

ПОЛИСАХАРИД ПЕН МОНТМОРИЛЛОНИТ БИОНАНОКОМПОЗИТТЕРІНЕ КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ

Б.М. Жақып[✉], Қ.Б. Мусабеков, А.Е. Нурмаханова

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

✉ Корреспондент-автор: zhakyp.botagoz@mail.ru

Мақалада табиғи полимерлер мен монтмориллониттен алынған бионанокөмпозиттер құрамына күміс иондарының иммобилизациялану мүмкіндігі қарастырылған, сонымен қатар, альгин қышқылының натрий тұзы (Na-ALG), карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы (Na-КМЦ) және натрий-монтмориллонит (Na-ММТ) қоспаларының бионанокөмпозиттерінің (BNC) құрамындағы күміс нанобөлшектерінің (Ag-NPs) суда ісіну кинетикасы, сондай-ақ, олардан Ag^+ иондарының бөлініп шығу кинетикасына әсерін зерттеу нәтижелері берілген. BNC құрамындағы Ag-NPs мөлшерінің жоғарылауымен оның беріктігі артып, ісінуі 2,5 есеге дейін төмендейтіні және Ag^+ иондарының бөлініп шығу кинетикасы жоғарылайтыны көрсетілген. Бионанокөмпозиттердің құрамындағы белсенді заттар мен полимерлерден басқа, көмпозиттерден күміс иондарының бөлінуіне рН әсері зерттелді. Ерітіндінің рН жоғарылаған сайын күміс иондарының бөліну дәрежесі де жоғарылайтыны анықталды. рН мәні 1,2-ден 7,4-ке дейін жоғарылаған сайын, күміс иондарының бөлініп шығу кинетикасы 3 есеге дейін артты. Зерттеу нәтижелері отандық монтмориллониттен және арзан, қолжетімді табиғи полимерлерден биологиялық ыдырайтын, сонымен қатар, биологиялық қолжетімді көмпозиттерді алуға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста бионанокөмпозиттердің құнды қасиеті болып табылатын Ag^+ иондарының сулы ерітіндіге ұзақ шығуы үшін иммобилизация процесін оңтайландырып, «күміс монтмориллониті» және полисахаридтер негізінде пленкалар алу мүмкіндігі көрсетілді. Мақалада алынған нәтижелер бионанокөмпозиттер өндірісін нақты өнеркәсіптік өндіріске енгізу мүмкіндігін дәлелдеуге негіз береді.

Түйін сөздер: күміс нанобөлшектері, бионанокөмпозит, монтмориллонит, полисахарид, күміс иондарының бөлініп шығу кинетикасы, механикалық беріктілік, ісіну кинетикасы.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В БИОНАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИСАХАРИДА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

Б.М. Жақып[✉], Қ.Б. Мусабеков, А.Е. Нурмаханова

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
e-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru

В статье представлены результаты исследований, в ходе которых изучалась возможность иммобилизации серебра в состав бионанокөмпозитов, состоящих из природных полимеров и монтмориллонита, а также влияние содержания наночастиц серебра (Ag-NPs) в бионанокөмпозитах (BNC) смесей натриевой соли альгиновой кислоты (Na-ALG), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и натриймонтмориллонита (Na-ММТ) на кинетику набухания в воде, а так же кинетику высвобождения из них ионов Ag^+ . Показано, что с ростом содержания Ag-NPs в BNC его прочность увеличивается, набухаемость снижается до 2,5 раз, а кинетика высвобождения ионов Ag^+ растет. Помимо содержания бионанокөмпозитов, было изучено влияние рН среды на высвобождение ионов серебра из көмпозитов. Было установлено, что с увеличением значения рН раствора, степень высвобождения ионов серебра тоже увеличивалась. То есть при увеличении значения рН от 1,2 до 7,4 кинетика высвобождения ионов серебра увеличивалась до 3 раз. Результаты исследований дают возможность получать биоразлагаемые, а также биодоступные көмпозиты из отечественного монтмориллонита и недорогих, доступных природных полимеров. В данной работе было показано, как можно получить пленки на основе «серебряного монтмориллонита» и полисахаридов,

оптимизировать процесс иммобилизации для длительного (продолжительного) высвобождения в водный раствор ионов Ag^+ , что делает их ценными для использования в качестве биоматериалов. Результаты, полученные в статье дают повод утверждать о возможности внедрения производства бионанокompозитов в реальное промышленное производство.

Ключевые слова: наночастицы серебра, бионанокompозит, монтмориллонит, полисахарид, высвобождение ионов серебра, механическая прочность, кинетика набухания.

IMMOBILIZATION OF SILVER NANOPARTICLES IN BIONANOCOMPOSITES OF POLYSACCHARIDE AND MONTMORILLONITE

B. M. Zhakyp , **K. B. Musabekov**, **A. E. Nurmakhanova**

al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan,
e-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru

The article presents the results of the research, in the course of which the possibility of silver immobilisation into bionanocomposites consisting of natural polymers and montmorillonite was studied, and the influence of silver nanoparticles (Ag -NPs) content in bionanocomposites (BNC) of mixtures of sodium salt of alginic acid (Na-ALG), sodium salt of carboxymethylcellulose (Na-CMC) and sodium montmorillonite (Na-MMT) on the kinetics of swelling in water, as well as the kinetics of Ag^+ ions release from them. It is shown that with the increase of Ag -NPs content in BNC its strength increases, swelling decreases up to 2,5 times, and the kinetics of Ag^+ ions release increases. In addition to the content of bionanocomposites, the influence of the pH of the medium on the release of silver ions from the composites was studied. It was found that as the pH value of the solution increased, the degree of release of silver ions also increased. That is, as the pH value increased from 1.2 to 7.4, the release kinetics of silver ions increased up to 3 times. The results of this study provide the possibility of producing biodegradable as well as bioavailable composites from native montmorillonite and inexpensive, readily available natural polymers. In this paper it was shown how films based on "silver montmorillonite" and polysaccharides can be obtained and the immobilisation process optimised for prolonged (prolonged) release of Ag^+ ions into aqueous solution, making them valuable for use as biomaterials. The results obtained in the article give reason to assert the possibility of introducing the production of bionanocomposites into real industrial production.

