

## СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ В БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ

ДИАЛЬДЕГИДКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ/СЕРИЦИНА

*Йулдошов Ш.А., Юнусов Х.Э., Шарибов И.И., Фойибназаров И.Ш.,  
Норбоева Ж.С., Саримсаков А.А.*

**Йулдошов Ш.А.**

*Доктор химических наук, старший научный сотрудник  
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбеки-  
стан, г. Ташкент, Узбекистан.  
sherzodbek\_y@mail.ru*

**Юнусов Х.Э.**

*Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабо-  
раторией  
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбеки-  
стан, г. Ташкент, Узбекистан*

**Шарибов И.И.**

*Докторант, младший научный сотрудник  
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбеки-  
стан, г. Ташкент, Узбекистан  
sharibovimotjon@gmail.com*

**Фойибназаров И.Ш.**

*PhD, младший научный сотрудник  
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбеки-  
стан, г. Ташкент, Узбекистан*

**Норбоева Ж.С.**

*Младший научный сотрудник  
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбеки-  
стан, г. Ташкент, Узбекистан*

**Саримсаков А.А.**

*Доктор технических наук, профессор  
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбеки-  
стан, г. Ташкент, Узбекистан*

*В данном исследовании изучен процесс формирования серебряных наночастиц (Ag НЧ) в матрице привитого сополимера на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы (ДАКМЦ) и шелкового серицина. В результате образования оснований Шиффа между альдегидными группами ДАКМЦ и аминок группами серицина формируется устойчивая биополимерная сеть, обеспечивающая одновременную редукцию и стабилизацию наночастиц. Механизм фотохимического восстановления ионов серебра до металлического состояния, а также их взаимодействие с полимерной матрицей были всесторонне проанализированы. Структура и морфология полученных нанокомпозигов охарактеризованы с использованием методов ИК-Фурье и УФ-видимой спектроскопии. Согласно результатам исследования, установлено, что стабильные серебряные наночастицы сферической и игольчатой формы размером 30–90 нм равномерно*

распределены в полимерной матрице. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале биополимерных систем на основе ДАКМЦ/серицин для применения в качестве функциональных нанокомпозитов, в частности, при разработке антимикробных материалов.

**Ключевые слова:** диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, серицин, привитой сополимер, серебряные наночастицы, основания Шиффа, биополимерная матрица, нанокомпозит, фотохимическая редукция, антимикробные материалы.

## **SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES IN A BIOPOLYMER MATRIX BASED ON DIALDEHYDE CARBOXYMETHYL CELLULOSE/SERICIN**

**Yuldoshev Sh.A.**

*Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic  
of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan  
E-mail: sherzodbek\_y@mail.ru*

**Yunusov H.E.**

*Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, Head of Laboratory  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic  
of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

**Sharibov I.I.**

*Doctoral Student, Junior Researcher  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic  
of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan  
E-mail: sharibovimomjon@gmail.com*

**Goyibnazarov I.Sh.**

*PhD, Junior Researcher  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic  
of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

**Norboeva J.S.**

*Junior Researcher  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic  
of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

**Sarimsakov A.A.**

*Doctor of Technical Sciences, Professor  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic  
of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

**Abstract.** *In this study, the formation of silver nanoparticles (Ag NPs) within a graft copolymer matrix based on dialdehyde carboxymethyl cellulose (DCMC) and silk sericin was investigated. The formation of Schiff bases between the aldehyde groups of DCMC and the amino groups of sericin leads to the development of a stable biopolymer network, which enables both the reduction and stabilization of nanoparticles. The mechanism of photochemical reduction of silver ions to the metallic state, as well as their interaction with the polymer matrix, was comprehensively analyzed. The structure*

*and morphology of the obtained nanocomposites were characterized using Fourier-transform infrared (FTIR) and UV–visible spectroscopy methods.*

*According to the obtained results, stable silver nanoparticles with spherical and needle-like morphologies, with sizes in the range of 30–90 nm, were uniformly distributed within the polymer matrix. The findings demonstrate the high potential of DCMC/sericin-based biopolymer systems for application as functional nanocomposites, particularly in the development of antimicrobial materials.*

