

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Х. Э. Юнусов^{а, *}, М. М. Мирхолисов^а, Н. Ш. Ашуров^а,
А. А. Сарымсаков^а, С. Ш. Рашидова^а

^аИнститут химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
100128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 7, Узбекистан

*e-mail: haydar-yunusov@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

Определены условия синтеза полимерметаллокомплексов, вмещающих в себя наночастицы оксида цинка различных размеров и форм, из растворов очищенной натрий-карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.97, степенью полимеризации 850 и кристаллогидрата нитрата цинка химическими методами при температуре 80°C. Физико-химические свойства образцов натрий-карбоксиметилцеллюлозы, имеющих в своем составе стабилизированные наночастицы оксида цинка различных размеров и форм, изучены с помощью ИК-фурье-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что с увеличением первоначальной концентрации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы при последующем химическом восстановлении образуются наночастицы оксида цинка разных размеров и форм. Растворы натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащие наночастицы оксида цинка, могут найти широкое применение в медицинской практике в качестве биоматериалов с антибактериальными свойствами.

DOI: 10.31857/S2308113924010064, EDN: NOJWRW

ВВЕДЕНИЕ

Создание нового поколения оригинальных наноструктурированных полимерных препаратов и медицинских изделий с антибактериальными свойствами является актуальной задачей современной химии полимеров [1–3].

Перспективность применения нано- и микрочастиц оксида цинка представляет большой интерес при разработке простых и эффективных методов их получения, а также для создания биоматериалов с заданными антибактериальными свойствами [4]. Нанокпозиционные материалы на основе ZnO широко применяют в медицине, фармацевтике и парфюмерии в качестве антибактериальных и функциональных биоматериалов [5]. На сегодняшний день известно много методов получения наночастиц ZnO, которые разделяют на твердофазные, газофазные и жидкофазные [6, 7]. Преимущества жидкофазных методов, по сравнению с остальными, заключаются в относительной простоте их технической реализации, контроле размера и морфологии получаемых нанокпозиционных биоматериалов в

зависимости от типа и концентрации реагентов, условий процесса синтеза, экологичности и экономичности [8]. Уникальные свойства и универсальность оксида цинка позволяют использовать большое число методов синтеза его наноструктур. Наноразмерный ZnO можно синтезировать различными методами, контролируя параметры синтеза: золь-гель, осаждения, микроэмульсионный, гидротермальный и другие [9–14]. Антибактериальные свойства полученных наночастиц могут варьироваться в зависимости от их формы и размера, что позволяет использовать определенные методы синтеза для конкретной области применения. На форму и размер оказывают влияние химические и физические параметры синтеза, тип растворителя, прекурсоры, pH и температура. Для получения частиц с заданными свойствами, как правило, применяют химические методы, поскольку они дают возможность лучше контролировать размер и морфологию частиц [15], несмотря на то что требуется сложное оборудование и дорогостоящие реактивы.

Наноразмерный ZnO имеет различную морфологию и демонстрирует значительную антибак-

териальную активность в отношении широкого спектра видов грамположительных и грамотрицательных бактерий, изученную многими исследователями [16]. Оксида цинка в настоящее время изучают как антибактериальный агент в микро-, и наномасштабе. ZnO проявляет значительную антимикробную активность, когда размер частиц уменьшается до нанометрового диапазона. Наноразмерный ZnO может взаимодействовать с бактериальными поверхностями или с бактериальным ядром, когда он попадает внутрь клетки и впоследствии проявляет отчетливую бактерицидную активность [17].

Целлюлоза и ее производные широко применяют в фармацевтической промышленности в качестве систем доставки лекарств [18]. В молекулярной структуре натрий-карбоксиметилцеллюлозы реакционноспособные гидроксильные и карбоксиметильные группы оказывают существенное влияние на формирование, стабилизацию и рост наночастиц ZnO [19].

Натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) в отличие от целлюлозы представляет собой ее водорастворимую производную, и как анионный полимер используется в таких отраслях промышленности, как производство фармацевтических препаратов, текстиля, моющих средств, косметики, краски и продуктов питания, а также бурение нефтяных скважин из-за низкой стоимости и высокой стабильности [20]. Натрий-карбоксиметилцеллюлоза отличается высокой вязкостью, биоразлагаемостью и биосовместимостью, благодаря чему привлекает большое внимание исследователей. Применение ее в форме гидрогелей, пленок и порошков важно в таких областях, как тканевая инженерия, доставка лекарств, при создании перевязочных материалов для лечения ран и ожогов [21].

В последнее время особый интерес вызывают полимерные нанокомпозиты на основе Na-КМЦ и наночастиц ZnO, обладающие антибактериальными свойствами [22, 23].

Целью данной работы является исследование возможности формирования стабилизированных наночастиц ZnO в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы, изучение их структуры и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы применяли промышленные образцы Na-КМЦ производства “Promxim Imprex” (Узбекистан) со степенью замещения 0.75–0.95 и степенью полимеризации 400–900, получаемые из хлопковой целлюлозы

после очистки от сопутствующих неорганических и органических примесей [24].