Keywords: nanoparticles of silver, bionanocomposite, montmorillonite, polysaccharide, silver ions release, mechanical strength, swelling kinetics.

Кіріспе. Металл күмістің және оның қосылыстарының бактерицидтік қасиеттері ежелден белгілі. Кішігірім концентрацияларда олар көптеген бактерияларға зиян келтіреді (650-ден астам патогендік микроорганизмдер [1]), бірақ адам жасушалары үшін қауіпсіз [2]. Күміс қосылыстарының бірегей микробқа қарсы және вирусқа қарсы қасиеттері жан-жақты зерттелген. Күміс пен оның қосылыстарының антибиотиктерде жоқ тамаша ерекшелігі - микроорганизмдердің мутациясын басу қабілеті [3]. Күміс пен оның қосылыстарының бұл құнды қасиеті Ag^+ иондарының жасушадағы әр түрлі ақуыз объектілерінің көбіне шабуыл жасауымен байланысты [3]. Күміс нанобөлшектері оның коллоидты бөлшектеріне

және тіпті Ag^+ иондарына қарағанда белсендірек екені анықталды [4]. Сондықтан күміс нанобөлшектерін дамытуға көп көңіл бөлінеді [5].

Металл күмістің бактерицидтік қасиеттері оның баяу тотығуымен және қоршаған ортаға Ag^+ иондарының бөлінуімен байланысты. Сондықтан нанокүміс препараттарын биоцидтік препараттардың арнайы класы ретінде пайдалану перспективті болып көрінеді [3]. Олар микроорганизмдермен максималды жанасуды қамтамасыз ететін жоғары дамыған бетінің арқасында жоғары бактерияға қарсы тиімділікке ие [3]. *E. coli*, *V. Cholera*, *P. Aeruginosa* және *Satyphys* микроорганизмдеріне олардың өсуінің логарифмдік фазасында Ag нанобөлшектерінің өлшемдерінің (3-25

нм) әсерін зерттеу V.Cholera мен P. Aeruginosa күміс нанобөлшектерінің (0, 25, 50, 75, 100 мкг мл⁻¹) зерттелген концентрация диапазоны E. coli және Satyrphys қарағанда төзімді екенін, күміс нанобөлшектерінің бактерицидтік әсері олардың мөлшеріне қатты байланысты - тек жеке диаметрі 10 нм-ден аз Ag⁺ нанобөлшектері бактерицидтік әсерге ие болатынын көрсетті. Бұл интервалда күміс нанобөлшектерінің 98% декаэдрлер мен икосаэдрлер болып табылады, бұл көп қырлыларда көп мөлшерде болатын күміс кристалындағы [6] беттер химиялық белсенділікті жоғарылатты.

Күміс нанобөлшектерінің микроорганизмдерге әсер ету механизмі күміс нанобөлшектерінің бактерия қабырғаларының күкірт және фосфоры бар аймақтарымен әрекеттесуімен және олардың белсенділігінің жоғалуымен байланысты [3].

Коллоидты күмістің бактерияға қарсы белсенділігі мен одан күміс иондарының бөліну жылдамдығы арасындағы байланысты анықтау ғалымдарды айтарлықтай қызықтырады [7]. Хитозан – Ag – поливинипирролидон (PVP) нанокомпозитінің ерітіндісіне күміс иондарының шығу жылдамдығы нанобөлшектердің бетінен оксидті қабаттың еру жылдамдығымен және металдық күмістің тотығу жылдамдығымен анықталатыны атап өтілген. Монтмориллонит пен күмістің коллоидты бөлшектері бар бионанокомпозиттерде Ag⁺ иондарының бөліну жылдамдығы Ag атомдарының диффузия жылдамдығымен және олардың тотығу жылдамдығымен анықталады [8]. Құрамында коллоидты күміс бөлшектері бар кальций альгинаты пленкаларының жоғары бактерицидтік белсенділігі де көрсетілген [9]. Жалпы алғанда, полимерлі матрицаларда имобилизацияланған күміс иондарының микробқа қарсы белсенділігі жоғары екені айқын болады. Дегенмен, тасымалдаушы құрамындағы полимер мен минералды компоненттердің қосылысы күміс иондарының тасымалдаушылармен байланысу механизмінің әртүрлі болуына байланысты мұндай микробқа қарсы композиттердің қызмет ету мерзімін ұзарту мүмкін. Мұндай композиттерді алу [10-11] жұмыстарында қарастырылды. Күміс иондарының саз балшықтары бар компо-

зиттерін саздардың пакетаралық кеңістігіне Ag⁺ иондарын енгізу арқылы да, оларды саз бөлшектерінің бетіне адсорбциялау арқылы да алуға болатыны көрсетілген; полимерлерді пайдалану олардың концентрациялары мен арақатынастарын таңдауды талап етеді. Сонымен қатар, күміс иондарын композиттерінің полимерлермен және саздармен қасиеттерін мақсатты түрде реттеу үшін осы компоненттердің барлығының әрекеттесу механизмін, композиттердің ісінуін және олардан Ag⁺ иондарының бөліну кинетикасын егжей-тегжейлі зерттеу қажет.

Соңғы жылдары күміс пен оның қосылыстарын құрамында бентонит саздарының микрожәне нанобөлшектері бар композицияларда, атап айтқанда, монтмориллонитте қолдануға көп көңіл бөлінуде [12].

