Әль–Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
коммерциялық емес акционерлік қоғам

ӘОЖ 661.728(043) Қолжазба құқығында

**РАХИМОВА БИБИГУЛ УАЛИЕВНА**

# Модифицирленген наноцеллюлозаны алу және биомедицинада қолдану

6D073000–Наноматериалдар және нанотехнологиялар

Философия докторы (PhD) дәрежесін
алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесшісі:
PhD Кудайбергенов К.К.;

Шетелдік ғылыми кеңесшісі:
Брайтон университетінің
PhD профессоры,
Михаловский С.В.

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2024 жыл

**МАЗМҰНЫ**


| | | |
|---|---|---|
| | **НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР** | **4** |
| | **БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР** | **5** |
| | **КІРІСПЕ** | **6** |
| **1** | **ӘДЕБИ ШОЛУ** | **12** |
| 1.1 | Бактериалды наноцеллюлозаның жалпы сипаттамасы | 12 |
| 1.1.1 | Бактериалды наноцеллюлозаның құрылысы мен құрылымы | 12 |
| 1.1.2 | Бактериалды наноцеллюлозаның физика–химиялық және физика–механикалық қасиеттері | 17 |
| 1.2 | Бактериалды наноцеллюлозаның өндірушілері | 21 |
| 1.2.1 | Бактериалды наноцеллюлоза өндірушілерінің штаммдарының жалпы сипаттамасы | 21 |
| 1.2.2 | Бактериалды наноцеллюлозаны түзетін бактериялардың қоректік қажеттіліктері | 26 |
| 1.2.3 | Бактериалды наноцеллюлоза синтезінің механизмі | 29 |
| 1.3 | Бактериалды наноцеллюлоза негізіндегі композиттер | 31 |
| 1.3.1 | Биокомпозиттер жасау үшін қолданылатын қосымша агенттер | 31 |
| 1.3.2 | Бактериалды наноцеллюлоза негізіндегі гибридті нанокомпозиттік материалдар. | 34 |
| 1.4 | Бактериалды наноцеллюлозаның қолданылу саласы | 37 |
| **2** | **ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ** | **42** |
| 2.1 | Зерттеу объектілері | 42 |
| 2.2 | Зерттеу әдістері | 42 |
| 2.3 | Бактериялды наноцеллюлозаны және оның негізіндегі модифицирленген биокомпозитті алу. | 42 |
| 2.3.1 | Стандартты *Hestrin–Schramm* қоректік ортаның құрамын модифицирлеу | 42 |
| 2.3.2 | Бактериалды наноцеллюлоза *Gluconacetobacter xylinus C–3* штаммымен синтездеу | 43 |
| 2.4 | Наноцеллюлоза синтезіне алоэ вера сығындысын қоректік ортаға тікелей қосу арқылы модифицирленген биокомпозит алу. | 43 |
| 2.5 | Модифицирленген биокомпозит матрицасына күміс бөлшектерін гидротермиялық әдіспен тотықсыздадыру арқылы енгізу. | 44 |
| 2.6 | Алынған өнімнің сапа көрсеткіштерін анықтау | 45 |
| 2.6.1 | Целлюлозаның ісіну дәрежесін анықтау | 45 |
| 2.6.2 | Целлюлозаның шығымын анықтау | 46 |
| 2.6.3 | Целлюлозаның ылғалдылығын анықтау | 47 |
| 2.6.4 | Целлюлозадағы күлдің құрамын анықтау әдісі | 47 |
| 2.6.4 | α – целлюлозаның мөлшерін анықтау | 48 |
| 2.6.6 | Целлюлозаның орташа полимерлену дәрежесін анықтау | 49 |
| 2.6.7 | Целлюлозаның созылу беріктігін анықтау | 51 |
| 2.7 | Қолданылған физико–химиялық зерттеу әдістерінің сипаттамасы | 54 |

| | | |
|---|---|---|
| 2.7.1 | Инфрақызыл (ИҚ) спектроскопия әдісі | 54 |
| 2.7.2 | X–ray дифрактометрілік талдау әдісі | 54 |
| 2.7.3 | Ультра күлгін (УК) спектроскопия әдісі | 55 |
| 2.7.4 | Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі | 55 |
| 2.7.5 | Брунауэр–Эмметт–Теллер (БЭТ) әдісімен кеуек өлшемі және бетінің ауданын талдау әдісі | 55 |
| 2.7.6 | Тегіс беттерде жанасу бұрышын анықтау | 56 |
| 2.7.7 | Микробқа қарсы қасиеттерін зерттеу. | 57 |
| 2,7.8 | Суды сіңіру қабілетін анықтау | 57 |
| 3 | **ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ** | **58** |
| 3.1 | *Gluconacetobacter xylinum C–3* штаммы қатысында бактериалды наноцеллюлозның синтезі және оның физика – химиялық қасиеттері. | 58 |
| 3.1.1 | Стандартты *Hestrin–Schramm* қоректік ортаның құрамын модифицирлеу | 58 |
| 3.1.2 | Бактериалды наноцеллюлоза *Gluconacetobacter xylinus C–3* штаммымен синтездеу және оның физика – химиялық қасиеттерін зерттеу. | 65 |
| 3.2 | Наноцеллюлоза негізінде биокомпозиттер алу және олардың қасиеттерін зерттеу. | 73 |
| 3.2.1 | Наноцеллюлоза синтезіне алоэ вера сығындысын қоректік ортаға тікелей қосу арқылы модифицирленген биокомпозит алу. | 73 |
| 3.2.2 | НЦ/АэВ биокомпозитінің физика–химиялық қасиеттері | 76 |
| 3.3 | Модифицирленген биокомпозит матрицасына күміс бөлшектерін енгізу арқылы антибактериалдық қасиеті бар биокомпозит алу. | 86 |
| 3.3.1 | НЦ /АэВ/Ag композитінің физика–химиялық қасиеттері. | 89 |
| 3.3.2 | НЦ /АэВ/Ag композиттерінің микробқа қарсы белсенділігін анықтау | 97 |
| 3.4 | НЦ /АэВ/Ag гель пленкаларының адсорбциялық және десорбциялық қасиеттері | 99 |
| | **ҚОРЫТЫНДЫ** | **103** |
| | **ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР КӨЗДЕРІ** | **104** |
| | **ҚОСЫМШАЛАР** | **119** |