Реактивами служили спирт этиловый (96.0%, кат. № 1.59010), гидроксид натрия (98.0%, кат. № 1310-73-2), кристаллогидрат азотнокислого цинка 6-водный (98.0%, кат. № 10196-18-6), медь сернокислая (II) 5-водная (99.9%, кат. № 7758-99-8), стандарт-титр натрий серновато-кислый 5-водный 0.1 н (99.9%, кат. № 10102-17-7), калий йодид (99.0%, кат. № 221945), стандарт-титр уксусная кислота 0.1 н (99.9%, кат. № 10102-17-7), крахмал (кат. № 9005-25-8), фенолфталеин (кат. № 77-09-8), азотнокислое серебро (99.0%, кат. № 7761-88-8) – все фирмы “Sigma Aldrich”.

Для эксперимента готовили 2%-ные водные растворы очищенных образцов Na-КМЦ с различными степенями замещения и полимеризации. Удаление гелевой фракции из растворов Na-КМЦ осуществляли посредством их центрифугирования на лабораторной центрифуге “Cenlee 20K” (Китай) при скорости 8000 об./мин в течение 20 мин.

Для формирования наночастиц оксида цинка выбрали очищенные образцы Na-КМЦ со степенью полимеризации 850 и степенью замещения 0.97; в качестве дополнительных реагентов для синтеза использовали дистиллированную воду (H_2O , pH 6.8), гидроксид натрия, кристаллогидрат азотнокислого цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Растворы очищенных образцов Na-КМЦ выступали в качестве полимерной матрицы при получении наночастиц оксида цинка.

Синтез наночастиц оксида цинка осуществляли с применением 2%-ного водного раствора очищенной Na-КМЦ со степенью замещения 0.97, степенью полимеризации 850 и расчетное количество водных растворов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрацией 0.01–0.10 моль/л.

На первом этапе исследования готовили 2%-ный водный раствор очищенной Na-КМЦ, который разделяли на растворенную и гелевую фракции посредством центрифугирования в течение 20 мин со скоростью 8000 об./мин.

К растворенной фракции очищенной Na-КМЦ при pH 7.25 по каплям добавляли различные объемы (3–10 мл) водного раствора соли $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией 0.1 моль/л при pH 4.31, температуре 25°C и механическом перемешивании со скоростью 800 об./мин в течение 25 мин до образования гидрогеля.

К полученному гидрогелю $Zn^{2+}КМЦ^-$ применяли различные объемы (0.1–0.5 мл) водных растворов NaOH с концентрацией 0.1 моль/л при pH 12.92 до достижения показателя среды раствора pH 8 и в течение 30 мин механически

перемешивали при температуре 25°C со скоростью 800 об./мин.

Синтез оксида цинка проводили при температуре 80°C на магнитной мешалке со скоростью 800 об./мин.

Полученные в матрице Na-КМЦ наночастицы оксида цинка для обеспечения однородности и полидисперсности подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 20 мин на диспергаторе “UW-2200” (Германия).

Для сравнения готовили растворы Na-КМЦ и гидрогели очищенной Na-КМЦ, содержащие ионы цинка. Из растворов Na-КМЦ и гидрогелей Zn^{2+} -КМЦ, ZnO/КМЦ получали пленки и проводили физико-химические исследования.

Чтобы определить водородный показатель полученных растворов, использовали индикаторный детектор водорода “Digitalp H210 BenchtopH/MvMeter” (Китай).

Выявление взаимодействия ионов цинка с функциональными группами Na-КМЦ осуществляли методом ИК-фурье-спектроскопии на спектрометре “Inventio-S” (“Bruker”, Германия). Морфологию поверхностных слоев нанометаллополимеров в пленках, отлитых из растворов Na-КМЦ, Zn^{2+} -КМЦ и ZnO-КМЦ, изучали с помощью атомно-силового микроскопа “Agilent 5500” (“Agilent”, США). Измерения проводили в контактно-режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых контиллеров NSG 01. Средний размер наночастиц ZnO и коэффициент вариации определяли путем обработки соответствующих микрофотографий поверхности пленок по программе “MathCad”. Толщину наночастиц ZnO устанавливали из профиля сечения микрофотографий пленок, полученных методом атомно-силовой микроскопии. Гistogramмы распределения наночастиц получали по их высоте в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения. Рентгенографические исследования образцов проводили по методике [2, 25] на рентгеновском дифрактометре “XRD Miniflex 600” (“Rigaku”, Япония) с монохроматизированным CuK_{α} -излучением, изолированным никелевым фильтром с длиной волны 1.5418 Å при 40 кВ и силе тока 15 мА. Образцы исследовали в виде пленок в интервале $2\theta = 2^{\circ} - 70^{\circ}$ [26]. Расчет степени кристалличности (СК) выполняли по оценке интенсивности максимума пика [27]:

$$СК = \frac{I_k}{I_k + KI_a} \times 100\%,$$

где I_k и I_a — интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния соответственно, K — поправочный коэффициент.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [28]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}.$$

Здесь L — эффективный размер кристаллита (Å); $\lambda = 1.5418$ Å — длина волны; 2θ — брэгговский угол (град); k — коэффициент, зависящий от формы кристаллита ($k = 0.9$); β — ширина полувысоты пика (град).

