



UDK: 539.8:541.64

Xaydar YUNUSOV,
O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti kat.i.x., t.f.d
Abdumutolib ATAXANOV,
O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti prof.,t.f.d
Nurbek ASHUROV,
O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti yetakchi ilmiy xodimi, f.m.-f.n., kat.i.x.
Mirafzal MIRXOLISOV,
O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti, kich.i.x.
Sayora RASHIDOVA,
O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti direktori, k.f.d., prof., O'zR FA akademigi.
E-mail:silver4727@yahoo.com.

Kimyo fanlari doktori A.Huseynov taqrizi asosida

KARBOKSIMETILSELLYULOZA/POLIVINILSPIRT/KUMUSH KOMPOZITSIYASI ASOSIDA NANOTOLALAR OLISH HAMDA ULARNING STRUKTURASI VA MORFOLOGIYASINI TADQIQ QILISH

Аннотация

Mazkur maqolada karboksimetilsellyuloza/polivinilspirt/kumush nanozarralari asosida turli konsentratsiyali eritmalar olingan va ularning fizik-kimyoviy xossalari o'rganilgan. Olingan eritmalar asosida elektrosinning usulida nanotolalar shakllantirilgan va ularning morfologiyasi xamda o'lchamlari skanerlovchi elektron va atom kuch mikroskop, strukturasi infraqizil spektroskopiya va rentgestrukturaviy tahlil yordamida tadqiq qilingan. Olingan natijalarga ko'ra nanotolalarning diametr o'lchamlari 50-160 nm orasida ekanligi aniqlangan.

Kalit so'zlar: Polimer, eritma, fizik-kimyoviy xossalar, elektrosinning, nanokompozitsiya, nanotola.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/ПОЛИВИНИЛСПИРТ/ СЕРЕБРО И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ

Аннотация

В данной статье получены растворы на основе композиции натрия карбоксиметилцеллюлоза/ поливинилспирт/ наночастиц серебра различной концентрации и изучены физико-химические свойства. Из растворов сформированы нановолокна методом электроспиннинга и исследованы их морфология и размеры методами сканирующей электронной и атомно силовой микроскопии, а также их структура методами инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Найдено, что диаметр нановолокон имеют размер 50-160 нм.

Ключевые слова: Полимер, раствор, физико-химические свойства, наноконпозиция, электроспиннинг, нановолокно.

FORMATION OF NANOFIBER ON THE BASED COMPOSITION CARBOXYMETHYLCELLULOSE/POLYVINYL ALCOHOL/SILVER AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE AND MORPHOLOGY

Аннотация

In this article, the composite solution of sodium-carboxymethylcellulose/polyvinyl alcohol/silver nanoparticles with different concentrations was prepared, and studied its physicochemical properties. Nanofibers were formed by the electrospinning method and their morphology and dimensions were studied using scanning electron microscopy and atomic force microscopy methods, and the nanofiber structure was investigated using FTIR and X-ray. The nanofibers' diameters are 50-160 nm.

Key words: Polymer, solution, physicochemical properties, nanocomposites, electrospinning, nanofiber.

Kirish. Materiallarda yangi xossalarni namoyon etuvchi bir o'lchamli nanostrukturalarni shakllantirish orqali nanomateriallarni olish va ularni amaliyotda qo'llash dunyo olimlarida qiziqish uyg'otmoqda. Bir o'lchovli nanostrukturalarga asosan nanotolalar, nanosimlar, nantasmalar va nanotrubkalar kiradi [1].

Nanotolalarni turli usullar orqali olish mumkin bo'lib yuqori kuchlanishli elektrostatik maydon yordamida nanotolalarni shakllantirishga asoslangan elektrosinning usuli yuqori samaradorligi, texnologiyaning oddiyligi va uning qo'llash qulayligidir [2].