Монтмориллонит қабатты құрылымды, суда ісінеді, катионды алмасуға қатысады [13-14], полимер материалдарының механикалық беріктігін арттыруға қабілетті, емдік қасиеті бар [15].

Соңғы жылдардағы зерттеулер нәтижесіне [16-17] сәйкес, монтмориллонит пен күміс негізіндегі композиттерді синтезі мен күміс иондарының бактерицидтік қасиеттері және осы тақырыптың өзектілігі дәлелденген. Алайда, аталған жұмыстарда поолимерді матрица ретінде полиэтилен, поливинил сияқты нашар ыдырайтын полимерлер [18] қолданылған.

Ал бионанокомпозиттердің полимерлі матрицасы ретінде қолданылатын натрий альгинаты мен метилцеллюлоза биоүйлесімді және биологиялық ыдырайтын болып табылады, бұл бионанокомпозиттің экологиялық тазалығын қамтамасыз етеді [12].

Сонымен қатар, монтмориллонит/хитозан негізіндегі композиттер де зерттелуде [19]. Бірақ, бұл композиттерде белсенді заттың, яғни күмістің ұзақ уақыт бойы бөлініп шығу процесі қарастырылмаған.

Бұл жұмыстың мақсаты – табиғи полимерлер, күміс нанобөлшектері және қазақстандық монтмориллонит негізіндегі қолжетімді, биологиялық ыдырайтын әрі арзан отандық бионанокомпозиттерді синтездеу және олардың физика-химиялық

касиеттерін зерттеу, күміс иондарының ұзақ уақыт бөлініп шығатын композиттер алу.

Материалдар мен әдістер. Осы жұмыста Таган кен орнының 14 горизонтының бентонитінен (Шығыс Қазақстан облысы) алынған натрий монтмориллониті (Na-ММТ), орташа молекулалық салмағы $1,08 \cdot 10^5$ («Sigma», АҚШ) альгин қышқылының натрий тұзы (Na-ALG), орташа тұтқырлықпен карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы (Na-КМЦ) («Sigma», АҚШ), МЕМСТ 4460-77 бойынша түйіршіктелген «химиялық таза» квалификациясы бар кальций хлориді (CaCl_2), («Реакхим», Ресей) глицерин, тазалығы $\geq 99,0\%$ («Sigma aldrich», АҚШ).

Күміс нанобөлшектерінің (Ag-NPs) көзі ретінде колларгол фармацевтикалық препараты қолданылды.

Бионанокомпозиттік пленкалар BNC гидрогелі көлемінде Na-ALG, Na-КМЦ, CaCl_2 , глицерин, күміс нанобөлшектері Ag-NPs және Na-ММТ макромолекулаларының біркелкі таралуын қамтамасыз ету арқылы алынады [15]. Осы мақсатта Na-КМЦ (3%) және Na-ALG (2%) сулы ерітінділері бөлек дайындалды. Содан кейін олар 1:2 қатынасында араластырылды. Бөлек түрде 1:0,037 қатынасында бентонит пен колларгол (Ag-ММТ) қоспасы дайындалды [10]. Әрі қарай құрамында 3%, 6%, 8% және 10% Ag-ММТ (BNC құрамының қатынасы негізінде) бар гидрогель суспензиясы алынды. Ол үшін магнитті араластырғышта 20 минут араластыра отырып, 1:2 қатынасындағы Na-КМЦ (3%) және Na-ALG (2%) қоспасына жоғарыда көрсетілген концентрацияларға сәйкес келетін Ag-ММТ енгізілді. Пленкалардың серпімділігін қамтамасыз ету үшін ерітіндіге глицерин (Ag-ММТ массасына тең) қосылды, беріктік үшін гидрогельдің жалпы көлеміне 1:100 қатынасында 1% CaCl_2 ерітіндісі қосылды. CaCl_2 және Na-ALG өзара әрекеттесу нәтижесінде ерімейтін кальций альгинаты түзілді, бұл бионанокомпозиттерге ұзақ уақыт сулы ерітіндіде ерімеуге және ұзақ уақыт бойы күміс иондарын босатуға мүмкіндік береді. Осыдан кейін алынған суспензиядан 10 мл диаметрі 85 мм Петри табақшасына қосылып, $20 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді [12].

Ісіну кинетикасын анықтау. Бионанокомпозиттердің ісіну кинетикасын анықтау үшін оның алдын ала аналитикалық таразыда өлшенген құрғақ үлгісі тазартылған суы бар ыдысқа салынды. 20°C температурада 120 минут (t) ішінде оның салмағы 5-тен 30 минутқа дейінгі аралықпен анықталды. BNC кинетикасын анықтау үшін дәлдігі 0,0001 г болатын Kern аналитикалық таразылары (KERN & Sohn GmbH, Германия) қолданылды.

Полимердің ісіну дәрежесі мына формуламен анықталады:

$$swel = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

m_0 , m – полимердің ісінуге дейінгі және кейінгі массалары [12].

Пленкалардың беріктігін анықтау. Пленкалардың соққыға беріктігі Константа У1-А құрылғысында МЕМСТ 4765-73 сәйкес, пластинаға жүктің еркін түсуі кезінде пленка деформациясы негізінде, белгілі бір биіктіктен h , м. түсетін жүктің потенциалдық энергиясының мәнімен көрсетілді. Сынақ $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ және ауаның салыстырмалы ылғалдылығы $65 \pm 5\%$ жүргізілді. Анықтау кемінде үш рет жүргізілді [12].