**Key words:** *dialdehyde carboxymethyl cellulose; sericin; graft copolymer; silver nanoparticles; Schiff bases; biopolymer matrix; nanocomposite; photochemical reduction; antimicrobial materials.*

В последние годы значительно возрос спрос на устойчивые, биodeградируемые и биомассовые материалы, что значительно увеличило интерес к созданию функциональных материалов на основе природных полимеров, в частности, полисахаридов и белков [1–3]. Целлюлоза и ее производные, включая натрий карбоксиметилцеллюлозу (NaКМЦ), благодаря высокой гидрофильности, биомассовости и склонности к химической модификации, широко применяются в различных научных и практических областях [4–7]. В то же время, возможность функционализации производных целлюлозы с целью увеличения их реакционной способности и создания новых композитных систем продолжает расширяться [8–9].

Окисление NaКМЦ для получения диалдегидкарбоксиметилцеллюлозы (ДКМЦ) позволяет вводить в целлюлозную цепь высокореактивные альдегидные группы [10–12]. Это превращает ДКМЦ в эффективную матрицу для синтеза химических связей с биополимерами, содержащими аминогруппы и сохраняя их с помощью основ Шиффа [13–15]. В частности, гидрогели и композиты на основе ДКМЦ обладают высокой механической стабильностью, биомассовостью и функциональными свойствами, как показано во многих исследованиях [16–17].

Тем не менее, исследование формирования серебряных наночастиц в матрицах с диалдегидкарбоксиметилцеллюлозой и серицином, а также факторов, влияющих на их механизм образования, морфологию и стабильность, недостаточно развито. В частности, данные о влиянии взаимного взаимодействия альдегид-амин на размер и распределение наночастиц в сетчатых структурах ограничены.

Целью данной работы является синтез пайванд-сополимеров на основе диалдегидкарбоксиметилцеллюлозы и серицина, а также исследование процесса формирования серебряных наночастиц в этих биополимерных матрицах. Влияние полимерной матрицы на механизм формирования, морфологию, размер и стабильность наночастиц было проанализировано с использованием спектроскопических и микроскопических методов.

**Материалы.** В исследованиях использовали диалдегидкарбоксиметилцеллюлозу (ДКМЦ) со степенью окисления 82 % и молекулярной массой 141 кДа, полученную из Na-КМЦ марки Asdacell HV, произведённой компанией Promxim Imprex (Узбекистан), серицин, выделенный из волокнистых отходов шелковой промышленности, а также нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) (Sigma-Aldrich).

### **2.1. Получение диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы**

1 г Na-КМЦ растворяли в 30 мл воды с использованием механического мешалки. К полученному раствору добавляли 10 %-ный раствор  $\text{NaIO}_4$ . Значение рН доводили до 3,5 путём капельного добавления 1 М раствора  $\text{HCl}$ . Реакцию окисления проводили под воздействием сверх высокочастотного (СВЧ) излучения мощностью 70 Вт (10 %) в течение 10 минут с охлаждением каждые 2 минуты. Температура реакции не превышала 35 °С. Полученную массу осаждали в 300 мл 94 %-ного этанола, затем фильтровали и промывали 70 %-ным этанолом до нейтрального состояния. Полученный продукт высушивали в лиофильной сушилке в течение 6–8 часов.

### **2.2. Выделение серицина из натурального шелкового волокна**

Серицин выделяли из натурального шелкового волокна методом термического гидролиза. Измельчённое шелковое волокно замачивали в воде в соотношении 1:10 и обрабатывали в автоклаве при температуре 110 °С в течение 24 часов. Полученную массу фильтровали, а фильтрат сушили в лиофильной сушилке в течение 8–10 часов.

### **2.3. Синтез привитого сополимера ДКМЦ/серицин**

Готовили 2 %-ный раствор ДКМЦ, который смешивали с 3 %-ным раствором серицина в массовом соотношении 1:1. Реакцию образования оснований Шиффа проводили при 60 °С в течение 1 часа. Полученный раствор высушивали в чашках Петри при 37 °С.