Polivinil spirti (PVS) – planar zigzak strukturali gidrofil sintetik polimer hisoblanadi va yuqori mexanik, sorbsion xossaga ega bo'lib, zararsiz, bioparchalanuvchan xususiyatli nanomateriallar olishda keng qo'llaniladi [3]. Kumush nanozarralari (AgNZ) inson tanasidagi mikroelementlar va sog'lom xujayralariga shikast yetkazmasdan 650 turdagi grammanfiy va grammusbat bakteriya va zamburug'li bakteriyalarni yuqotishi hususiyatiga ega [4]. Natriy-karboksimetilsellyuloza (Na-KMS) tibbiyot amaliyotida adgezivligi, bioparchalanuvchanligi, zararsizligi hamda gel, suspenziya, plyonka hosil qilishi bilan birga sorbsion, barqarorlashtiruvchi xossalarni namoyon etishi tufayli keng qo'llaniladi [5]. Shu bilan bir qatorda Na-KMS eritmalarini kumush nanozarralarini sintez qilishda barqarorlashtiruvchi vazifasini o'taydi va undagi karboksimetil guruhlarning mavjudligi, nanozarralarni sintez qilish jarayonida ularning o'lcham va shaklini boshqarish imkonini beradi. Polimer matritsalarida turli

o'lcham va shakldagi kumush nanozarralarini sintez qilish va ular asosida virusga qarshi va antibakterial xossali nanotolali noto'qima materiallarning yangi avlodlarini yaratish istiqbolli yo'nalishlardan hisoblanadi [6].

Ishning maqsadi Na-KMS/PVS/AgNZ kompozision eritmasi asosida nanotolalarni shakllantirish va ularning strukturasini va morfologiyasini tadqiq qilish.

Tadqiqot metodologiyasi. Na-KMS/PVS/AgNZ eritmasidan nanotolali materiallarning olish.

Almashinish darajasi (AD) 0.90, polimerlanish darajasi (PD) 600 bo'lgan Na-KMS va PVS ning 1%-li suvli eritmalarini olish uchun CenLee 20K (Xitoy) laboratoriya sentrifugasida 10000 ayl/daq tezlikda 20 daqiqa davomida erigan va gel fraksiyalari ajratib olindi. Ajratib olingan erigan Na-KMS va PVS fraksiyalari 1:1 nisbatda OS20-S, (Xitoy) markali aralashtirgichda 2000 ayl/daq tezlikda 60 daqiqa davomida aralashtirildi. Mazkur aralashmaga konsentratsiyasi 0,01 M bo'lgan AgNO_3 tuzining suvli eritmasidan karboksimetil guruhlariga nisbatan hisoblangan miqdori qo'shildi va aralashma 60 daqiqa davomida bir jinsli PVS/ KMS- Ag^+ eritmasi hosil bo'lgunga qadar aralashtirildi. PVS/ KMS- Ag^+ eritma kumush nanozarralari hosil bo'lgunga qadar DRSH-250 markali quvvati 35 Vt, to'liq uzunligi 365 nm bo'lgan yuqori bosimli simob lampali qurilmada 25-30 °C haroratda 30 daqiqa davomida fotoliz qilindi. PVS/KMS/AgNZ eritmasida shakllantirilgan Ag^0 nanozarralarining disperslik va birjinslilik darajasini oshirish uchun namunalar 20 daqiqa davomida tebranishlar chastotasi 44 kGs bo'lgan SONOPULS, UW-2200, (Germaniya) ultratovushli gomogenizator yordamida ishlov berildi.

PVS/KMS/AgNZ eritmalardan nanotollarni shakllantirish NanoNC eS-robot, Electrospraying/spray system, NanoNC, (Korea) qurilmasida amalga oshirildi. Elektrospraying jarayoni 28 kV kuchlanish, eritmaning oqim tezligi 1,5 mkm/daq, igna diametri 353 mkm, yo'nalirilgan tolalar olish uchun ignaning x – o'qi yo'nalishidagi tezligi 10 mm/daq, anod (fil'era) va katod (ekran) ning 12 sm oraliq masofasida amalga oshirildi. Olingan nanotolali noto'qima materiallar 25°C haroratda vakuum pechda 12 soat davomida quritildi.

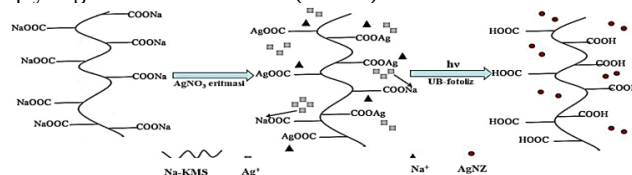
PVS/KMS/AgNZ eritmasidan shakllantirilgan nanotolalarning o'lchami va morfologiyasi Agilent 5500 (AQSh) markali atom kuchlanishli mikroskop (AKM) va SEM-EVOMA 10 (Germaniya) skanerlash elektron mikroskop yordamida tadqiq qilindi.