Күміс иондарының бөліну кинетикасын анықтау. Ag^+ иондарының бөліну кинетикасы олардың ерітіндідегі концентрациясының өзгеру жылдамдығымен анықталды

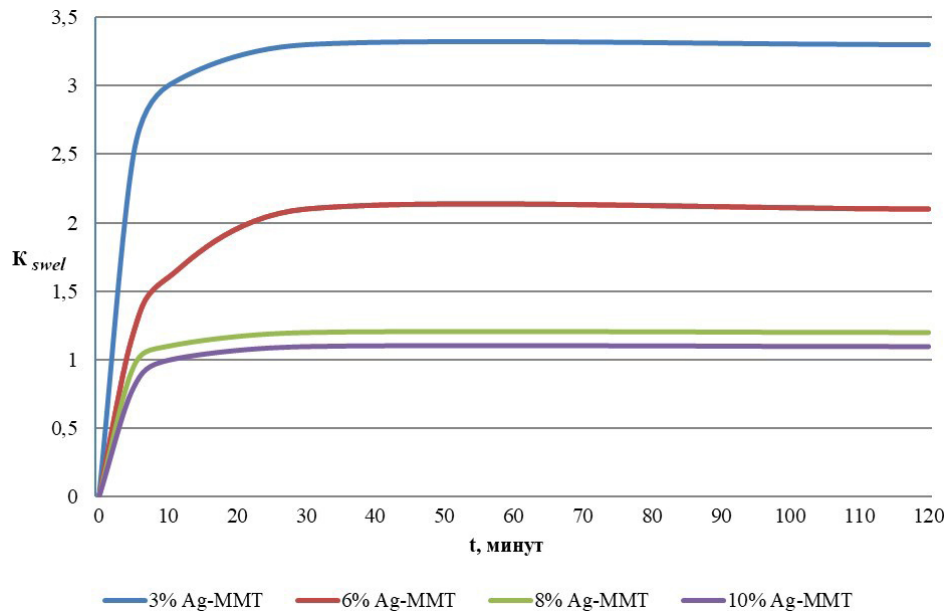
$$F = \frac{C_t}{C_\infty}, \quad (2)$$

мұндағы C_t және C_∞ - t уақытындағы Ag^+ иондарының концентрациясы және мүмкін болатын максималды концентрациясы. Бионанокомпозиттерден күміс иондарының бөліну кинетикасын анықтау үшін аналитикалық таразыда өлшенген 0,1 г құрғақ үлгі 30 мл тазартылған су және физикалық ерітіндісі бар ыдыстарға салынды. Ag^+ иондарының концентрациясы Agilent 8453E УК спектрофотометрін (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Германия) пайдалана отырып, 405 нм [14] толқын ұзындығында 15 тәулік бойы анықталды. Күміс иондарының

бөліну кинетикасының ортаның рН мәніне тәуелділігін анықтау үшін бұл талдау 3 түрлі рН 1,2; 5,0; және 7,4 физикалық ерітінділерде жүргізілді.

Нәтижелер мен талқылау. Бионанокомпозиттердің сумен әрекеттесуі осы материалдарды практикалық қолдану салаларын анықтайтын маңызды қасиеттердің бірі болып табылады. 1-суретте бионанокомпозиттердің судағы ісіну

кинетикасы көрсетілген. Қарастырылып отырған бионанокомпозиттер өте тез ісінетінін атап өтуге болады - тепе-теңдік мәндері (K_{swel}) ~30 минутта орнатылады. Сонымен қатар, бионанокомпозиттегі Ag-MMT мөлшерінің жоғарылауымен олардың ісінуі төмендейді - Ag-MMT мөлшері 3%-дан (BNC-1) 10%-ға (BNC-4) жоғарылағанда, тепе-теңдік ісіну коэффициентінің мәні (K_{swel}) ~2.5 есе төмендейді.



1-сурет - Бионанокомпозиттердің судағы ісіну кинетикасы, $t=20^{\circ}\text{C}$

Алынған құрылымның қасиеттері, атап айтқанда, тордың тығыздығы, оның механикалық беріктігі және ол арқылы дәрілік заттарды тасымалдау кинетикасы, оның құрамындағы Na-MMT нанобөлшектерінің мөлшерімен анықталады.

Бұл күмістің амин топтары және гидроксил топтары бар хелат қосылыстарының түзілуіне байланысты үш өлшемді BNC торында қосымша тігіс түйіндерінің пайда болуына байланысты болуы мүмкін [20]. Байқалған құбылысты түсіндіру үшін ион алмастырғыш шайырлардың гидратация механизмі туралы қазіргі заманғы өкілдерге жүгінуге болады, оларда әлсіз қышқылды иониттерде сияқты функционалды $-\text{COO}-$ топтарының болуына байланысты аталған шайырлар сияқты бионанокомпозиттер деп тануға болады.

Ионалмастырғыштарды сумен гидратациялау механизмін ИҚ-спектроскопия арқылы зерттеу негізінде құрылған Цундельдің идеялары бойынша бұл процесс су молекулаларының қарсы ионмен, біздің жағдайда Na-KMЦ құрамындағы Na^+ және Ag-MMT бар бионанокомпозиттік пленкадағы Ag^+ иондарымен әрекеттесуінен басталады. Қарсы ион бірінші су молекуласын бекітіп, полимер матрицасында ($-\text{COO}-$) бекітілген топтан біршама алыстайды. Кейінгі гидратация қабаттары қарсы ион мен бекітілген топтың арасында да, айналасында да түзіледі. Қарсы ион радиусы ұлғайған сайын ион зарядының тығыздығының төмендеуіне байланысты оның гидратациясы әлсірейді.

Осылайша, Na-KMЦ-ден BNC-ге өткенде пленкалардың ісінуінің төмендеуін Na^+ иондары-

нан аз гидратталған Ag^+ иондарының мөлшерінің жоғарылауымен түсіндіруге болады.