Для определения среднего размера наночастиц ZnO методом динамического светорассеяния на приборе “ZETASIZER Nano ZS” (Великобритания) готовили раствор путем разбавления водой гидрогеля Na-КМЦ, содержащего наночастицы ZnO. Путем математического анализа в программе “MathCad” находили коэффициент вариации соответствующих микрофотографий.

Степень замещения, степень полимеризации, растворимость Na-КМЦ устанавливали по методике [24, 29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения наночастиц ZnO широко известным способом считается химическое восстановление ионов цинка в полимерных матрицах, позволяющих управлять размером и формой наночастиц [5].

Растворимость и степень чистоты Na-КМЦ являются одними из важнейших физико-химических параметров, определяющих возможность их переработки в антибактериальные препараты и биоматериалы для медицинского применения.

Так, в настоящей работе был исследован состав растворимых и нерастворимых в воде фракций очищенных образцов Na-КМЦ с различными степенями замещения и полимеризации (табл. 1).

С увеличением степени замещения доля растворимой в воде фракции Na-КМЦ увеличивается, что можно объяснить уменьшением количества водородных связей между макромолекулами Na-КМЦ. Кроме того, содержание гелевой фракции Na-КМЦ зависит от молекулярной массы Na-КМЦ и ее степени замещения.

Дальнейшие исследования посвящены формированию и стабилизации наночастиц ZnO в растворах Na-КМЦ и изучению их физико-химических свойств. Для синтеза стабильных наночастиц ZnO в качестве реакционной среды был выбран раствор очищенного образца Na-КМЦ со степенью полимеризации 850 и степенью замещения 0.97.

Очищенная Na-КМЦ в водных растворах диссоциирует на катионы Na^+ и анионы $КМЦ^-$,

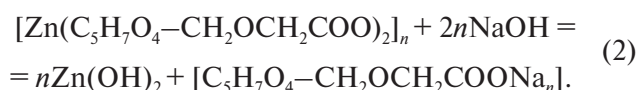
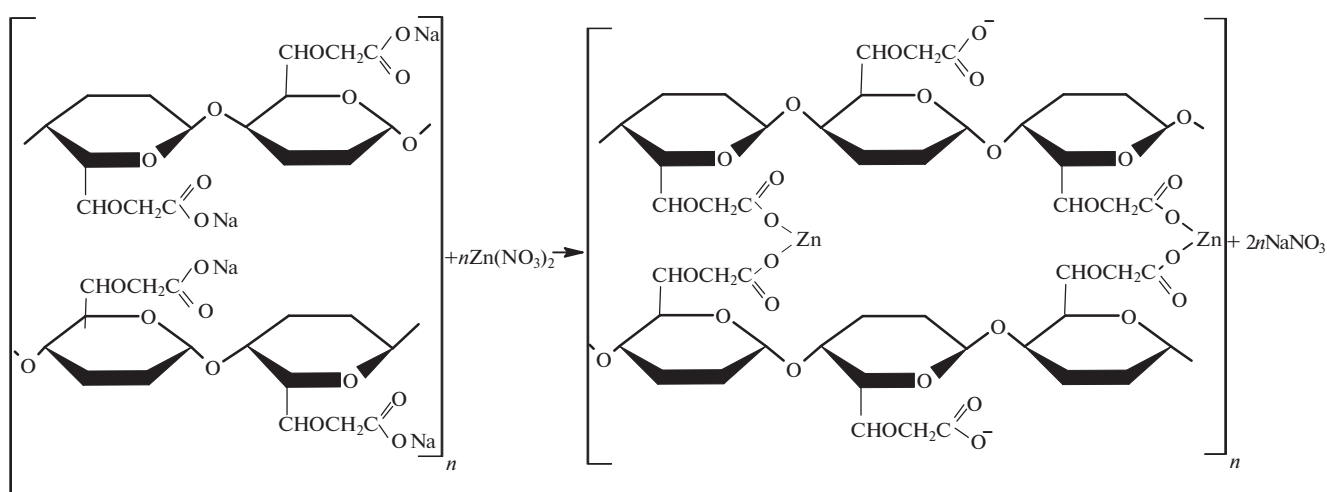
Таблица 1. Влияние степени замещения (СЗ) и степени полимеризации (СП) Na-КМЦ на количество и состав растворимых и нерастворимых в воде фракций

Образец, №	Показатели очищенных образцов Na-КМЦ		Показатели образцов Na-КМЦ после центрифугирования					
	СЗ	СП	растворимая фракция, %	СЗ	СП	гелевая фракция, %	СЗ	СП
1	0.75	400	92.8	0.79	410	7.2	0.21	460
2	0.86	600	96.3	0.88	620	3.7	0.12	740
3	0.95	900	98.5	0.97	850	1.5	0.03	1150

а азотнокислая соль цинка — на ионы Zn^{2+} и $2NO_3^-$. При смешивании этих растворов ионы Zn^{2+} связываются с карбоксиметильными анионами ($-CH_2COO^-$) соли Na-КМЦ.