Nanotolalarning tuzilishi Inventio-S (Bruker, Germaniya) rusumli IQ-Fur'e spektrometrida, to'liq uzunligi 400 sm^{-1} dan 4000 sm^{-1} sohalarida olib borildi.

Nanotolalarning kristal strukturasini (Rigaku, Yaponiya) MiniFlex - 600 markali difraktometrida 40 kV kuchlanishda va 15 mA tok kuchida, nikel yordamida filtrlangan to'liq uzunligi $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ga teng bo'lgan monoxromatlangan $\text{CuK}\alpha$ -nurlanishining rentgen nurlarida, difraktsiya burchaklarining $2\theta=2^\circ-85^\circ$ sohalarida tekshirildi. Kristallanish darajasini hisoblashda va maksimal cho'qqining intensivligini baholashda quyidagi tenglamadan [7] foydalanildi. Kristallarning o'lchami Debay-Sherrer tenglamasi orqali hisoblandi [8].

Tahlil va natijalar. KMS va PVS ning ajratib olingan eritmalar 1:1 nisbatlarda aralashtirildi va 0.20 mol.% miqdorda kumush kationlari kiritilganda Ag^+ va Na^+ ion almashinish natijasida Ag^+KMS polimermetallokompleks qovushqoq eritmali hosil bo'lishi kuzatildi. $\text{Ag}^+\text{KMS}/\text{PVS}$ polimermetallokompleksning solishtirma nisbiy qovushqoqligi 2,73 qiymatga teng ekanligi aniqlandi. Boshqa ishqoriy metallardan farqli ravishda Ag kationlari Na-KMI eritmalaridagi karboksimetil ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$) guruhlar bilan ta'sirlashib, suvda eruvchanligi kam bo'lgan Ag^+KMI polimermetallokompleksini hosil qilishi ular orasidagi ion-koordinatsion bog'larning hosil bo'lishi bilan izohlanadi.

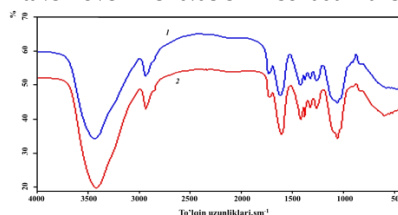
Fotokimyoviy qaytarilish usuli yordamida $\text{Ag}^+\text{KMS}/\text{PVS}$ eritmalaridan tarkibida barqaror AgNZ tutgan eritmalarini olishning maqbul sharoitlari tadqiq etildi. Na-KMS strukturalarida AgNZ ning fotoliz ta'sirida hosil bo'lishini elektron stimullangan atom jarayoni sifatida ko'rib chiqish mumkin va uning mexanizmini Gurney-Mott nazariyasiga bilan tushuniladi [9]. $\text{Ag}^+\text{KMS}/\text{PVS}$ eritmasidan tarkibida barqaror AgNZ shakllanishi uchun dastavval Na-KMS makromolekularidagi karboksimetil guruhlar ($-\text{COO}^-$) kumush kationlari (Ag^+) uchun "qopqon" vazifasini o'taydi va ularni atrofida yig'adi, va kumush nanozarralarining qaytarilishi quyidagi mexanizmga boradi (1-rasm).



1-rasm. Na-KMS eritmasida Ag^+ ionlarining fotokimyoviy qaytarilish jarayoni.

Ultrabinafsha (UB) nurlar to'liq uzunligi, fotoliz vaqti va AgNO_3 eritmasining konsentratsiyasi kabi omillarning ta'siri Na-KMS/PVS/Ag 0 eritmasidan olingan nanotolalarning uzunligi, diametri va boshqa fizik-kimyoviy xossalarning o'zgarishida muhim faktorlar hisoblanadi [10].

Na-KMS, PVS, Ag^+ ionlarining o'zaro ta'sirlashishdan hosil bo'lgan polimermetallokomplekslarda IQ-Fur'e spektroskopik tadqiqotlar olib borildi (2- rasm). Spektrlardagi C-H bog'lanishlarining valent tebranishlari sohasida Na-KMS metilen guruhining assimetrik tebranishlarini tavsiflovchi 2870.08 sm^{-1} sohada maksimal ko'rsatkichlar mavjud (2 rasm (1)).