Екінші жағынан, бионанокомпозитті құрылымдайтын монтмориллониттің коллоидты бөлшектері де оның ісінуін азайтады деп болжауға болады. Сондықтан құрамында Ag -ММТ коллоидты бөлшектері бар бионанокомпозиттердің байқалған ісінуінің төмендеуін осы екі әсердің

суперпозициясы ретінде қарастыруға болады.

ВНС тәжірибеде, атап айтқанда, тамақ өнімдерін орау материалы ретінде, биоқолғаптар ретінде және т.б. пайдаланылған кезде, олардың механикалық беріктігінің маңызға зор. Осыған байланысты ВНС құрамының олардың соққыға беріктігіне әсері зерттелді (1-кесте).

1-кесте- Бионанокомпозиттердің соққыға беріктігі

№	Бионанокомпозит	Соққыға беріктігі, Н•м
1	BNC-1	2750
2	BNC-2	2870
3	BNC-3	2950
4	BNC-4	3030

Алынған нәтижелерді талдау, қарастырылып отырған ВНС пленкаларының механикалық беріктігі олардағы Ag -NPs мөлшерінің жоғарылауымен жоғарылау тенденциясын көрсетеді. Бұл нәтижелерді жоғарыда аталған ВНС торларының тығыздығымен түсіндіруге болады.

Бионанокомпозиттерді қолданудың дәстүрлі бағыттарының бірі, олардың ұзақ уақыт бойы шығарылуын қамтамасыз ету үшін, құрамына бактерицидтік препараттарды иммобилизациялау болып табылады.

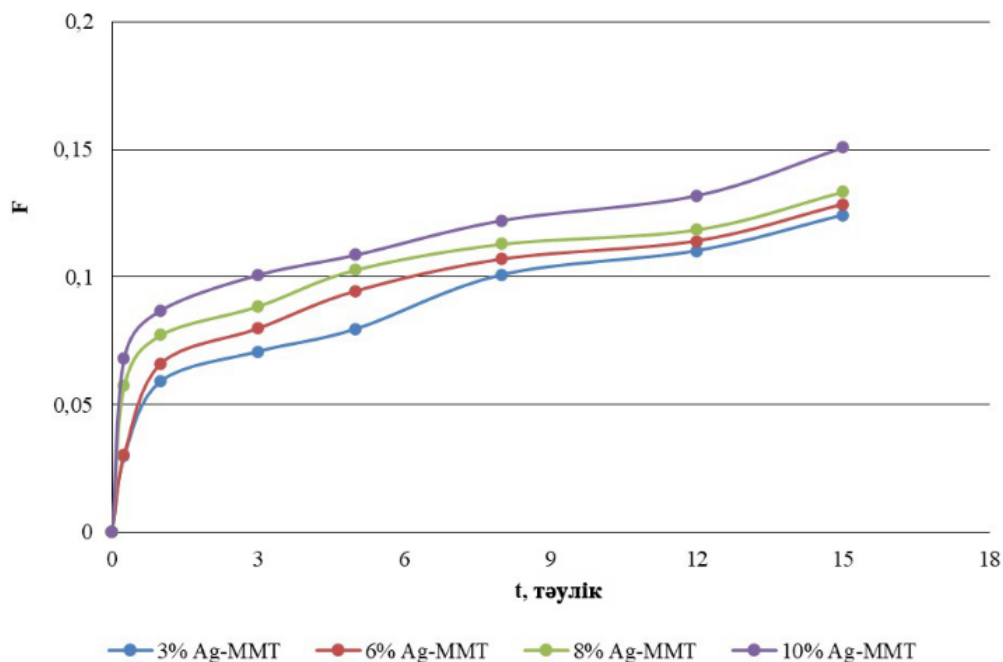
Коллоидты химиялық көзқарас тұрғысынан бионанокомпозиттер полимердің үздіксіз дисперсиялық ортасынан және дисперсті фазадан – толтырғыштың коллоидты бөлшектерінен – бұл жағдайда Ag -ММТ бөлшектерінен тұратын толтырылған полимерлі материалдардың бір түрі болып табылады. Мұндай жүйелердің реологиялық, оның ішінде механикалық қасиеттері, полимердің адсорбциялық қабаты арқылы толтырғыш бөлшектерінің бір-бірімен коагуляциялық құрылымының түзілуімен анықталады. Бұл процесс макромолекула сегменттерінің Гиббс бос энергиясы артық толтырғыш бөлшектердің бетімен әрекеттесуі нәтижесінде полимердің адсорбциялық қабатының күшеюімен жүреді. Бұл ұстаным академик П.А. Ребиндер мен оның әріптестері белгілеген құрылымсыз полимер ерітіндісінде

толтырғыш бөлшектердің - белсенді титан диоксиді мен бентонит сазының үздіксіз құрылымдық торын қалыптастыруда расталды.