Спаренные электроны на 4s-орбитали ионов цинка(II) возбуждаются и переходят в пустые

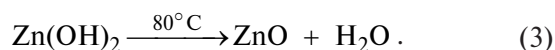
ячейки 4p-орбитали, а ионы цинка замещаются ионами натрия очищенной соли Na-КМЦ, образуя ионно-координационную связь с одинарными электронами на 2p-орбитали карбоксильной группы кислорода ($-COO^-$) [23]. Ниже представлена схема и показана реакция взаимодействия Na-КМЦ с солями $Zn(NO_3)_2$:



В водных растворах гидролиза Na-КМЦ среда всегда будет щелочной из-за наличия сильного основания NaOH и слабой кислоты H-КМЦ в растворе. При добавлении в раствор Na-КМЦ, где среда щелочная, раствора соли $Zn(NO_3)_2$ ионы цинка начинают взаимодействовать с OH-группами, образуя $Zn(OH)_2$.

В ходе реакции гидрооксид натрия, обладающий ярко выраженным основным свойством, быстро реагирует с ионами цинка, в результате чего раствор становится белым, что свидетельствует об образовании $Zn(OH)_2$ в растворах Na-КМЦ:

Известно [30], что термическая деструкция Na-КМЦ происходит в интервале температуры 168–350°C. При нагревании гидрогеля Na-КМЦ, содержащего $Zn(OH)_2$, до температуры 80°C гидроксид цинка в структуре Na-КМЦ разлагается на ZnO и воду:

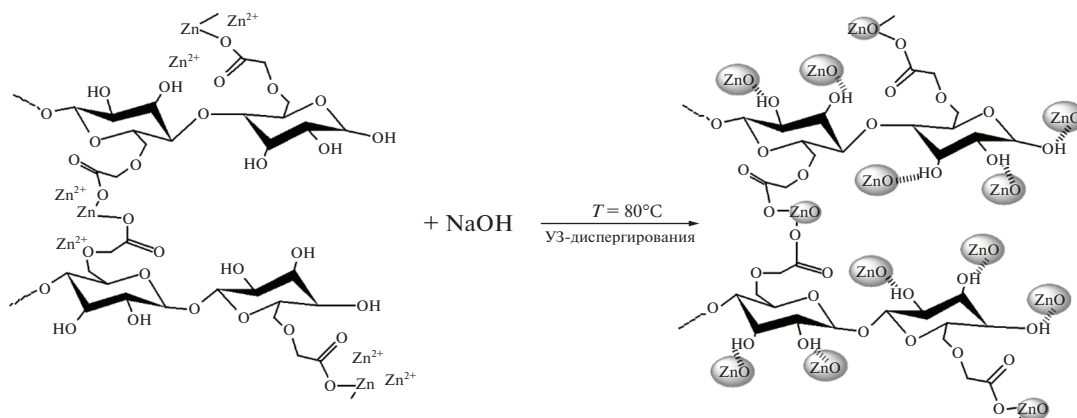


Карбоксиметильные группы и ионы Zn^{2+} в макромолекуле Na-КМЦ в результате реакции соединяются с формированием ионно-

координационных связей, и при нагревании до температуры 80°C образуются наночастицы ZnO.

Для контроля размера наночастиц ZnO, появляющихся в гидрогелях Na-KMЦ, и обеспечения их однородности систему Na-KMЦ-ZnO

обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе при 44 кГц в течение 20 мин. Предполагаемый механизм образования Na-KMЦ-ZnO из системы Na-KMЦ-Zn²⁺ УЗ-диспергированием показан ниже:



Видно, что наночастицы ZnO, формирующиеся в матрице Na-KMЦ при воздействии ультразвукового излучения на Na-KMЦ-Zn²⁺, стабилизируются за счет электростатического взаимодействия водородных связей [31].

При добавлении 10 мл 0.1 моль/л водного раствора Zn(NO₃)₂ к 100 мл 2%-ной очищенной Na-KMЦ при 25°C после 25 мин механического перемешивания водородный показатель достигал значения pH 6.37 (рис. 1а).

Затем при механическом перемешивании в течение 30 мин раствор Zn²⁺KMЦ⁻ был титрован с помощью 30 мл 0.1 моль/л раствора NaOH, при этом раствор окрашивался в белый цвет, а водородный показатель составлял pH 8. Увеличение pH раствора от 6.37 до 8.0, приводящее к выпадению белого осадка, свидетельствует об образовании в системе гидроксида цинка Zn(OH)₂ (рис. 1б). Гидрогель Na-KMЦ, содержащий

Zn(OH)₂, механически перемешивали в течение 2 ч при температуре 80°C, в результате чего был получен гидрогель Na-KMЦ со значением pH 7.45, включающий в себя наночастицы ZnO (рис. 1в).