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандарттқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

| | |
|---|---|
| МемСТ 7.32–2001 | Ғылыми–зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері. |
| МемСТ 7.1–2003 | Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Жалпы талаптар мен құрастыру ережелері. |
| ASTM D1348–94(2008) | Целлюлозаның ылғалдылығын анықтау |
| ASTM D 588 (2000) | β–целлюлозаның мөлшерін анықтау |
| ISO/DIS 21436 | Қалдық лигнинді анықтау |
| ASTM D 5896–96 (2019) e1 | Гемицеллюлозаның мөлшерін анықтау |
| МемСТ 1497–84 | Созуға сынау әдістері |
| МемСТ 7516–75 | Ісіну дәрежесін анықтау |
| МемСТ 16932–93 | Целлюлоза. Құрғақ заттардың құрамын анықтау |
| МемСТ 6840— 78 | Күлділік дәрежесін анықтау |
| МемСТ 23904–79 | Жанысу бұршы бойынша сулауды анықтау және таралу аймағы |
| МемСТ 9105–74 | Полимерленудің орташа дәрежесін анықтау әдісі |
| ҚазРСТ 1308–2004 | Пластиналар санау әдісі |
| МемСТ 8.417–81 | Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердің бірліктері. |
| МемСТ 8.315–97 | Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер. |
| МемСТ 8.563–2009 | Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері. |
| МемСТ 29252–91 | Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар. Бюреткалар. Жалпы талаптар. |
| МемСТ 12.1.008–77 | Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар. |

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

| | |
|---|---|
| БНЦ | Бактериалды наноцеллюлоза |
| БНЦ/АэВ | Бактериалды наноцеллюлоза және алоэ вера |
| БНЦ/ Ag | Бактериалды наноцеллюлоза және күміс бөлшектері |
| ИҚ–спектрі | Инфрақызыл спектрі |
| УК–спектрі | Ультра күлгін спектрі |
| СЭМ | Сканерлеуші электрондық микроскоп |
| БЭТ әдісі | Брунауэр, Эммет және Теллер әдісі |
| X–Ray | Рентгенофазалық талдау |
| CI | Кристалдық индекс |
| CSR | Когерентті шашырау аймағы |
| МПа | Мегапаскаль |
| см | Сантиметр |
| мм | Миллиметр |
| мкм, μм | Микрометр |
| мл | Миллилитр |
| г | Грамм |
| л | Литр |
| нм | Нанометр |

# КІРІСПЕ

**Диссертациялық жұмыстың жалпы сипаттамасы:**

Диссертациялық жұмыс емдік қасиеті бар биомедициналық мақсаттағы модифицирленген наноцеллюлоза материалдарын әзірлеуге және олардың тиімділігін зертханалық растау үшін әдістемелік принциптерін негіздеуге арналған.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Соңғы жылдары биоүйлесімді және биологиялық ыдырайтын материалдарға қызығушылық айтарлықтай артты, өйткені олар тіндердің регенерациясын, дәрі–дәрмек жеткізуді және имплanттарды қоса алғанда, әртүрлі медициналық мәселелерге перспективті шешімдер ұсынады. Наноцеллюлоза өзінің бірегей қасиеттерінің арқасында бұл салада алдыңғы қатарда.

Наноцеллюлоза – әртүрлі биологиялық көздерден алуға болатын нано өлшемді целлюлоза талшықтарынан тұратын материал. Ол жоғары беріктік пен қаттылыққа, химиялық инерттілікке, биоыдырауға және биоүйлесімділікке ие.

Наноцеллюлоза синтезі процестерді дамыту және масштабтау кезінде ескеретін маңызды бірқатар техникалық және экономикалық қиындықтарға тап болады. Негізгі проблемалардың бірі – наноцеллюлоза өндірудің жоғары құны, әсіресе дәстүрлі әдістерді қолдану кезінде механикалық ұнтақтау.

Наноцеллюлозаны өндіруде қызықтыратын әдіс – *Gluconacetobacter* тектес бактерияларды, әсіресе қант ерітінділерінен бактериялық наноцеллюлозаны синтездеу қабілетімен танымал *Gluconacetobacter xylinus* сияқты түрлерді пайдалану. Бұл бактериялар жоғары созылу беріктігі, икемділік және бірегей гель тәрізді құрылымдарды қалыптастыру қабілеті сияқты бірегей қасиеттері бар таза, жоғары молекулалы целлюлозаны өндіре алады.

Зерттеулер өндірілетін целлюлозаның шығымдылығы мен сапасын арттыру үшін қоректік орталардың құрамын оңтайландыруға бағытталған. Бактериялардың генетикалық модификациясы арқылы олардың өнімділігін арттыруға және оларды әртүрлі субстраттарды, соның ішінде ауыл шаруашылығының немесе тамақ өнеркәсібінің азотты қалдықтары сияқты қалдықтарды пайдалануға бейімдеуге болады. Неғұрлым тиімді процестерді дамыту бактериялық целлюлозаны өндіруге кететін шығынды азайтуға көмектесіп, оны кеңінен қолдану үшін қол жетімді етеді.