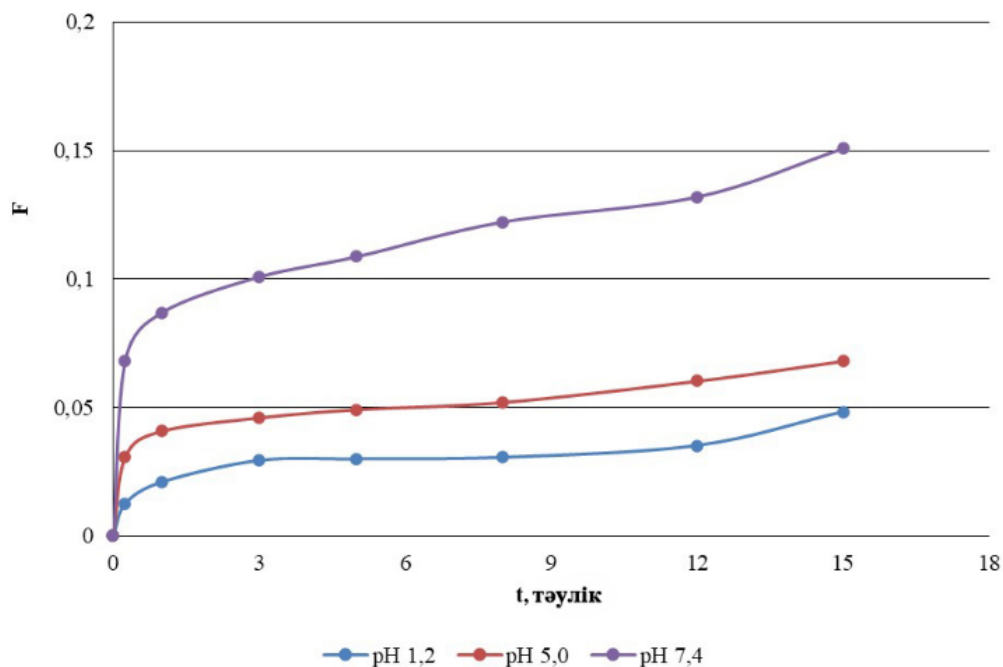
Толтырылған полимерлердің механикалық қасиеттерінің олардағы толтырғыштың құрамына өте тәуелділігімен сипатталады. Бұл толтырғыш концентрациясының жоғарылауымен толтырғыш бөлшектердің бетіндегі макромолекулалардың адсорбциялық қабаттарының үлесінің өзгеруіне байланысты [21]. Толтырғыштың дисперсия дәрежесінің жоғарылауымен толтырылған полимерде кеңістіктік коагуляциялық құрылым пайда болатын толтырғыштың минималды концентрациясы төмендейді.

Жоғарыда атап өтілгендей, бионанокомпозиттерде иммобилизацияланған күміс иондарының бөліну кинетикасы негізінен осы бөлшектердің суды сіңіруімен анықталады. Осыған байланысты, бұл жұмыста бионанокомпозиттерден Ag^+ иондарының бөлінуі зерттелді. 2-3-суреттерден Ag^+ иондарының бөлінуі жылдам емес, кинетикалық процесс екені анық көрінеді. 15 тәулік бойы әртүрлі рН мәндерінде, сондай-ақ, ВНС құрамындағы Ag -ММТ мөлшеріне байланысты бионанокомпозиттерден белсенді заттың бөліну дәрежесі біртіндеп өсті. Он бес тәулікте бұл процесс әлі біткен жоқ. Ортаның рН жоғарылаған сайын Ag^+ иондарының бөлінуі артады (3-сурет).

2-суретте BNC-дан Ag^+ иондарының бөліну кинетикасы көрсетілген. Ag -NPs мөлшерінің жоғарылауымен, BNC ісінуінің төмендеуіне қарамастан, процесің кинетикасы артатынын атап өтуге болады. Мұны қарастыратын BNC құрылымында Ag^+ иондарының диффузиясы үшін жеткілікті мәні бар торлардың түзілуімен түсіндіруге болады.



2-сурет- BNC-тен Ag^+ иондарының судағы бөліну кинетикасы, $t=20^{\circ}C$



3-сурет - Әртүрлі pH мәндеріндегі BNC-ден Ag^+ иондарының физикалық ерітіндідегі бөліну кинетикасы, $t=20^{\circ}C$

Осыған ұқсас нәтижелер [22] жұмысында бионанокөміпозиттердің су сіңіруін және олардан Ag^+ иондарының бөліну кинетикасын зерттеу кезінде алынған. Көміпозиттегі Ag -ММТ мөлшері неғұрлым жоғары болса, соғұрлым Ag^+ иондары тезірек бөлінеді. Келтірілген жұмыста Ag^+ иондары ВНС-ден бөлінген кезде оң зарядталған полимерлі матрицада диффузияланатынын ескерген жөн. Біздің қарастырып отырған альгин қышқылының натрий тұзына және карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзына негізделген ВНС-ден Ag^+ иондары теріс зарядталған полимерлі ортада диффузияланады. Бұл жағдайда ион алмасу процесінің өтуін жоққа шығаруға болмайды. Демек, осы жұмыста зерттелген ВНС-дан Ag^+ иондарының бөліну кинетикасы аталған [22] процесстен ерекшеленуі керек.

Қорытынды. Микробқа қарсы, биоцидтік препараттар мен коллоидты күміс негізіндегі өнімдердің ассортиментін кеңейту үшін коллоидты күміс бөлшектері қабатталған монтмориллонит силикаты құрылымында иммобилизацияланды.

Альгин қышқылының натрий тұзы, карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы, күміс нанобөлшектері Ag -NPs, кальций хлориді, глицерин және натрий монтмориллониті Na -ММТ қоспалары негізінде жаңа бионанокөміпозиттер-

дің пленкалары алынды. Құрамында Ag -NPs жоғарылаған сайын пленкалардың механикалық беріктігі артып, судағы ісінуі, керісінше, төмендейтіні анықталды. Бұл бионанокөміпозиттердің полимерлік торларының тығыздалуына байланысты болуы мүмкін. Бионанокөміпозиттерден Ag^+ иондарының бөліну кинетикасы негізінен оның осы ВНС құрамындағы мөлшерімен, Ag -NPs мөлшерінің жоғарылауымен, сондай-ақ, қоршаған ортаның рН мәнінің жоғарылауымен анықталады. Бұл Ag^+ иондарының диффузиясы үшін бионанокөміпозиттерде өлшемдері жеткілікті болатын полимерлік торлардың пайда болуын көрсетеді.

Осылайша, белсенді заттардың, яғни күміс иондарының, реттеуге келетін және ұзақ бөлініп шығарылатын бионанокөміпозиттерді синтездеуге болады.