С целью определения связи карбоксиметильных групп с ионами Zn²⁺ в макромолекуле Na-KMЦ были проведены ИК-фурье-спектроскопические исследования пленок, отлитых из раствора Na-KMЦ и гидрогелей Zn²⁺KMЦ⁻, ZnO-KMЦ.

Спектры полученных пленок были исследованы в диапазоне длины волн 400–4000 см⁻¹; состав наночастиц ZnO и структура молекул в пленке определялись по полосам поглощения в среднем диапазоне инфракрасного излучения (рис. 2).

На кривой 1 рис. 2 видно, что максимум полосы поглощения карбоксиметил-аниона в очищенных макромолекулах Na-KMЦ наблюдается

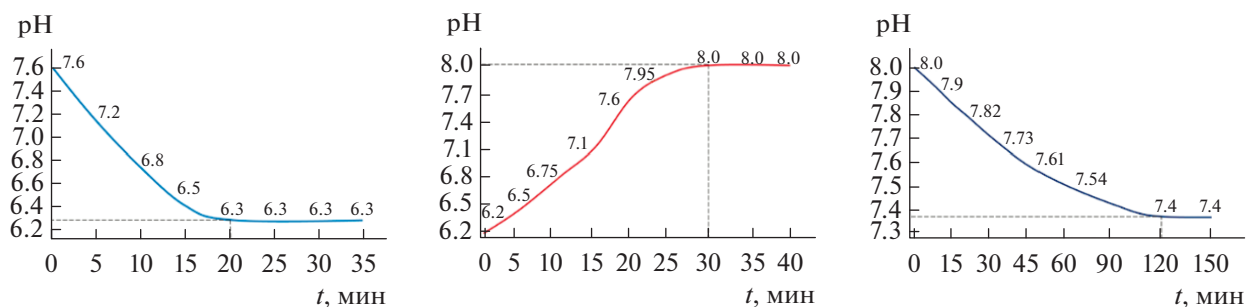


Рис. 1. Влияние времени синтеза на pH среды при образовании наночастиц ZnO в растворах Na-KMЦ: а – Zn₂-KMЦ, 25 мин, pH снижается до 6.37; б – Zn(OH)₂, 30 мин, pH доходит до 8.02; в – ZnO, 120 мин, pH снижается до 7.45. Пояснения в тексте.

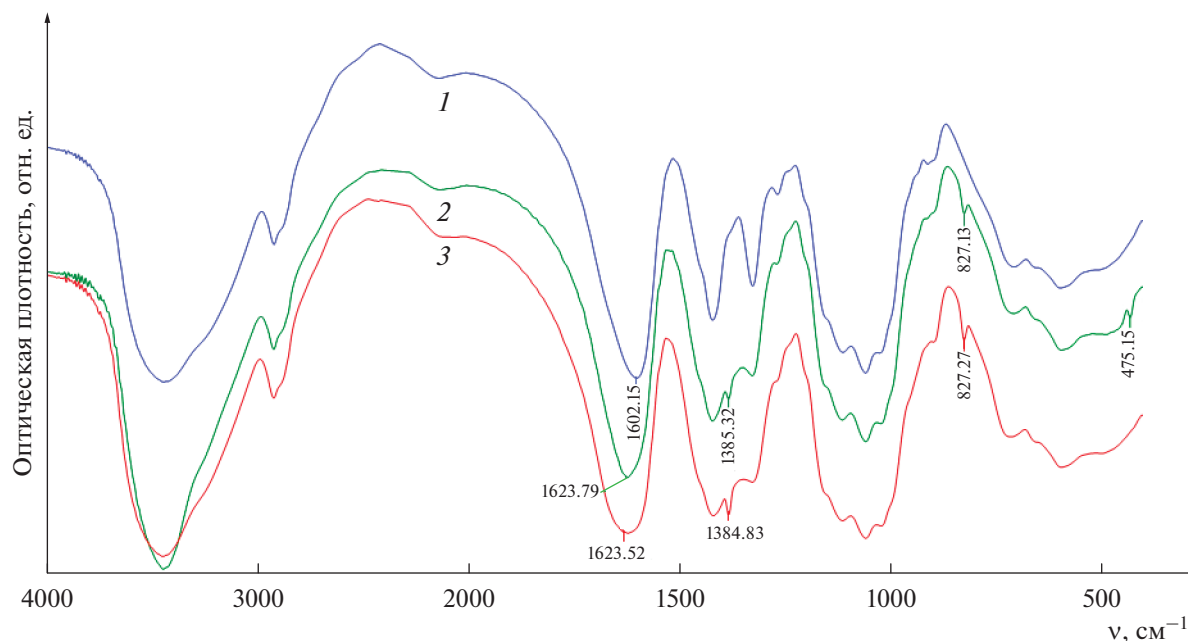


Рис. 2. ИК-фурье-спектры образцов, очищенных Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ с содержанием ионов цинка (2) и наночастиц ZnO (3).