Модификацияланған наноцеллюлозаның құрылымы мен құрамын өзгерту арқылы оның механикалық, термикалық және химиялық қасиеттерін оңтайландыруға болады.

Басқа полисахаридтер мен бейорганикалық заттарды біріктіретін бактериялық наноцеллюлоза (БНЦ) негізінде модификацияланған наноцеллюлозаның дамуы осы композиттердің физика–химиялық қасиеттерін бақылау үшін қызықты мүмкіндіктер ашады, сонымен қатар наноцеллюлоза негізіндегі композиттер жеңіл және берік құрылыс материалдарын жасауға

мүмкіндік береді.Бұл тәсіл биомедицина, биотехнология және басқа да технологиялық салалардағы нақты қолданбаларға бейімделген нақты функционалдық сипаттамалары бар материалдарды әзірлеуге болады.

**Жұмыстың мақсаты:** Стандартты *Hestrin–Schramm* қоректік ортаның азот құрамын өзгерту арқылы модифицирленген наноцеллюлоза алу және оның физика–химиялық қасиеттерін зерттеу.

**Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:**

1. Синтетикалық әдісті қолдана отырып стандартты *Hestrin–Schramm* қоректік ортаның азот құрамын өзгерту арқылы бактериалды наноцеллюлоза алу, сонымен қатар физика–химиялық зерттеу әдістерін қолдана отырып, алынған наноцеллюлозаның морфологиялық құрылымы мен сипаттамаларын анықтау.
2. Алынған наноцеллюлозаға алоэ вера сығындысын қоректік ортаға тікелей қосу арқылы модифицирленген биокомпозит алу және оның механикалық және физика–химиялық қасиеттерін зерттеу;
3. Наноцеллюлоза негізіндегі модифицирленген биокомпозит матрицасына күміс бөлшектерін гидротермиялық әдіспен тотықсыздандыру арқылы антибактериалдық қасиеті бар биокомпозит алу және оның физика–химиялық қасиеттерін зерттеу;
4. Наноцеллюлоза негізіндегі модифицирленген биокомпозиттің антибактериалды белсенділігін және адсорбциялық–десорбциялық қасиеттерін анықтау.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:**

1. Концентрациясы 20 г/л глюкозадан және 5 г/л күріш кебегінен 30°С температурада синтезделген бактериалды наноцеллюлозаның суды сіңіру қабілеті – 20 мл/г, наноталшық диаметрінің орташа мәні – 95,5 нм, кеуек диаметрі – 24,5 нм, беттік ауданы 11,4 $м^2$/г созылу дәрежесі – 45,41 ұзару дәрежесі – 2,71 %, МПа, Юнг модулі – 163,5 МПа болды. Бұл наноталшық диаметрі мен кеуек өлшемі және жоғары беткі ауданы полисахаридтерді тиімді енгізуде жараға таңғыштар мен дәрілік заттарды жеткізу жүйелерінде қолданылатын биокомпозиттер алуға мүмкіндік береді.
2. Наноцеллюлозаның құрамына 30% алоэ вера сығындысын қосу арқылы алынған модифицирленген биокомпозиттің суды сіңіру қабілеті – 0,5 мл/г–ге, созылу дәрежесі – 32 МПа–ға, ұзару дәрежесі – 4,66 %–ға, Юнг модулі – 16,8 МПа–ға, беттік ауданы 3,5 $м^2$/г жоғарылайды, наноталшықтар диаметрінің орташа мәні – 23,5 нм–ге, кеуек диаметрі – 10 нм–ге кемиді. Бұл оның серпімділігі, беріктігі және адсорбциялық қасиеттерінің жоғарылауына байланысты жараларды таңғыштар мен дәрілік заттарды жеткізу жүйесінде қолдануға жарамды етеді.
3. Наноцеллюлозаның негізінде алынған модифицирленген биокомпозит матрицасына күміс бөлшектері 60°С температурада гидротермиялық әдіспен

тікелей тотықсыздандыру арқылы енгізілді, бұл *Bacillus* штаммына қарсы жоғары белсенділікке ие болды: тест–штамдарының өсуінің тежелу аймағының диаметрі – 12±1 мм–ге тең болды. Бұл инфекциялардың алдын алу және медициналық құрылғыларды қорғау үшін тиімді құрал ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

4. Наноцеллюлозаның негізінде алынған модифицирленген биокомпозиттің алоэ вера сығындысы, эфир майы, органикалық майларға қатысты сорбциялау уақыты 120 мин, десорбциялау уақыты: алоэ вера сығындысын 75 минут, эфир майын 90 мин, органикалық майды 300 мин, буфер ерітіндісінің pH 6 болды. Бұл оның зақымдалған тіндерді қалпына келтіруде және дәрілік заттарды жеткізуде тиімділігін көрсетеді.

**Зерттеу нысандары:** сірке қышқылы бактериялары, бактериалды наноцеллюлоза өнімдері, сонымен қатар олардың құрамына алоэ вера сығындысы, күміс нанобөлшектері және микробқа қарсы қосылыстар қосылған биокомпозиттердің тәжірибелік үлгілері.

