2) контакта с водой.

Таким образом, из совокупности приведенных результатов следует, что комозитные плёнки с содержанием гидрофобного зеина 60–63% (зеин/ГМ = 1.5–1.75) могут быть рекомендованы как оптимальный состав гидрофильно-гидрофобного композита для получения биоразлагаемых упаковочных материалов с удовлетворительными эксплуатационными свойствами.

## ВЫВОДЫ

1. Получены биополимерные композиты на основе глюкоманнана из корнеплодов *E. hissaricus* с белком зеина и охарактеризованы их физико-химические и механические свойства.

2. Установлена структура глюкоманнана, полученного из растений *E. hissaricus* с использованием 1D- и 2D- ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии. Определена молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и гидродинамические свойства глюкоманнана.

3. Установлен механизм взаимодействия глюкоманнана и зеина. Показано, что хорошая совместимость композитов обеспечивается через взаимодействие водородных и гидрофобных связей компонентов.

4. Разработан способ приготовления биоразлагаемых плёнок, предложен состав композита (З/ГМ=1.5–1.75) в качестве оптимального варианта применения биоразлагаемого композита в сельскохозяйственной области.

5. Изучены особенности кривых деформации в зависимости от состава пленок, установлены предельные деформационно-прочностные характеристики и модули упругости композитов. Показано, что возрастание содержания зеина в композитах сопровождается изменением характера зависимостей  $\sigma(\epsilon)$ , увеличением прочности, модуля упругости и ухудшением деформационных свойств пленок.

6. Изучена кинетика изменения степени набухаемости и влагопроницаемости гидрогелевых пленок З/ГМ, определено оптимальное соотношение биополимеров для получения композитов с контролируемой набухаемостью и влагопроницаемостью. Показано, что высокие степени набухания и водопроницаемости композитов ( $З/ГМ=1.0-1.25$ ) обусловлены сегментальным движением гидратированных молекул ГМ, способных к быстрым конформационным изменениям. Напротив, слабая набухаемость и влагопроницаемость пленок ( $З/ГМ \geq 1.5$ ) связана с присутствием гидрофобного зеина, с его жесткой сеткой межмолекулярных контактов, ограничивающих подвижность цепей.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Ismoilov I.B.** Characterization of two types of polysaccharides from *Eremurus hissaricus* roots growing in Tajikistan / Z.K. Muhidinov, J.T. Bobokalonov, **I.B. Ismoilov**, G.D. Strahan, H.K. Chau, T.A. Hotchkiss, L.S. Liu// Food Hydrocolloids. -2020. -Vol.105. 105768 <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105768>. IF: 7.05.

2. **Исмаилов И.Б.** Формирование биоразлагаемых композитов на основе зеина и глюкоманнана / **И.Б. Исмаилов**, Т.С. Маликов, А.С. Насриддинов, А.С. Джонмуродов, З.К. Мухидинов// Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2019. -Т. 62, № 3-4. -С. 207-214.

3. **Исмаилов И.Б.** Физико-механические свойства биоразлагаемых композитов на основе зеина и глюкоманнана / **И.Б. Исмаилов**, Х.М. Абдуллаев, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов // Полимерные материалы и технологии. -2020. -Т. 6. -№ 1. -С. 25-32. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-25-32>.

4. **Исмаилов И.Б.** Изучение полифенольных соединений корнеклубней Эремуруса Гиссарского (*E. Hissaricus*) методом капиллярного зонного электрофореза / Д.Т. Бобокалонов, С.Р. Усманова, **И.Б. Исмаилов**, З.У. Шерова, З.К. Мухидинов//Актуальная биотехнология. -2018., №3 (26). - С.275-279.

5. **Исмоилов И.Б.** Некоторые физико-механические и химические свойства биоразлагаемых композитных плёнок на основе зеина и глюкоманнана / **И.Б. Исмоилов**, Х.М. Абдуллаев, А.С. Джонмуродов, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов// Политехнический вестник.Серия Интеллект. Иновация. Инвестиция. -2021.- №2. -С.13-17.

6. **Ismoilov I.B.** Characterization of a polysaccharide from *Eremurus hissaricus* roots growing in Tajikistan/ Z.K. Muhidinov, J.T. Bobokalonov, **I.B. Ismoilov**, L.S. Liu, G. Strahan, A.T. Hotchkiss // 7<sup>th</sup> World Congress on Biopolymers and Polymer Chemistry, Osaka , Japan, June 03-June 08, 2018. -P. 20.

7. **Исмоилов И.Б.** Молекулярная масса и MMP полисахаридов из корнеклубней эремуруса гиссарского (*E.hissaricus*) / А.С. Джонмуродов, Ш.Е. Холов, **И.Б. Исмоилов**, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов, Л.Ш. Лиу// Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», Душанбе.- 23 мая 2018. - С.221-225.

8. **Исмаилов И.Б.** Инновационные процессы получения биополимеров из сельскохозяйственных отходов и их применение / **И.Б. Исмаилов**, А.И. Ашуров, З.У. Шерова, Т.С. Маликов, С.Р. Усманова, З.К. Мухидинов// Респ. конференция «Роль химии в развитие экономики Узбекистана», Самарканд, 24-25 мая 2018. -Ч. 2. -С. 4-5.

9. **Ismoilov I.B.** Structural characterization of a galactoglucomannan from the *Eremurus Hisaricus* roots grown in Tajikistan / **I.B. Ismoilov**, G. Strahan, J.T. Bobokalonov, H.K. Chau, A.T. Hotchkiss, Z.K. Muhidinov, LS Liu // Eastern Analytical Symposium, Princeton, USA, NJ, 11/12/18-11/15/18.-P.45.

10. **Исмоилов И.Б.** Биоразлагаемые плёнки на основе зеина и глюкоманнана / **И.Б. Исмоилов**, Т.С. Маликов, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», Душанбе. - 24 октября 2019.- С.108-110.

11. **Исмоилов И.Б.** Механические свойства биоразлагаемых композитов на основе зеина и глюкоманнана / **И.Б. Исмоилов**, Х.М. Абдуллаев, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов // «Global science and innovations 2019: Central Asia», Нур-Султан, Казахстан, 25-28 сентября 2019.- № 2(3). -С.35-39.

12. **Исмоилов И.Б.** Изучение взаимодействия зеина и глюкоманнана с помощью ИК-Фурье спектроскопии / **И.Б. Исмоилов**, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов// Респуб. науч.-теоретич. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в РТ», Душанбе: ТНУ, 12-14 сентября 2020. -С.162-165.

13. **Ismoilov I.B.** Molar mass and molar mass distribution of glucomanнан from Eremurus Hissaricus roots growing in Tajikistan / **I.B. Ismoilov**, A.S. Nasriddinov, Z.K. Muhidinov, H.K. Chau, A.T. Hotchkiss // VII International conference «Modern problems of physics». Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, October 9-10-2020. -P. 21-24.

14. **Исмоилов И.Б.** Полимерные активные упаковки для хранения фруктов и овощей / **И.Б. Исмоилов**, А.С. Насриддинов, З.К. Мухидинов // Междун. науч.-практич. конф. «Инновационные пути решения актуальных проблем развития пищевой и нефтегазохимической промышленности». Бухарский инженерно-технологический институт, 12-14 ноября 2020. -С.121-124.

15. **Исмоилов И.Б.** Физико-химические характеристики полимерных активных упаковок для хранения фруктов и овощей на основе зеина и глюкоманнана / **И.Б. Исмоилов**// II номер книжной коллекции молодых ученых стран Содружества Независимых Государств «Лучший молодой ученый - 2020», Казахстан, Нур-Султан.