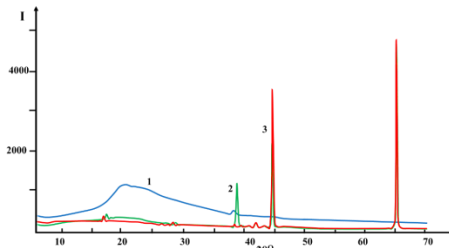


2-rasm. Na-KMS eritmasi asosida olingan nanotola (1), Na-KMS/PVS/Ag eritmasi asosida olingan nanotola (2) IQ-Fur'e spektr natijalari.

Spektrlarda to'liq sonining 1420-800 sm^{-1} sohalaridagi yutilish spektrlari Na-KMS namunasidagi gidroksil guruhlarining tekislikdagi deformatsiya tebranishlarini, 1595,13 sm^{-1} yutilish sohasida hosil bo'lgan cho'qqi karboksil guruhlarini (COO^-) xarakterlaydi.

Na-KMS/PVS/Ag nanotolalarning IQ-Fur'e spektrlaridagi 1589.34 cm^{-1} yutilish sohasida Na-KMS makromolekulasidagi karboksil guruhlar va kumush ionlari ($-\text{COO}^-\text{Ag}^+$) bilan ion koordinatsion bog'lar bilan bog'langanligini xarakterlaydi (2 rasm (2)).

Na-KMS/PVS nanotolalari shakllantirilgan kumush nanozarralarining tuzilishini aniqlash maqsadida rentgenografik tadqiqotlar olib borildi (3 rasm). Na-KMS asosida olingan nanotolalarda amorf strukturaga ega Na-KMS $2\theta=21,6^\circ$ burchakda amorf galoda ko'ringan (3 rasm, 1-chiziqli). Bundan tashqari tarkibida kumush ioni tutgan Na-KMS asosida olingan tola va tarkibida kumush nanozarralari tutgan Na-KMS/PVS eritmasi asosida olingan nanotolalarning difraktogrammalarida 2 ta faza aniqlandi: birinchi faza amorf faza, ikkinchi kumush metaliga tegishli bo'lgan faza (3 rasm, 2,3-chiziqli).

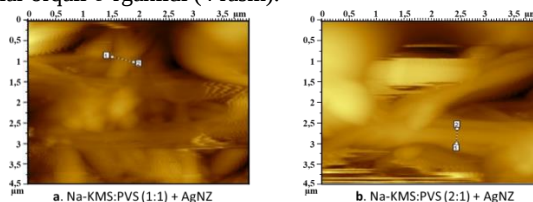


3-rasm. Na-KMS eritmasidan olingan nanotola (1), Na-KMS/PVS/Ag⁺ eritmasi asosida olingan nanotola (2), Na-KMS/PVS/AgNz eritmasidan olingan nanotolaning (3) difraktogramma natijalari.

Rentgenostrukturaviy tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki kumush nanozarralari kubik singoniyaga ega bo'lib, kristall panjara parametrlari $a=b=c=4.086 \text{ Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ega va difraksiya burchaklarining $2\theta=38^\circ, 44^\circ, 65^\circ$ va 78° qiymatlarida (111), (200), (220) va (311) aks ettirish tekisliklarini xos bo'lgan kristall reflekslarni namoyon etadi (3 rasm). Na-KMS/PVS/Ag⁺ eritmasi asosida olingan nanotola va Na-KMS/PVS/AgNz eritmasidan olingan nanotolalarning rentgenografik tadqiqot natijalaridan ko'rinadiki kumush nanozarralari (111), (200) va (220) aks ettirish tekisliklariga xos bo'lgan $2\theta=38^\circ, 44^\circ, 65^\circ$ burchaklarda kristall reflekslarni namoyon etgan (3 rasm, 2,3-chiziqli).