**Зерттеу пәні:** модифицирленген наноцеллюлоза синтезі.

**Зерттеу әдістері:** ИҚ спектр «Specrum 65 FT−IR спектрометрін» (Simex, Ресей), X−ray дифрактометрілік талдау Дрон−4 дифрактометрінде («Буревестник», Ресенй), Ультра күлгін (УК) спектроскопия Varian Cary 500, (АҚШ), Созылу беріктігін VEM10ST.300 Tinius Olsen (Великобритания), Сканерлеуші электрондық микроскопия Quanta 3D 200i Dualsystem FEI (АҚШ), Брунауэр−Эмметт−Теллер (БЭТ) әдісі 3H−2000PS (Пекин, Қытай), Тегіс беттерде жанасу бұрышын анықтау DSA−25e "Kruss", (Германия) және эксперимент деректерін өңдеудің статистикалық әдістері.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы:**

1. Алғаш рет азоттың балама көзі ретінде күріш кебегін қолданатын және С–3 *Gluconacetobacter xylinus* штаммының қосу арқылы 30°С температурада, 7–9 тәулігінде кристалдар өлшемі 11 нм–ге тең бактериалды наноцеллюлоза синтезделді.
2. Жаңа модифицирленген биокомпозит алу үшін алғаш рет алоэ вера сығындысы қосылды, нәтижесінде эластикалық жақсарып, материалды икемділігіне, созуға және бүгуге қабілетті етеді және химиялық әсерге төзімділігін арттырады.
3. Биокомпозит матрицасына 0,0001 М күміс иондарын гидротермиялық әдіспен тікелей тотықсыздандыру арқылы диаметрі ~90 нм күміс нанобөлшектері енгізілді, нәтижесінде материалдың антимикробтық белсенділігін, механикалық беріктігін, биологиялық белсенділігін және термиялық тұрақтылығын айтарлықтай жақсартады.

**Теориялық маңыздылығы:** Диссертациялық жұмыстың теориялық маңыздылығы емдік–профилактикалық қасиеттері жақсартылған жаңа таңу құралдарын жасау үшін наноматериалдарды қолданудағы олқылықты толтыру болып табылады. Бұл наноматериалдардың терінің биологиялық жасушаларына қалай әсер ететіні туралы біліміміздің кеңейтуді, оларды пайдалану тиімділігін арттыруды және күйік пен тері ауруларын емдеудің инновациялық және қауіпсіз әдістерін жасау үшін табиғи компоненттерді қолдануды қамтиды.

**Практикалық маңыздылығы:** Практикалық тұрғыдан алғанда, жұмыстың маңыздылығы регенеративті процестерді ынталандыратын, базальды мембрананың қалпына келуіне ықпал ететін және жаралардың эпителизациясы мен тыртықтарын тездететін, сондай–ақ мұндай жабындармен өңделген күйіктер тезірек жазылып, аз тыртық қалдыратын табиғи шикізаттан жасалған бактериялық наноцеллюлоза негізінде модифицирленген жабындарын жасау болып табылады. Жұмыста алынған нәтижелер жоғары оқу орындарында Өнеркәсіптік биотехнология және "8D074000–нанотехнология және наноматериалдар" ББ мамандығы бойынша дәріс оқу және практикалық сабақтар өткізу үшін пайдаланылуы мүмкін.

**Докторанттың жеке үлесі.**

Докторант өз бетінше зерттеу жұмысы барысында әдеби деректерді іздестіріп, талдау жасады. Қойылған мақсат пен міндеттерге сәйкес тәжірибелік зерттеулер жүргізді. Алынған зерттеу нәтижелеріне теориялық, практикалық талдау жасап, диссертациялық жұмыс түрінде қорытындылап жазды.

**Жарияланымдар.**

**ҚР Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым сапасын қамтамасыз ету комитеті (БжҒСҚК) ұсынған ғылыми басылымда**

Б.У.Рахимова, К.К. Кудайбергенов, С.Х. Акназаров, З.А. Мансуров, И.С. Савицкая, О.Ю. Головченко, Г.Т. Смагулова, Наноцеллюлоза: характеристика, модификация и биосовместимость// Новости науки Казахстана. – 2019. –№ 4. (142)– С. 72–92.

Б.У.Рахимова, К.К.Кудайбергенов, З.А.Мансуров, С.Х.Акназаров, И.С.Савицкая, М.И.Тулепов,Г.Т.Смагулова. Бактериальные нанокомпозиты на основе целлюлозы: получение, структура, свойств и применения. Промышленность Казахстана. 2019– № 2. (103)– С. 106–109

Н. Васильева, Г.Т.Смагулова. З.А.Мансуров, Б.У.Рахимова. Мягкий кислотный гидролиз хлопковолокна для получения микрокристаллов целлюлозы. Промышленность Казахстана. 2019– № 4. (107)– С. 67–71

Б.У.Рахимова, К.К. Кудайбергенов, С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, Г.А.Спанова, Ш.Е.Габдрашова. Электроспиннинг нановолокон на основе целлюлозы и ее производные, модифицированные биомолекулами для заживления ран. Новости Науки Казахстан. –2021. № 3. (150)– С. 67–97.

**Халықаралық конференцияда жариялануы**

Б.У.Рахимова, К.К.Кудайбергенов, З.А. Мансуров, И.С.Савицкая, Г.А. Спанова, Г.Н.Алибекова, ИК–спектроскопические исследоания бактериальной целлюлозы// XI Международный симпозиум «Горения и плазмохимия» Алматы, 20–22 ноябрь 2019 г. С.237–239

Г.Алибекова, Б.У.Рахимова, К.К. Кудайбергенов, З.А. Мансуров, И.С. Савицкая, Бактериалды наноцеллюлозаны алу және оның физика – химиялық қасиеті, Студенческий: научный журнал. – № 16(102), часть 4, май, 2020 г. С.93–95

Баймухан А.С., Рахимова Б.У. Кудайбергенов КК. Наноцеллюлоза негізіндегі композитті материалдар алу және оның физика–химиялық қасиеттерін зерттеу // Студенческий: электрон. научн. журн. № 20(148), часть 7, июнь, 2021 г. С.99–102 URL: https://sibac.info/journal/student/148/215157 ОО «СибАК», 2020. 93–99

Б.У.Рахимова, К.К.Кудайбергенов, С.Х.Акназаров З.А. Мансуров. И.С.Савицкая, Г.А. Получение и изучение физико–химических свойств нанокомпозита бактериальной целлюлозы с экстрактом алоэ вера. XVIII Международной научно–практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» 3–6 июль 2022 г. С.296–297

**Scopus және Web of science базаларына кіретін нөльдік емес импакт–факторы бар басылымдар**

B.U.Rakhimova, K.K.Kudaibergenov, M.I. Tulepov, L.R.Sassykova G.A.Spanova, Z.A.Mansurov,, I.S.Savickaya. Preparation and determination of the physical and chemical properties of the nano–gel film of bacterial cellulose// Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2021\16\4 Pages 1587–1597. (https://www.scopus.com/sourceid/19200156941) (процентиль по базе Scopus – 23).