### **2.4. Формирование серебряных наночастиц в матрице привитого сополимера ДКМЦ/серицин**

Для формирования серебряных наночастиц в матрице сополимера использовали 0,1 М водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) аналитической чистоты (по ГОСТ 277-75). Готовили 2 %-ный водный раствор сополимера, к которому при температуре 25 °С добавляли 3–10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  концентрацией 0,1 М (рН = 5,14). Смесь перемешивали в течение 30 минут при скорости 1400 об/мин, затем обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе (UZDN-2, U-4.2, Россия) в течение 20 минут. Полученные гидрогели и плёночные образцы исследовали методами ИК-Фурье и УФ-спектроскопии.

### **2.5. ИК-Фурье-спектроскопия**

ИК-спектры регистрировали на приборе Inventio-S IR Fourier (Bruker, Германия). Спектры анализировали в диапазоне 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 0,085  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.6. УФ-спектроскопия**

УФ-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре «Spectord M210» в диапазоне длин волн 200–900 нм.

**Обсуждение и результаты.** В наших предыдущих исследованиях был изучен процесс синтеза диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы (ДКМЦ) с высокой степенью окисления (82 %) и молекулярной массой 141 кДа, полученной методом периодатного окисления под воздействием сверхвысокочастотного излучения (СВЧ) [10].

При этом реакции окисления образцов Na-КМЦ в различных условиях под воздействием СВЧ-излучения в присутствии натрия периодата протекают согласно следующему уравнению:

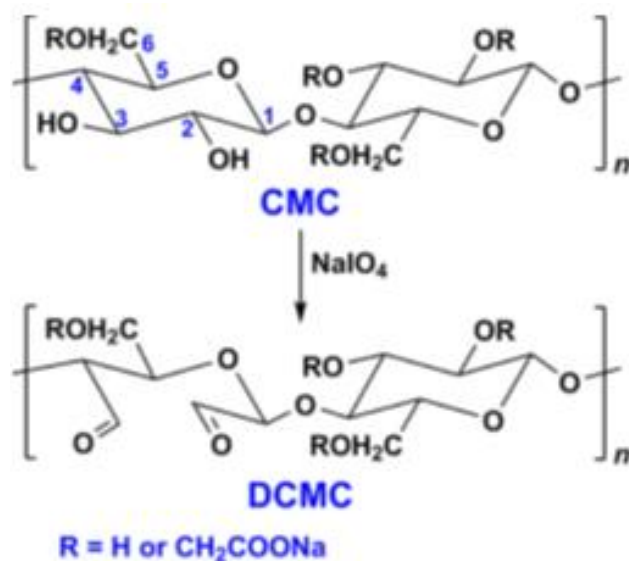


Рис. 1. Реакция окисления Na-КМЦ в присутствии натрия периодата

Кроме того, под воздействием сверхвысокочастотного излучения (СВЧ) были установлены условия получения серицина с высоким выходом и эффективностью из волокнистых отходов шелковой промышленности [11].

Процесс синтеза привитого сополимера на основе полученных ДКМЦ и серицина представлен на рисунке 2.