Na-KMS/PVS/Ag⁺ eritmasi asosida olingan nanotolalarning difraktogrammasida ham kumush nanozarralariga xos bo'lgan $2\theta=38^\circ, 44^\circ, 65^\circ$ burchaklarda kristall reflekslari kuzatilgan (3 rasm, 2-chiziqli). Bu shuni kursatdiki, elektrospinning jarayonida Na-KMS/PVS/Ag⁺ eritmasi tarkibidagi kumush ionlari sistemaga qo'yilgan kuchli elektrostatik maydon tufayli vujudga kelgan zaryadlangan zarralar oqimi ta'sirida kumush ionlarining qaytarilishi natijasida kumush nanozarralari hosil bolgan bo'lishi mumkin. [11].

Ishning navbatdagi qismida tarkibida kumush nanozarralari tutgan turli nisbatdagi Na-KMS va PVS tolalarning diametri hamda morfologiyasi AKM tadqiqotlar orqali o'rganildi (4 rasm).

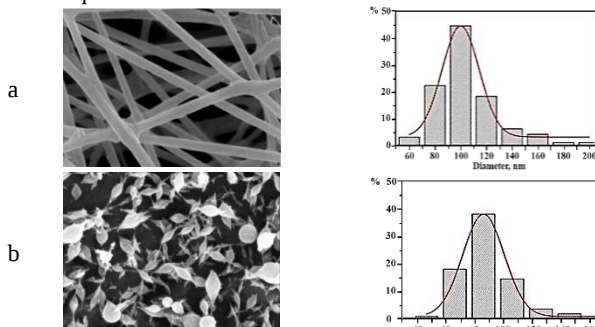


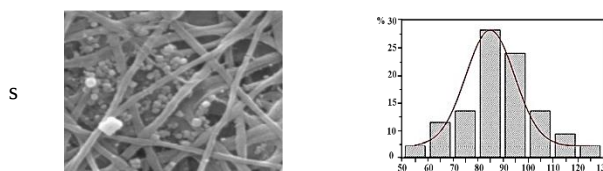
4-rasm. Tarkibida kumush nanozarralari va ioni tutgan turli nisbatdagi Na-KMS/PVS eritmasi asosida olingan nanotolaning AKM tadqiqot natijalari.

Na-KMS va PVS ning har xil nisbatdagi eritmalaridan olingan nanotolalarning diametri hamda morfologiyasi aniqlash bo'yicha olib doriqlan AKM tadqiqotlar (4-rasm) shuni ko'rsatdiki, tarkibida kumush nanozarralari tutgan Na-KMS/PVS (1:1) nisbatdagi eritmasidan olingan nanotolalarning diametri $80\pm 10 \text{ nm}$ bo'lgan (4-a rasm). Tarkibida kumush nanozarralari tutgan Na-KMS/PVS (2:1) nisbatdagi eritmasidan olingan nanotolalarning diametri $50\pm 10 \text{ nm}$ bo'lgan (4-b rasm).

Na-KMS/PVS va Ag/Na-KMS/PVS eritmasidan olingan nanotola namunalarini SEM yordamida tadqiq qilinganda (5-a rasm), Na-KMS/PVS eritmasidan olingan nanotolalarning o'rtacha diametri $80-160\pm 20 \text{ nm}$ bo'lgan va silliq yuzaga ega.

Na-KMS/PVS eritmasiga kumush kationlari kiritilgandan so'ng olingan tolalarda "munchoq" ko'rinishida defektlar hosil bo'lishi kuzatilgan (5-b rasm). Nanotolalarni elektr maydon ta'sirida shakllantirishda eritma qovushqoqligi yuqori yoki kichik bo'lganda shunday holatlar kuzatiladi. Electrospinning jarayonida elektr maydon ta'sirida kumush ionlarining kumush metaligacha qaytarilishi [12] ham nanotollalarda defekt hosil bo'lishiga sabab bo'lishi mumkin. Bu yo'nalishda chuqurroq ilmiy tadqiqotlar olib borish maqsadga muvofiqdir





5-rasm. Na-KMS/PVS eritmasi asosida olingan nanotola (a), tarkibida kumush kationi tutgan Na-KMS/PVS eritmasi asosida olingan nanotola (b) Na-KMS/PVS/Ag eritmasi asosida olingan nanotolaning (c) SEM analiz natijasidan olingan rasmlar.

Na-KMS/PVS/Ag⁰ eritmasidan olingan nanotolalarning o'rtacha diametri 50-120±20 nm o'lchamda bo'lgan nanotolalar yuzasida sharsimon shaklli kumush nanozarralari shakllangan, va o'z navbatida nanotolalar o'lchamlarining boshqa namunalarga nisbatan kichrayishi kuzatildi (5-s rasm).