Bibigul Rakhimova, Kenes Kudaibergenov, Larissa Sassykova Galya Spanova, Sestager Aknazarov and M.I. Tulepov. Preparation of Composites of Antibacterial Materials Based on Bacterial Celulose and Silver Nanoparticles for Wound Healing. Int.J. Nanosci. Nanotechnol. Vol.18, No.2, June 2022, pp. 123–133 (https://www.scopus.com/sourceid/21100913762) (процентиль по базе Scopus – 66.

**Жарияланымдар.**

Диссертациялық жұмыс материалдары бойынша 11 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде Scopus дерекқорына кіретін 2 мақала, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures және Int.J. Nanosci. Nanotechnol. журналында шықты. Қазақстан Республикасының Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда 4 жарияланым, соның ішінде Новости науки Казахстана, Промышленность Казахстана; халықаралық ғылыми–практикалық конференциялар мен симпозиумдар жинақтарында XI Международный симпозиум «Горения и плазмохимия» Алматы, 20–22 ноябрь 2019 г.,

Студенческий: электрон. научн. журн. 2021, «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» 3–6 июль 2022 г., Халықаралық ғылыми тәжірибелік конференция «Экономиканың тұрақты даму жағдайындағы минералдық – индустриялық мегакешендегі ресурс үнемдеуші технологиялар» Алматы, 14–15 наурыз 2024 ж. 4 баспа жұмысы, ҚР пайдалы моделіне 2023–25 жыл аралығына 1 жоба ұтып алынды. ҚР пайдалы моделіне 2023–25 жыл аралығына 1 жоба «ИРН AP19679937 «Тетрациклин/CuO нанобөлшектері бар целлюлоза наноталшықтары мен альгинат негізіндегі гибридті–гельдердің синтезі және қасиеттері» (2023–2025 жж., ҚР БҒМ);(орындаушы)» ұтып алынды.

**Диссертацияның құрылысы мен көлемі.** Диссертациялық жұмыс 120 (қосымшаны қоспағанда) бетте орындалды және 49 сурет пен 16 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, эксперимент әдістемесінен, нәтижелер мен талқылаулардан, қорытындыдан және 196 атауды қамтитын пайдаланылған дееккөздердің тізімінен тұрады.