в области 1602.70 см^{-1} . При замещении катионов Na^+ на катионы Zn^{2+} в макромолекуле КМЦ в ИК-спектрах прослеживается сдвиг полосы поглощения от 1602.70 до 1623.79 см^{-1} , указывая на более прочное связывание —COO^- с ионами Zn^{2+} .

Затем в спектре появляется новый пик с длиной волны 475.15 см^{-1} (рис. 2, кривые 2 и 3), что характерно для пленок ZnO-КМЦ и подтверждается литературными данными [32]. Длина волны в диапазоне $400\text{—}600\text{ см}^{-1}$ обуславливает наличие наночастиц ZnO. В ИК-спектре широкая полоса

поглощения в области 3445.20 см^{-1} относится к группам —OH , связанным внутри- и межмолекулярными водородными связями. Изменение профиля этой полосы указывает на изменение интенсивности водородных связей [33] между группами —OH и молекулами наночастиц ZnO (кривая 3).

Далее были проведены рентгеноструктурные исследования образцов пленок Na-КМЦ, $\text{Zn}^{2+}\text{КМЦ}^-$, Na-КМЦ, содержащих наночастицы ZnO. Полученные данные представлены на рис. 3.

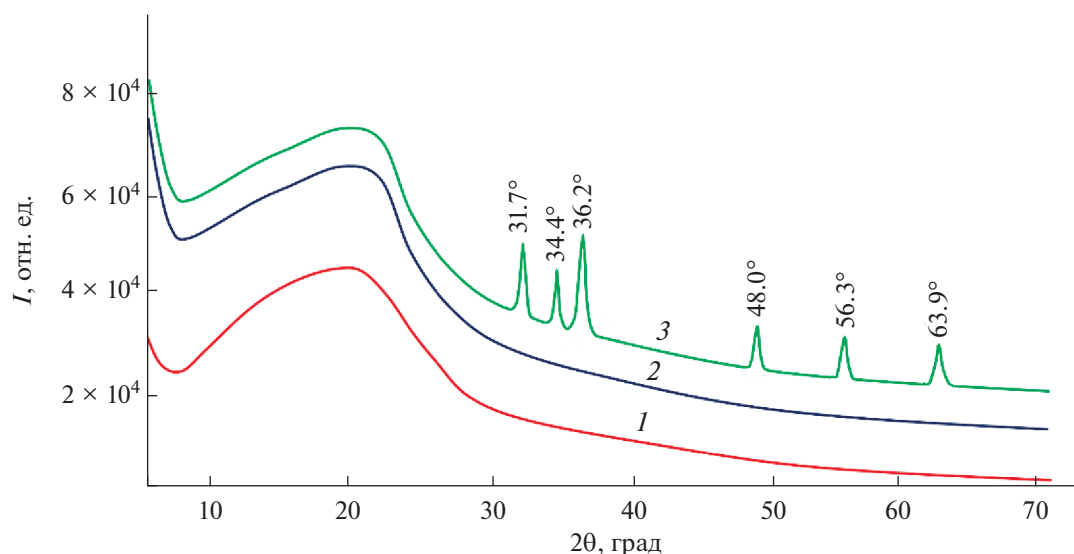


Рис. 3. Результаты рентгеноструктурного анализа пленок Na-КМЦ (1), а также $\text{Zn}^{2+}\text{КМЦ}^-$ (2) и ZnO-КМЦ (3) с мольным соотношением $\text{Na-КМЦ} : \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 100 : 6$.

Образцы были выбраны из числа пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированные наночастицы ZnO размером 25–150 нм, синтезированные при мольном соотношении Na-КМЦ : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 0.08 : (5 \times 10^{-4})$ и концентрации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.00324%. Размеры наночастиц определены методом динамического светорассеяния.

Рентгенографические исследования показали, что Na-КМЦ имеет аморфную структуру и на дифрактограмме рис. 3, кривая 1 дает аморфное гало при $2\theta = 21.6^\circ$. В этом случае Na-КМЦ, содержащая ионы цинка, имеет аморфное гало с более высокой интенсивностью в той же области (рис. 3, кривая 2). На дифрактограмме рис. 3, кривая 3 видно, что в пленках ZnO-КМЦ наблюдаются кристаллические рефлексы при значениях угла $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 48.0^\circ, 56.3^\circ, 63.9^\circ$, относящиеся к межплоскостным расстояниям (100), (002), (101), (102), (110) и (103), соответствующим кристаллу оксида цинка с гексагональной сингонией [34].

Методом АСМ были проведены исследования морфологии пленок Na-КМЦ, содержащих разное количество наночастиц ZnO, и определены формы и размеры наночастиц. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Видно, что при добавлении в растворы очищенной Na-КМЦ расчетного количества 0.00162% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ после отливки пленок последующим химическим восстановлением формируются стабилизированные [35] сферические наночастицы ZnO размером 20–40 нм (рис. 4б). При этом исходная пленка Na-КМЦ остается прозрачной (рис. 4а). С увеличением концентрации раствора нитрата цинка до 0.00324% в пленке Na-КМЦ образуются более крупные сферические наночастицы ZnO размером 25–150 нм и незначительно игольчатой формы (рис. 4в).