Алынған нәтижелер дәрілік, биоцидтік, бактерицидтік препараттардың, биологиялық ыдырайтын, биоүйлесімді, биополимерлі матрицаларын және тамақ өнімдеріне, көкөністер мен жемістерге арналған қаптапаларды жобалау үшін пайдалы болуы мүмкін.

Қаржыландыру. Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті (Грант № АР19677207) қаржыландырды.

Әдебиеттер

1. Pessanha N.F.N., Coelho G.L.V. Study on the production of silver/modified clay nanocomposites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2013. – Vol. 1547, – P. 167–172. DOI:10.1557/opl.2013.565
2. K.I. Batersch. Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids // Journal of Antimicrobial Chemotherapy – 2004 – Vol. 54 – P. 546–548. DOI: 10.1093/jac/dkh349
3. Ю. А. Крутяков, А.А.Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В.Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы.// Успехи химии. – 2008. – Т. 77, №3. – С.242-269. DOI:10.1070/RC2008v077n03ABEH003751
4. Balachandran Y.L. et al. Differently Environment Stable Bio-Silver Nanoparticles: Study on Their Optical Enhancing and Antibacterial Properties // PLoS One. – 2013. – Vol. 8, № 10. – P. 1–14. DOI:10.1371/journal.pone.0077043
5. О.Я. Урюпина, Е. К. Уродкова, Е. С. Жаворонок, В. В. Высоцкий, И. Н. Сенчихин. Синтез монодисперсных наночастиц серебра в растворах хитозана // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81, № 2. – С. 263-267. DOI: 10.1134/S0023291219020174

6. D.W. Hatchett, H.S. White. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996 – Vol. 1006, №28. – P. 9854–9859.
7. Wang, B., Liu, X., Ji, Y., Ren, K., & Ji, J. (2012). Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. // *Carbohydrate Polymers*. – 2012.– Vol. 90. – P. 8–15. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.080
8. Sotiriou, G. A., Meyer, A., Knijnenburg, J. T. N., Panke, S., & Pratsinis, S. E. Quantifying the origin of released Ag⁺ ions from nanosilver // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 23. – P. 15929–15936. DOI: 10.1021/la303370d
9. Ю.Л. Буркова, И.А. Беленёва, Ю.А. Щипунов. Бактерицидные пленки альгината натрия с наноразмерными частицами серебра // *Коллоидный журнал*. – 2015. – Т. 77, №6. – С. 714-722.
10. de Azeredo, H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. // *Trends in Food Science & Technology*. – 2013 – Vol. 30. – P. 56–69. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.11.006
11. Kamyar Shameli, Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Yunus, Abdolhossein Rustaiyan, Nor Azowa Ibrahim, Mohsen Zargar, Yadollah Abdollahi. Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity // *International Journal of Nanomedicine* – 2010 – Vol.5. – P. 875–887. DOI: 10.2147/IJN.S13632
12. Shameli K. et al. Synthesis and characterization of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity. // *Int. J. Nanomedicine*. – 2011. – Vol. 6. – P. 271–284. DOI:10.2147/IJN.S16043
13. Mishra R.K. et al. Antimicrobial and in vitro wound healing properties of novel clay based bionanocomposite films // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2014. – Vol. 25, № 8. – P. 1925–1939. DOI:10.1007/s10856-014-5228-y
14. Alcântara A.C.S. et al. Effective intercalation of zein into Na-montmorillonite: Role of the protein components and use of the developed biointerfaces // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 1772–1782. DOI:10.3762/bjnano.7.170
15. Makwana D. et al. Characterization of Agar-CMC/Ag-MMT nanocomposite and evaluation of antibacterial and mechanical properties for packaging applications // *Arab. J. Chem.* – 2020. – Vol. 13, № 1. – P. 3092–3099. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.017
16. Quang Lich Nguyen, Dai Vuong Le, Anh N. Phan, and Van Duy Nguyen. Synthesis of Biodegradable and Antimicrobial Nanocomposite Films Reinforced for Coffee and Agri-Food Product Preservation // *ACS Omega* – 2023 – Vol. 8, №45. – P. 42177-42185. DOI: 10.1021/acsomega.3c04017
17. Seok-In Hong, Long-Feng Wang, Jong-Whan Rhim. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity // *Food Packaging and Shelf Life* – 2022 – Vol. 31 – P. 100784. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100784>
18. Ekta B. Jadhav, Mahipal Singh Sankhla, Rouf Ahmad Bhat, D.S. Bhagat. Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* – 2021 – Vol. 16 – P. 100608. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100608>
19. Yang K, Shen L, Zhang L, Sun W, Zou Y, Ren Y, Zeng R. Antibacterial Activity and Biocompatibility of Ag-Montmorillonite/Chitosan Colloidal Dressing in a Skin Infection Rat Model: An In Vitro and In Vivo Study // *J Funct Biomater* – 2023 – Vol. 14, №9 . – P. 470. doi: 10.3390/jfb14090470.
20. Alba M.D. et al. Bionanocomposites based on chitosan intercalation in designed swelling high- charged micas // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 1–9. DOI:10.1038/s41598-019-46495-z

-
21. Плотникова Л.В., Успенская М.В. Игнатъева Ю.А. Модификация обогащенного бентонита ионами серебра // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции № 1. – г. Тюмень, 2016. – С. 48-51.
22. Lavorgna M. et al. MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity // Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd. – 2014. – Vol. 102, № 1. – P. 385–392. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.11.026