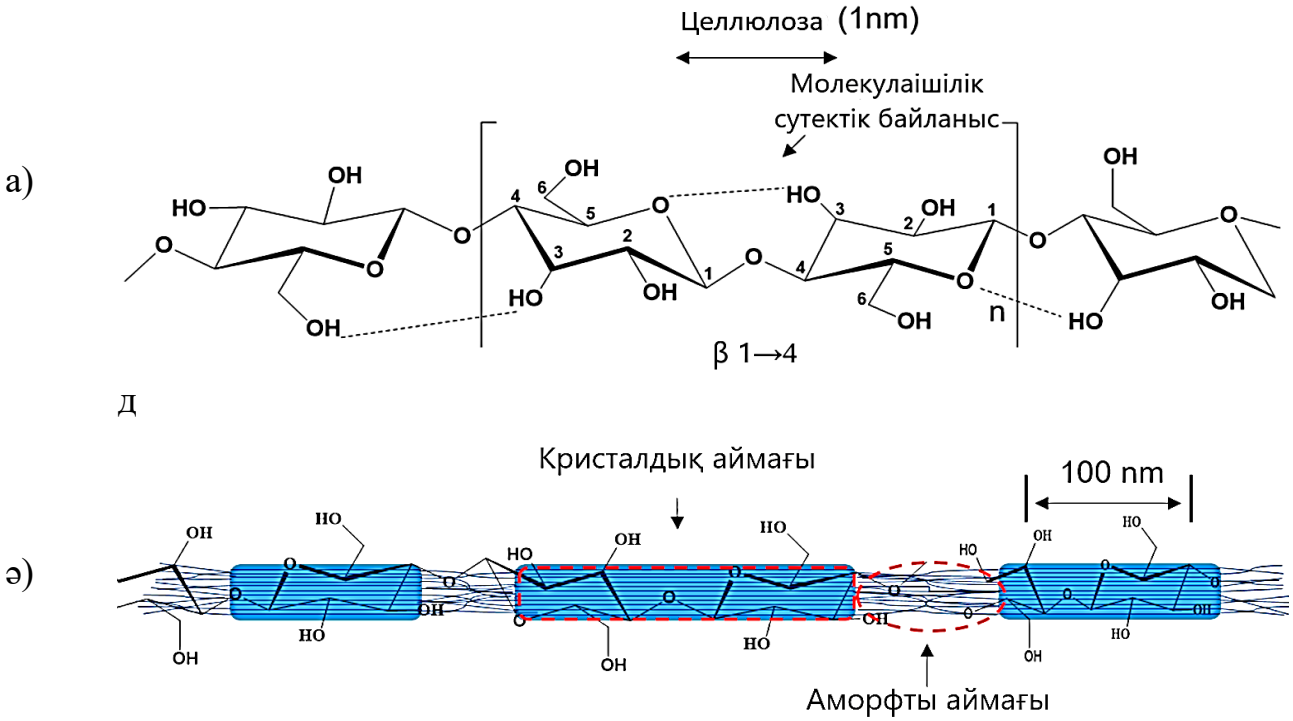
# 1 ӘДЕБИ ШОЛУ

## 1.1 Бактериалды наноцеллюлозаныңжалпы сипаттамасы

### 1.1.1 Бактериалды наноцеллюлозаныңқұрылысы мен құрылымы

Целлюлоза бірегей табиғи материал болып табылады, оның құрылымы оның қасиеттері негізгі рөл атқарады. Целлюлоза глюкоза молекулаларының сызықтық полимері, онда глюкозаның жеке бірліктері глюкопираноза сақиналарындағы C1 және C4 көміртегі атомдары арасындағы ацетальды байланыстар арқылы байланысады. Ацетальдық функциялардың байланыс бұрышын орналастыру үшін глюкозаның әрбір екінші молекуласы жазықтықта 180° бұрылады [1,2].

Басқаша айтқанда, целлюлоза полидисперсті сызықты гомополимер болып табылады. Ол бір–бірімен бета–1,4–гликозидтік байланыстар арқылы байланысқан d–глюкопираноза молекулаларынан тұрады. Бұл термодинамикалық қолайлы C1 конформациясында болатын көптеген гидроксил топтары бар сызықты тізбекті полимер. Бұл гидроксил топтары әрбір глюкоза бірлігінің екінші, үшінші және алтыншы көміртектерінде кездеседі (сурет 1) [3,4,5].




Сурет 1. (а) β–(1,4)–гликозидтік байланысы бар целлюлозаның қайталанатын бірлігінің Схемасы, нүктелі сызықтар молекулаішілік сутектік байланысты көрсетеді; (ә) целлюлоза наноталшықтаріндегі реттелген (кристалды) және ретсіз (аморфты) аймақтардың гипотетикалық конфигурациясы [5].

Экваторлы орналасқан ОН және $CH_2OH$ топтары бар целлюлозаның қарапайым буындары орындық конформациясында орналасқан [6]. Бұл конформация молекуладағы атомдар арасындағы стерикалық кернеуді азайтуға көмектеседі, макромолекуланың тұрақтылығы мен белгілі бір қаттылығын қамтамасыз етеді. Теориялық есептеулер көрсеткендей, целлюлоза қатаң спиральдық құрылымды құрайды, мұнда спираль қадамы шамамен 2–3 қарапайым буындарға сәйкес келеді. Целлюлозаның макромолекулаларының орналасу реті негізінен молекула аралық және молекулаішілік сутегі байланыстарымен, сондай–ақ Ван–дер–Ваальс күштерімен анықталады, дегенмен соңғысының сутегі байланыстарымен салыстырғанда маңызы аз. Молекулаішілік сутегі байланыстары бір молекуладағы ОН гидроксил топтары арасында түзіледі. Бұл байланыстар макромолекуладағы әрбір глюкоза бірлігінің орындық конформациясын тұрақтандыруға көмектеседі. Молекулааралық сутектік байланыстар одан да маңыздырақ, өйткені олар әртүрлі целлюлоза молекулаларының гидроксил топтары арасында түзіледі. Олар берілген полимердің физикалық, физикалық–химиялық және химиялық қасиеттеріне әсер етеді және оның маңызды сипаттамаларына жауап береді, атап айтқанда:

- *көп масштабты микроталшықты құрылымның қалыптасуы*: целлюлозадағы глюкоза бірліктерінің гидроксил топтары арасындағы сутектік байланыстар реттелген микроталшықтардың түзілуіне ықпал етеді. Бұл микроталшықтар жоғары механикалық беріктік пен қаттылыққа ие, бұл целлюлозаны көптеген табиғи және синтетикалық материалдардың негізіне айналдырады.
- *иерархиялық ұйым:* целлюлозаның кристалдық және аморфты құрылым аймақтарын қамтитын бірегей иерархиялық құрылымы бар. Сутегі байланыстары молекулалар реттелген және тығыз орналасқан кристалды аймақтардың пайда болуына ықпал етеді, бұл жоғары беріктік пен химиялық және физикалық әсерлерге төзімділікті қамтамасыз етеді. Аморфты аймақтар, өз кезегінде, икемділік пен бұзылмай деформациялану мүмкіндігін қамтамасыз етеді.
- *жоғары біріктіру күші:* целлюлозадағы сутегі байланыстары қатты және берік материалдарды қалыптастыру үшін целлюлоза талшықтарының бір–біріне жабысу қабілетін қамтамасыз ететін жоғары когезиялық күшке де жауап береді. Бұл қасиет әсіресе целлюлоза талшықтары арматуралық компонент ретінде қолданылатын әртүрлі композициялық материалдарды жасау үшін маңызды.

Мұндай байланыстар материалды механикалық кернеуге және химиялық деградацияға өте төзімді етеді, бұл бұл талшықтарды еріткіштердің көпшілігінде ерімейтін етеді [7].

Целлюлозаның супрамолекулалық құрылымының негізі шын мәнінде оның бірегей қасиеттерін қамтамасыз етуде шешуші рөл атқаратын күрделі және иерархиялық ұйымдастырылған жүйе болып табылады. Бұл құрылымда бірнеше деңгейлер бар:

– целлюлозаның макромолекулалары – β–(1,4)–гликозидтік байланыстармен байланысқан қайталанатын глюкоза бірліктерінен тұратын полимерлі тізбектер. Бұл макромолекулалар сызықты және қатты құрылымдарды құрайды.