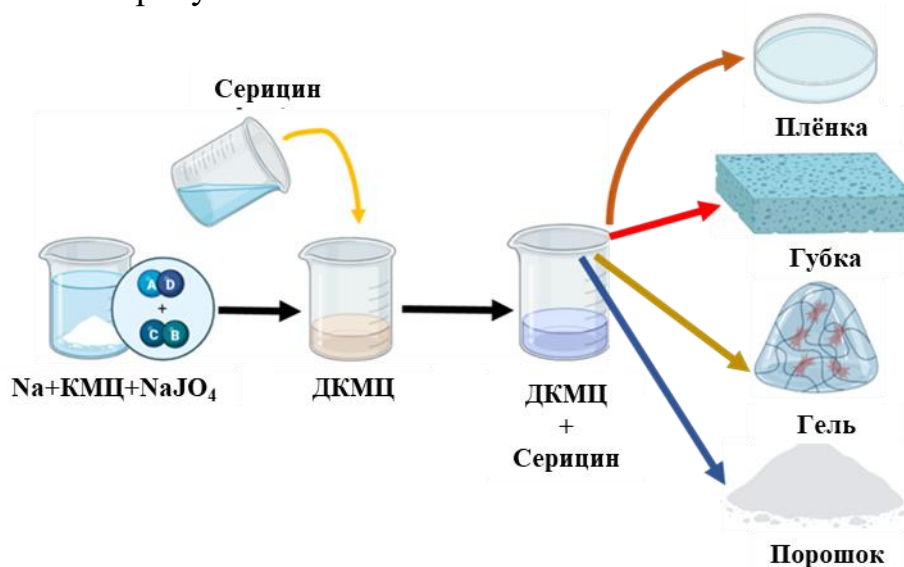


Рис. 2. Синтез привитого сополимера ДКМЦ/серицин

При этом аминогруппы и альдегидные группы вступают в реакцию нуклеофильного присоединения [10], в результате чего образуются основания Шиффа и формируется привитый сополимер за счёт образования иминных (карбиноламинных) связей [12].

Новые полосы поглощения в составе полученного привитого сополимера ДКМЦ/серицин были исследованы методом ИК-спектроскопии.

Как видно из рисунка 3, при образовании сополимера ДКМЦ/серицин наблюдается исчезновение полосы поглощения в области  $1726\text{ см}^{-1}$ , характерной для карбонильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ) диальдегида. В составе полученного сополимера ДКМЦ/серицин выявлены полосы поглощения, соответствующие амидным группам серицина (амид I, II и III) в областях  $1620$ ,  $1516$  и  $1240\text{ см}^{-1}$  соответственно [13].

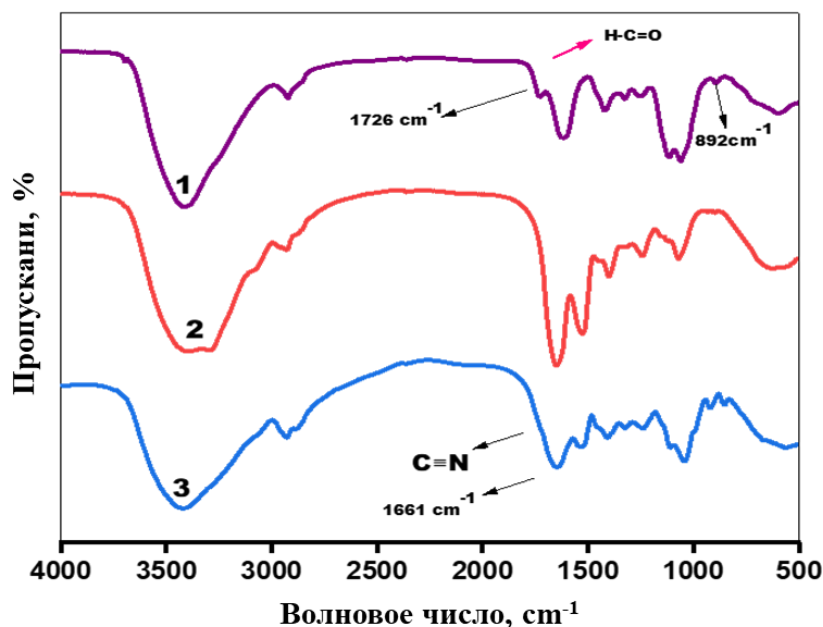


Рис. 3. ИК-спектры ДКМЦ (1), серицина (2) и привитого сополимера ДКМЦ/серицин (3)

Кроме того, в спектре сополимера появилась новая полоса поглощения при  $1661\text{ см}^{-1}$ , характерная для иминной связи ( $\text{C}=\text{N}$ ), что подтверждает образование оснований Шиффа.

Формирование серебряных наночастиц в матрице привитого сополимера осуществлялось по методике, описанной в работе [14]. Результаты анализа серебряных наночастиц, сформированных в матрице сополимера, методом УФ-спектроскопии представлены на рисунке 4.