При увеличении концентрации раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ до 0.00648% в пленке Na-КМЦ формируются наночастицы ZnO сферической и удлиненной формы – толщина их составляет 20–45 нм, а диаметр равен 20–200 нм (рис. 4г). При этом максимально количество наночастиц имеет размеры, укладывающиеся в интервале 25–100 нм.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ до 0.0081% в пленке Na-КМЦ формируются наночастицы ZnO сферической формы, которые преобразуются в бесформенные наночастицы – толщина их составляет 20–45 нм, а диаметр равен 60–400 нм (рис. 4д). При этом максимально количество наночастиц ZnO имеет размеры, укладывающиеся в интервале 20–200 нм.

Экспериментально установлено, что при низких значениях концентрации ионов цинка в полимерной матрице, распределение наночастиц ZnO по размерам имеет бимодальный характер, а при увеличении концентрации ионов цинка распределение частиц по размерам становится полимодальным. Данный факт возможно объяснить тем, что при увеличении концентрации ионов цинка в составе Na-КМЦ одновременно восстановлению подвергаются ионы цинка как связанные с карбоксиметилатанионом Na-КМЦ, так и не связанные с КМЦ катионы цинка. Эти процессы протекают с различной скоростью, что, видимо, способствует повышению полидисперсности формирующихся наночастиц.

Увеличение размера частиц, их агрегация и отклонение формы от сферических свидетельствуют о том, что создаваемая макромолекулами оболочка с уменьшением концентрации комплексов $\text{Zn}^{2+}\text{КМЦ}^-$, являющихся центрами химического восстановления и последующего роста наночастиц, становится менее плотной, что не исключает рост, коагуляцию и, возможно, коалесценцию

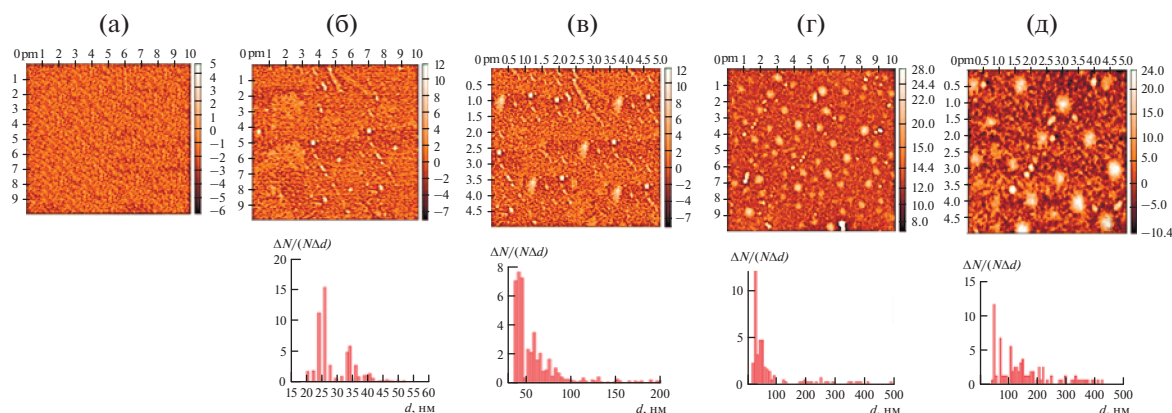


Рис. 4. АСМ-снимки исходной пленки Na-КМЦ (а), а также пленок Na-КМЦ с содержанием $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 0.00162$ (б), 0.00324 (в), 0.00648 (г), 0.0081% (д) и их гистограммы распределения наночастиц ZnO по размерам на пленках.

частиц. Детальный механизм возникновения в этих условиях игольчатых частиц остается пока неясным.

Таким образом, размер и форма наночастиц ZnO, образующихся при химическом восстановлении катионов цинка в растворах $\text{Zn}^{2+}\text{КМЦ}^-$, зависят от концентрации водных растворов Na-КМЦ, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и pH реакционной среды.

На основе полученных результатов исследований можно предположить, что однородность формирующихся наночастиц по размерам достигается благодаря тому, что макромолекулы Na-КМЦ, обволакивая наночастицы ZnO, создают вокруг них заряженную оболочку, препятствующую их агрегации. Повышение локальной концентрации КМЦ вблизи наночастиц ZnO, с одной стороны, обеспечивает электростатическую и стерическую стабилизацию, а с другой — создает условия, в которых нельзя полностью исключить взаимодействие радикалов, образующихся при химическом восстановлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что полимерметаллокомплексы карбоксиметилцеллюлозы с оксидом цинка, синтезированные при взаимодействии растворов очищенных Na-КМЦ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, образуют ионные координационные связи, которые подтверждены методом ИК-фурье-спектроскопии. Определены условия синтеза наночастиц ZnO из солей $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ химическими методами в растворах Na-КМЦ. Также выявлено, что возможность синтеза наночастиц оксида цинка различных размеров и форм в структуре очищенных растворов Na-КМЦ зависит от первоначальных условий реакции и соотношения компонентов.