– элементарлы талшықтар тығыз орналасқан макромолекулалардан түзілген целлюлозаның негізгі құрылыс блоктары болып табылады. Бұл талшықтар жоғары кристалдық және механикалық беріктікке ие.

– микроталшықтар – бірнеше элементар талшықтардан тұратын агрегаттар, олар әрі қарай ірі құрылымдарға біріктіріледі. Микроталшықтар көлденең бағытта бірнеше нанометрден ондаған нанометрге дейінгі өлшемдерге ие және материалдың механикалық қасиеттерін қалыптастыруда маңызды рөл атқарады.

– матрица – микроталшықтардан және ағаштағы гемицеллюлозалар мен лигнин сияқты басқа компоненттерден түзілген, олар микроталшықтармен араласып, композиттік құрылымды құрайды. Бұл матрица талшықтармен салыстырғанда кристалдылықтың төмен дәрежесіне ие және икемділікті, сондай–ақ сумен және басқа заттармен әрекеттесу мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Ұйымдастырудың бұл деңгейлері целлюлозаның механикалық беріктігі, химиялық тұрақтылығы, икемділігі және әртүрлі функционалдық материалдарды қалыптастыру қабілеті сияқты негізгі қасиеттерін анықтайды [8].

Целлюлоза – көптеген организмдердің биологиясында маңызды рөл атқаратын шын мәнінде бірегей полисахарид. Өсімдіктер целлюлозаны ең алдымен жасуша қабырғаларында пайдаланады, бұл оларға қажетті механикалық қолдау мен қорғанысты қамтамасыз етеді. Целлюлоза ағаштың және мақта сияқты көптеген өсімдік талшықтарының негізін құрайды. Кейбір балдырлар жасуша қабырғаларының бөлігі болып табылатын целлюлозаны да шығарады. Бұл олардың құрылымдық тұтастығын сақтауға және әртүрлі су орталарында аман қалуға көмектеседі. Бактериялар, әсіресе кейбір ацидофильді және термофильді түрлер, қорғаныш тосқауыл ретінде қызмет ететін және беттерді колонизациялауға көмектесетін биопленка ретінде целлюлозаны шығара алады [9,10].

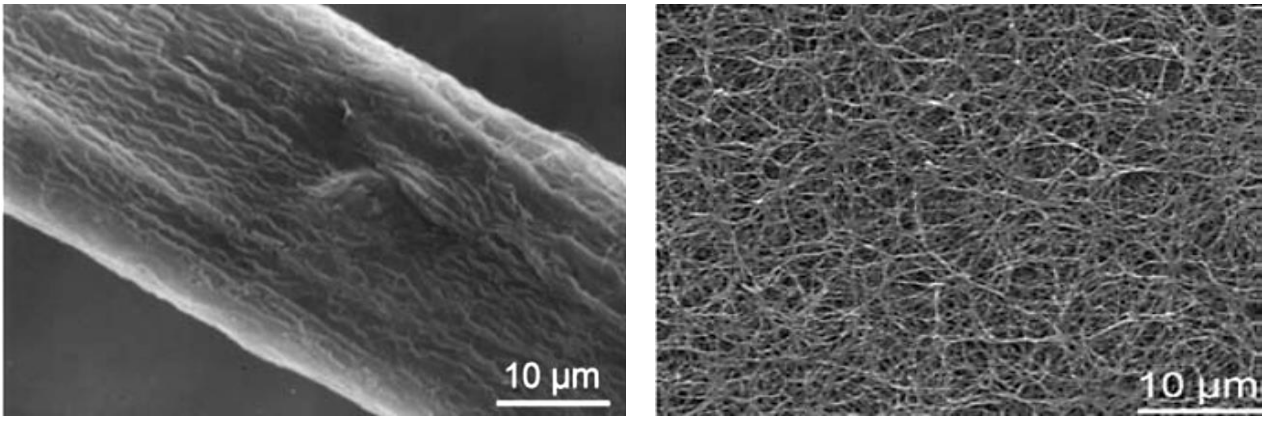
1886 жылы Браун ашқаннан бері бактериалды наноцеллюлоза (БНЦ) өзінің ерекше қасиеттеріне байланысты үлкен танымалдылыққа ие болды, нәтижесінде оны әртүрлі салаларда қолдануға мүмкіндік алды. Бактериалды наноцеллюлоза химиялық құрамы бойынша өсімдік целлюлозасына ұқсас болғанымен, оның физикалық және механикалық қасиеттері өте әртүрлі. Бактериалардан алғандықтан және құрылымы нано болғандықтан бактериалды наноцеллюлоза деп те аталады. Бактериалды наноцеллюлозаның негізгі артықшылықтары:

– тазалығы жағынан өте жоғары, себебі БНЦ микроорганизмдерден өндіріледі, сондықтан құрамында лигнин және әдетте өсімдік целлюлозасымен байланысты басқа қоспалар жоқ;

– ультра жұқа және жоғары кристал торлы құрылымы бірегей наноқұрылымға ие болады, бұл оған ерекше механикалық беріктік береді сонымен қатар ауыр жүктемелерге төтеп бере алады;
– биологиялық ыдырайтындығы және биоүйлесімділігі медицинада қолдану үшін, соның ішінде жараларды таңғыштар мен тіндік инженерлік құрылымдар үшін тамаша материал болып табылады;
– суды ұстау қабілеті күйіктерді және жараларды емдеуге арналған таңғыштары жараны тезірек жазылуға және ауырсынуды азайтуға көмектесетін ылғалды ортаны сақтай отырып, жараның экссудатын сіңіре алады;
– химиялық тұрақтылығы көптеген химиялық агенттерге төзімді, бұл оны әртүрлі ортада қолдану мүмкіндіктерін кеңейтеді.