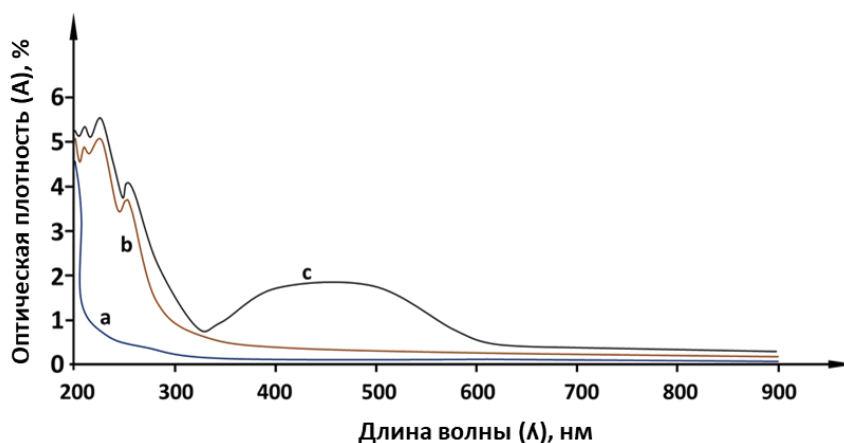


Рис. 4. УФ-спектры образцов привитого сополимера ДКМЦ/серицин, содержащих серебряные наночастицы: (а) ДКМЦ/серицин; (b)  $\text{Ag}^+$ /ДКМЦ/серицин; (c)  $\text{Ag}^0$ /ДКМЦ/серицин

УФ-спектры привитого сополимера ДКМЦ/серицин и его образцов, модифицированных ионами серебра и наночастицами, были проанализированы в диапазоне 200–800 нм (рис. 4). В полученных спектрах чётко выделяются три характерных состояния: (а) исходная сополимерная матрица, (б) система, комплексированная ионами  $\text{Ag}^+$ , и (с) система, содержащая наночастицы  $\text{Ag}^0$ , образованные в результате фотооблучения.

Для исходного сополимера ДКМЦ/серицин в спектре наблюдается широкая полоса поглощения низкой интенсивности в области 260–290 нм. Данный сигнал обусловлен электронными переходами  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ , связанными с ароматическими аминокислотами серицина (тирозин, триптофан), а также карбонильными ( $\text{C}=\text{O}$ ) и иминными ( $\text{C}=\text{N}$ ) группами [13,28]. Это косвенно подтверждает успешное образование оснований Шиффа в структуре сополимера.

В образце с введёнными ионами серебра ( $\text{Ag}^+$ ) наблюдается увеличение интенсивности поглощения и расширение спектральной полосы в области 270–300 нм. Это связано с образованием координационных комплексов между ионами  $\text{Ag}^+$  и функциональными группами полимерной матрицы ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_2$ ). Кроме того, перераспределение электронной плотности приводит к усилению  $n \rightarrow \pi^*$  переходов. На данном этапе металлические наночастицы ещё не формируются, и в системе преобладают ион–полимерные взаимодействия.

После фотооблучения в спектре образца появляется выраженный максимум поглощения в диапазоне 400–450 нм ( $\lambda_{\text{max}} \approx 420\text{--}430$  нм). Данный пик соответствует поверхностному плазмонному резонансу (Surface Plasmon Resonance, SPR), характерному для серебряных наночастиц, и свидетельствует об успешной редукции  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  [16,27]. Относительная ширина и асимметричная форма SPR-пика указывают на полидисперсность наночастиц и их различную морфологию (преимущественно сферическую с частичным присутствием анизотропных форм).

Расположение SPR-пика в области около 420 нм свидетельствует о том, что размер наночастиц находится примерно в диапазоне 20–80 нм. Смещение пика в сторону длинных волн и увеличение его интенсивности могут быть связаны с процессами кластеризации и межчастичного взаимодействия в полимерной матрице. Это подтверждает, что матрица ДКМЦ/серицин выполняет не только восстановительную, но и эффективную стабилизирующую функцию.

**Заключение.** В данной работе была исследована возможность формирования серебряных наночастиц в матрице привитого сополимера ДКМЦ/серицин. Результаты SEM-анализа показали, что исходная полимерная матрица характеризуется аморфной, слоистой и микропористой структурой, при этом после формирования серебряных наночастиц наблюдаются существенные изменения морфологии.