Xulosalar. Tarkibida kumush nanozarralari tutgan Na-KMS/PVS/Ag tarkibli eritma olindi va uning fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi. Na-KMS/PVS/Ag eritmalarida kumush nanozarralarining shakllanishi Na-KMS makromolekulalaridagi karboksimetil guruhlarga bog'liqligi va fotokimyoviy qaytarish sharoitlariga bog'liqligi aniqlandi. Na-KMS/PVS/Ag eritmalaridan birinchi bor elektrospinning usulida nanotolalar olindi va ularning strukturasi va morfologiyasi tadqiq qilindi. Na-KMS/PVS/Ag eritmalarida olingan nanotolalarning diametr o'lchamlari 50-160 nm ga teng ekanligi AKM va SEM tadqiqotlar orqali aniqlandi. Elektrospinning jarayonida kumush ionlarining qaytarilishi tajriba asosida aniqlandi. Na-KMS/PVS/Ag eritmalaridan olingan nanotolali materiallar tibbiyot amaliyotida kuygan va yiringli yaralarni davolashda samarali vositasi va antimikrob xossali havoni tozalovchi filtrlovchi materiallar sifatida keng qo'llanilishi mumkin.

Mazkur ilmiy ish O'zR Innovatsion rivojlanish vazirligi tomonidan moliyalashtirilgan FZ-4721055613 "Yuqori molekulyar tizimlar asosida nanotolalarni shakllantirishning fundamental jihatlari: sharoitlar, struktura shakllantirish, xossalari" mavzusidagi fundamental loyiha doirasida bajarilgan. (Bajarilish muddati 2022-yildan – 2026-yilgacha).

ADABIYOTLAR

1. Parham S., Kharazi A.Z., Bakhsheshi-Rad H.R., Ghayour H., Ismail A.F., Nur H., Berto F. /Electrospun Nano-Fibers for Biomedical and Tissue Engineering Applications: A Comprehensive Review. *Materials*, 2020, 13(9), pp. 2153-2178.
2. Sill T.J., von Recum H.A. /Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 2008, 29, pp. 1989-2006.
3. Zhang H., Zhang J. /The preparation of novel polyvinyl alcohol (PVA)-based nanoparticle/carbon nanotubes (PNP/CNTs) aerogel for solvents adsorption application, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569, pp. 254-266.
4. Oleg Mosin /Fiziologicheskoye vozdeystviye nanochastits serebra na organizm cheloveka. *www.nanonewsnet.ru*.
5. Allen Z., Praseetha S., Swaminathan S., Dhakshinamoorthy S. / Key advances of carboxymethyl cellulose in tissue engineering and 3D bioprinting applications. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256, pp. 117561-117579.
6. Saloma A., Abouzeid R.E., Owda M. E., Cruz-Maya Li., Gourino V. /Cellulose-Silver Composites Materials: Preparation and Applications. *Biomolecules* 2021, 11, pp. 1684-1713.
7. Skorinova K.D., Kuzmenko V.V., Vasilenko A.I. / Razrabotka i registratsiya lekarstvennix sredstv. Razrabotka i registratsiya lekarstvennix sredstv. 2020. №2. s. 33.
8. Martinov M.A., Vilegjanina K.A. /Rentgenografiya polimerov. L.: Ximiya. Metodi issledovaniya strukturi i svoystv polimerov. 1972. s. 94.
9. Gurney R.W. & Mott N.F. / Theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1938, 164, pp. 151–167.
10. Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. / Structure and properties of biodegradable carboxymethyl cellulose films containing silver nanoparticles, *Polymer Science - Series A*, 2014, 56(3), pp. 283–288.
11. Pant B., Park M., Park S.-J. / One-Step Synthesis of Silver Nanoparticles Embedded Polyurethane Nano-Fiber/Net Structured Membrane as an Effective Antibacterial Medium. *Polymers*, 2019, 11(7), pp. 1185-1196.
12. Castellano M., Alloisio M., Darawish R. et al. /Electrospun composite mats of alginate with embedded silver nanoparticles. *J Therm Anal Calorim.* 2019, 137, pp. 767–778.