Таким образом, растворы Na-КМЦ, содержащие наночастицы ZnO, могут найти широкое применение в медицинской практике в качестве препаратов и биоматериалов с биodeградируемыми и антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Узбекистан в рамках фундаментальной программы научно-исследовательских работ Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан на 2020–2024 гг. по теме “Фундаментальные аспекты создания наноструктурных полимерных форм лекарственных средств и изделий медицинского назначения — будущее наночастиц в организме”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goldberg M., Langer R., Jia X. // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2007. V. 18. № 3. P. 241.
- Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Turakulov F.M. // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 1. P. 68.
- Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 3. P. 283.
- Mahamuni P.P., Patil P.M., Dhanavade M.J., Badiger M.V., Shadija P.G., Lokhande A.C., Bohara R.A. // Biochem. Biophys. Rep. 2019. V. 17. P. 71.
- Chavali M.S., Nikolova M.P. // SN Appl. Sci. 2019. № 1. P. 607.
- Hashem M., Sharaf S., Abdel-Hady M.M., Hebeish A. // J. Carbohydr. Polym. 2013. V. 95. P. 1.
- Kolodziejczak R.A., Jesionowski T. // Rev. Mater. A. 2014. V. 7. № 4. P. 2833.
- Carp O., Tirsoaga A., Jurca B., Ene R., Somacescu S., Ianculescu A. // J. Carbohydr. Polym. 2015. V. 115. P. 285.
- Lupan O., Chai G., Chow L. // Microelectron Eng. 2008. V. 85. № 11. P. 2220.
- Nikolaeva N.S. // Shurn. Sibir. Fed. Univ. Ser. Khim. 2010. V. 3. № 2. P. 153.
- Karthik S., Siva P., Balu K.S., Suriyaprabha R., Rajendran V., Maaza M. // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. P. 3184.
- Khan M.F., Hameedullah M., Ansari A.H., Ahmad E. // Int. J. Nanomed. 2014. № 9. P. 853.
- Khorsand Z.A., Abd H.M.W.H., Mahmoudian M.R., Darroudi M., Yousefi R. // Adv. Powder Technol. 2013. V. 24. P. 618.
- Darroudi M., Sabouri Z., Kazemi O.R., Khorsand Z.A., Kargar H., Abd H.M.H.N. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 4827.
- Verbi A., Gorjanc M., Simonci B. // Coatings. 2019. V. 9. P. 26.
- Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. // FEMS Microbiol. Lett. 2008. № 1. V. 279. P. 71.
- Seil J.T., Webster T.J. // Int. J. Nanomed. 2012. V. 7. P. 2767.
- Philipp B., Bock W., Schierbaum F. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 2007. V. 66. № 1. P. 83.
- Ruchir P., Bijender K., Jong W.R. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 229.
- Upadhyaya L., Singh J., Agarwal V., Pandey A.C., Verma S.P., Das P., Tewari R.P. // J. Polym. Res. 2014. V. 21. P. 550.
- Zare-Akbari Z., Farhadnejad H., Furughi-Nia B., Abedin S., Yadollahi M.M. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 1317.
- Yassin A.Y., Abdelghany A.M., Reda S., Salama A., Tarabiah E. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2023. V. 33. P. 1855.
- Manoj V., Karthika M., Praveen V., Kumar S.R., Boomadevi S., Jeyadheepan K., Karn R.K., John R., Bosco B., Pandiyan S.K. // Asian J. Appl. Sci. 2014. V. 7. № 8. P. 798.
- Yuldoshov Sh.A., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Goyipnazarov I.Sh. // Polym Eng. Sci. 2021. V. 62. P. 677.

25. *Kuzieva M.A., Atakhanov A.A., Shakhobutdinov S.Sh., Ashurov N.Sh., Yunusov Kh.E., Guohua J.* // Cellulose. 2023. V. 30. P. 5657.
26. *Langford J.I., Wilson A.J.* // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. P. 102.
27. *Verma P., Maheshwari S.K.* // J. Microsc. Ultrastruct. 2018. V. 4. №. 6. P. 182.
28. *Nam S., French A.D., Condon B.D., Concha M.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 13. P. 1.
29. *Stigsson V., Kloow G., Germgard U.* // Cellulose. 2006. V. 13. №. 6. P. 705.
30. *Akram M., Taha I., Ghobashy M.M.* // Cellulose. 2016. V. 23. №. 3. P. 1713.
31. *Priyadarshi R., Kumar B., Rhim J.W.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. P. 1.
32. *Gordon T., Perlstein B., Houbara O., Felner I., Banin E., Margel S.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 374. № 1–3. P. 1.
33. *Thirumavalavan M., Huang K.L., Lee J.F.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 417. P. 154.
34. *Khorsand Z.A., Razali R., Abdumajid W.H., Darroudi M.* // Int. J. Nanomedicine. 2011. V. 6. P. 1399.
35. *Tso C.P., Zhung C.M., Shih Y.H., Tseng Y.M., Wu S.C., Doong R.A.* // Water Sci. Technol. 2010. V. 61. P. 127.