Установлено, что наночастицы формируются в диапазоне размеров 30–90 нм, преимущественно сферической формы с частичным присутствием анизотропной морфологии. Их относительно равномерное распределение в матрице обусловлено высокой стабилизирующей способностью системы ДКМЦ/серицин.

Результаты физико-химических методов анализа (SEM, UV–Vis) достоверно подтверждают кристаллическую природу и размеры наночастиц. Наличие элементов анизотропной морфологии связано с конкурирующими кинетическими механизмами стадий нуклеации и роста в процессе фотохимической редукции.

На основании проведённых исследований был синтезирован привитый сополимер ДКМЦ/серицин, содержащий стабилизированные серебряные наночастицы размером 30–90 нм.

Данная работа выполнена в лаборатории «Химия и технология целлюлозы и её производных» Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан в рамках базовой научно-исследовательской программы «Научные основы функционализации природных биополимеров и их производных с целью их активации» (2026 г.), а также в рамках прикладного проекта AL-9224093626 «Получение полимерных бактерицидных препаратов, содержащих биметаллические наночастицы, для лечения онкологических заболеваний».

### **Список литературы**

1. Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A. Целлюлоза: удивительный биополимер и устойчивое сырьё // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Т. 57. – С. 137–152.
2. Nabibi Y. Ключевые достижения в химической модификации наноцеллюлозы // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Т. 47. – С. 1519–1542.
3. Isikgor F. H., Becer C. R. Лигноцеллюлозная биомасса как устойчивая платформа для получения биохимикатов и полимеров // *Polymer Chemistry*. – 2018. – Т. 9. – С. 382–399.
4. George J., Sabapathi S. N. Нанокристаллы целлюлозы: синтез, свойства и применение // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Т. 218. – С. 240–257.
5. Rahman M. S., Hasan M. S., Nitai A. S. и др. Современные достижения в области карбоксиметилцеллюлозы // *Polymers*. – 2021. – Т. 13. – Ст. 1345.
6. Roy D., Semsarilar M., Guthrie J. T., Perrier S. Модификация целлюлозы методом прививки полимеров // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – Т. 88. – С. 125–151.
7. Li J., Cai W., Gao J. и др. Функциональные материалы на основе целлюлозы // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – Т. 231. – Ст. 115734.
8. Zhao Z., Gao J., Cai W. и др. Гидрогели на основе окисленной КМЦ для доставки лекарств // *European Polymer Journal*. – 2023. – Т. 199. – Ст. 112437.
9. Sethi S., Kaith B. S., Kaur M. и др. Гидрогели на основе диальдегидной КМЦ // *Journal of Chemical Sciences*. – 2020. – Т. 132. – Ст. 15.
10. Goyibnazarov I. S., Yuldoshov S. A. и др. Физико-химические характеристики сополимера ДКМЦ/серицин // *Journal of Polymer Research*. – 2025. – Т. 32. – Ст. 205.
11. Heinze T., Koschella A., Kull A. H. Производные целлюлозы // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2018. – Т. 52. – С. 113–130.
12. Dash R. и др. Композиты на основе полисахаридов и белков // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Т. 182. – С. 1325–1345.
13. Ahmed S., Ahmad M., Swami B. L., Ikram S. «Зелёный» синтез серебряных наночастиц // *Journal of Advanced Research*. – 2018. – Т. 7. – С. 17–28.
14. Irvani S. «Зелёный» синтез металлических наночастиц // *Green Chemistry*. – 2019. – Т. 21. – С. 173–185.
15. Dhand C. и др. Нанокompозиты на основе биополимеров // *Biotechnology Advances*. – 2021. – Т. 45. – Ст. 107653.
16. Yunusov K. E., Sarymsakov A. A., Jalilov J. Z. O., Atakhanov A. A. O. Физико-химические свойства и антимикробная активность нанокompозитных плёнок на основе карбоксиметилцеллюлозы и серебряных наночастиц // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – Т. 32, № 4. – С. 1822–1830.

17. Singh P. и др. Биологический синтез наночастиц // *Nanomaterials*. – 2021. – Т. 11. – Ст. 152. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., & Bohn, A. (2018). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 137–152.