References

1. Pessanha N.F.N., Coelho G.L.V. Study on the production of silver/modified clay nanocomposites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2013. – Vol. 1547, – P. 167–172. DOI:10.1557/opl.2013.565
2. K.I. Baterseh. Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids // Journal of Antimicrobial Chemotherapy – 2004 – Vol. 54 – P. 546–548. DOI: 10.1093/jac/dkh349
3. Yu. A. Krutyakov, A.A.Kudrinskii, A.Yu. Olenin, G.V.Lisichkin. Sintez i svoistva nanochastits serebra: dostizheniya i perspektivy.// Uspekhi khimii. – 2008. – T. 77, №3. – S.242-269. DOI:10.1070/RC2008v077n03ABEH003751 [in Russian]
4. Balachandran Y.L. et al. Differently Environment Stable Bio-Silver Nanoparticles: Study on Their Optical Enhancing and Antibacterial Properties // PLoS One. – 2013. – Vol. 8, № 10. – P. 1–14. DOI:10.1371/journal.pone.0077043
5. O.Ya. Uryupina, E. K. Urodkova, E. S. Zhavoronok, V. V. Vysotskii, I. N. Senchikhin. Sintez monodispersnykh nanochastits serebra v rastvorakh khitozana // Kolloidnyi zhurnal. – 2019. – T. 81, № 2. – S. 263-267. DOI: 10.1134/S0023291219020174 [in Russian]
6. D.W. Hatchett, H.S. White. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver. // The Journal of Physical Chemistry. – 1996 – Vol. 1006, №28. – P. 9854–9859.
7. Wang, B., Liu, X., Ji, Y., Ren, K., & Ji, J. (2012). Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. // Carbohydrate Polymers. – 2012.– Vol. 90. – P. 8–15. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.080
8. Sotiriou, G. A., Meyer, A., Knijnenburg, J. T. N., Panke, S., & Pratsinis, S. E. Quantifying the origin of released Ag⁺ ions from nanosilver // Langmuir. – 2012. – Vol. 23. – P. 15929–15936. DOI: 10.1021/la303370d
9. Yu.L. Burkova, I.A. Beleneva, Yu.A. Shchipunov. Bakteritsidnye plenki al' ginata natriya s nanorazmernymi chastitsami serebra // Kolloidnyi zhurnal. – 2015. – T. 77, №6. – S. 714-722. [in Russian]
10. de Azeredo, H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. // Trends in Food Science & Technology. – 2013 – Vol. 30. – P. 56–69. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.11.006
11. Kamyar Shameli, Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Yunus, Abdolhossein Rustaiyan, Nor Azowa Ibrahim, Mohsen Zargar, Yadollah Abdollahi. Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity // International Journal of Nanomedicine – 2010 – Vol.5. – P. 875–887. DOI: 10.2147/IJN.S13632
12. Shameli K. et al. Synthesis and characterization of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity. // Int. J. Nanomedicine. – 2011. – Vol. 6. – P. 271–284. DOI:10.2147/IJN.S16043
13. Mishra R.K. et al. Antimicrobial and in vitro wound healing properties of novel clay based bionanocomposite films // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2014. – Vol. 25, № 8. – P. 1925–1939. DOI:10.1007/s10856-

014-5228-y

14. Alcântara A.C.S. et al. Effective intercalation of zein into Na-montmorillonite: Role of the protein components and use of the developed biointerfaces // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 1772–1782. DOI:10.3762/bjnano.7.170
15. Makwana D. et al. Characterization of Agar-CMC/Ag-MMT nanocomposite and evaluation of antibacterial and mechanical properties for packaging applications // *Arab. J. Chem.* – 2020. – Vol. 13, № 1. – P. 3092–3099. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.017
16. Quang Lich Nguyen, Dai Vuong Le, Anh N. Phan, and Van Duy Nguyen. Synthesis of Biodegradable and Antimicrobial Nanocomposite Films Reinforced for Coffee and Agri-Food Product Preservation // *ACS Omega* – 2023 – Vol. 8, №45. – P. 42177-42185. DOI: 10.1021/acsomega.3c04017
17. Seok-In Hong, Long-Feng Wang, Jong-Whan Rhim. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity // *Food Packaging and Shelf Life* – 2022 – Vol. 31 – P. 100784. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100784>
18. Ekta B. Jadhav, Mahipal Singh Sankhla, Rouf Ahmad Bhat, D.S. Bhagat. Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* – 2021 – Vol. 16 – P. 100608. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100608>
19. Yang K, Shen L, Zhang L, Sun W, Zou Y, Ren Y, Zeng R. Antibacterial Activity and Biocompatibility of Ag-Montmorillonite/Chitosan Colloidal Dressing in a Skin Infection Rat Model: An In Vitro and In Vivo Study // *J Funct Biomater* – 2023 – Vol. 14, №9 . – P. 470. doi: 10.3390/jfb14090470.
20. Alba M.D. et al. Bionanocomposites based on chitosan intercalation in designed swelling high- charged micelles // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9(1). – P. 1–9. DOI:10.1038/s41598-019-46495-z
21. Plotnikova L.V., Uspenskaya M.V. Ignat'eva Yu.A. Modifikatsiya obogashchennogo bentonita ionami serebra // *Sbornik nauchnykh trudov po itogam mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii № 1.* – g. Tyumen', 2016. – S. 48-51. [in Russian]
22. Lavorgna M. et al. MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity // *Carbohydr. Polym.* Elsevier Ltd. – 2014. – Vol. 102, № 1. – P. 385–392. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.11.026

Авторлар туралы мәліметтер

Жақып Б.М.- докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, e-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru;

Мусабеков Қ.Б. - профессор, химия ғылымдарының докторы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан e-mail: kuanyszbek.musabekov@kaznu.kz;

Нурмаханова А.Е.- магистрант, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, e-mail: nurainura01@gmail.com

Information about the authors

Zhakyp B.M. – PhD Student, al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru;

Musabekov K.B. - Doctor of chemical Sciences, Professor, al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: kuanyszbek.musabekov@kaznu.kz;

Nurmakhanova A.E. – master's student, al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: nurainura01@gmail.com