Осы қасиеттерінің арқасында бактериалды наноцеллюлоза биомедицинадан электроникаға және экологиялық тұрақты материалдарға дейін әртүрлі салаларда қолдануды тапты, бұл оның біздің заманымыздың ең перспективалы табиғи материалдарының бірі ретінде маңыздылығын көрсетеді [11,12].

Химиялық құрылымы бойынша бактериалды наноцеллюлоза өсімдіктерден алынатын целлюлозаға ұқсас. Дегенмен, өсімдік целлюлозасымен салыстырғанда, БНЦ бірқатар ерекше қасиеттерге ие. БНЦ өте таза және біркелкі наноқұрылымды құрайтын ультра жұқа және жоғары бағытталған талшықтардан тұрады. БНЦ талшықтары өсімдік талшықтарымен салыстырғанда жүздеген есе жұқа болады (сурет 2) [13,14].




а ә

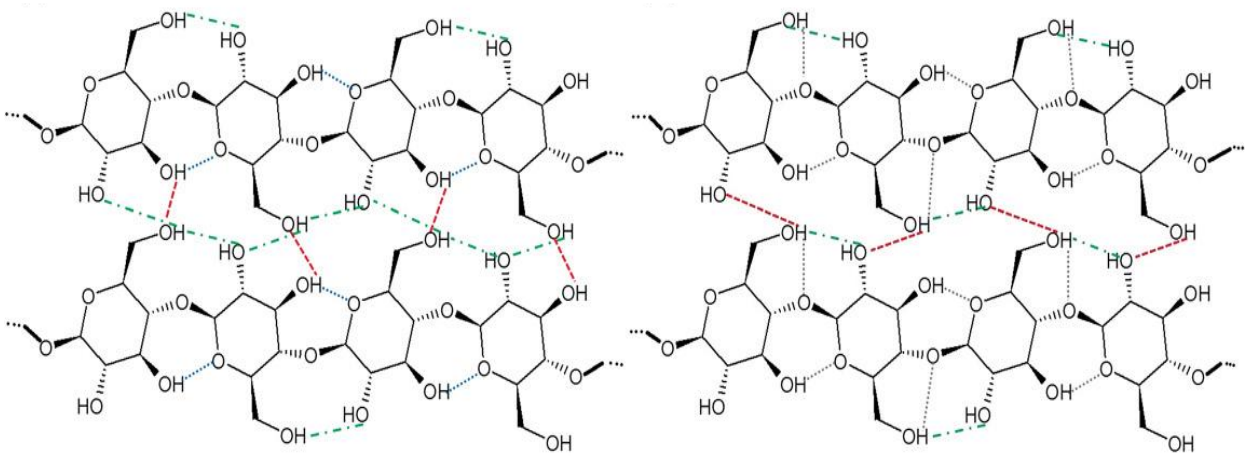
Сурет 2. а) өсімдік целлюлозасынан алынған целлюлоза және ә) Бактериалды наноцеллюлоза талшықтарының электронды микросуреттері [14].

БНЦ микроталшықтары сантиметрдің бір миллионнан бір бөлігі қалыңдығындағы ленталық талшықтарға бірігеді. Талшықтардың өрілуі өзінің салмағынан 200 есе көп суды сіңіріп, ұзақ уақыт сақтай алатын кеуекті губканы құрайды. Бактериалды наноцеллюлоза талшықтарының беткі ауданы өсімдік целлюлозасының талшықтарымен салыстырғанда 200 есе үлкен. Сонымен қатар, талшықтардың дұрыс орналасуының арқасында БНЦ кристалдылығының деңгейі 80% жетеді және оларды үзу үшін шаршы миллиметріне бірнеше

килограмм күш жұмсау керек. бір қарағанда үйлесімсіз болып көрінетін екі сапаны көрсетеді: өте жақсы кеуектілік және жоғары механикалық беріктік [15, 16].

Рентгендік дифракция және қатты денелі 13С ядролық магниттік резонанс әдістерін қолдану арқылы I, II, III және IV целлюлозаның 4 тобы анықталды [17, 18].

Целлюлозаның ең көп тараған түрі Целлюлоза I екі алломорфты түрде кездеседі, олар бір–біріне іргелес орналасқан және кристалдық қаптамалары, молекулалық конформациясы және сутегі байланысы бойынша ерекшеленеді [4]. Бұл айырмашылықтар целлюлозаның физикалық қасиеттеріне, целлюлозаның шығу тегіне байланысты Iα/Iβ алломорфтарының қатынасына әсер етуі мүмкін (сурет 3). Ол тығызырақ және реттелген кристалдық құрылымға ие. Целлюлоза Iα үлкен микроталшықтарда кристалданады, ал целлюлоза Iβ кішірек микроталшықтарда түзіледі. Целлюлоза Iβ целлюлоза Iα–дан қайтымсыз түзілетіндіктен, целлюлоза Iβ құрылымы целлюлоза Iα құрылымына қарағанда термодинамикалық тұрғыдан тұрақты болуы керек. Зерттеушілер кейбір балдырлар мен бактериялардан алынған целлюлозаның Iα түрінде, ал мақта және ағаш көздерінен алынған целлюлозаның Iβ түрінде бай екенін дәлелдеді. Целлюлоза микроталшықтарда целлюлозаның екі түрі де болуы мүмкін болғандықтан, целлюлоза талшықтарының кейбір физикалық қасиеттері осы екі алломорфтың қатынасына байланысты болады. Целлюлоза Iα метатұрақты және күйдіру арқылы Iβ–ға айналуы мүмкін.



а ә

Сурет 3. Iα(а) және Iβ(ә) целлюлоза үлгісі [4].

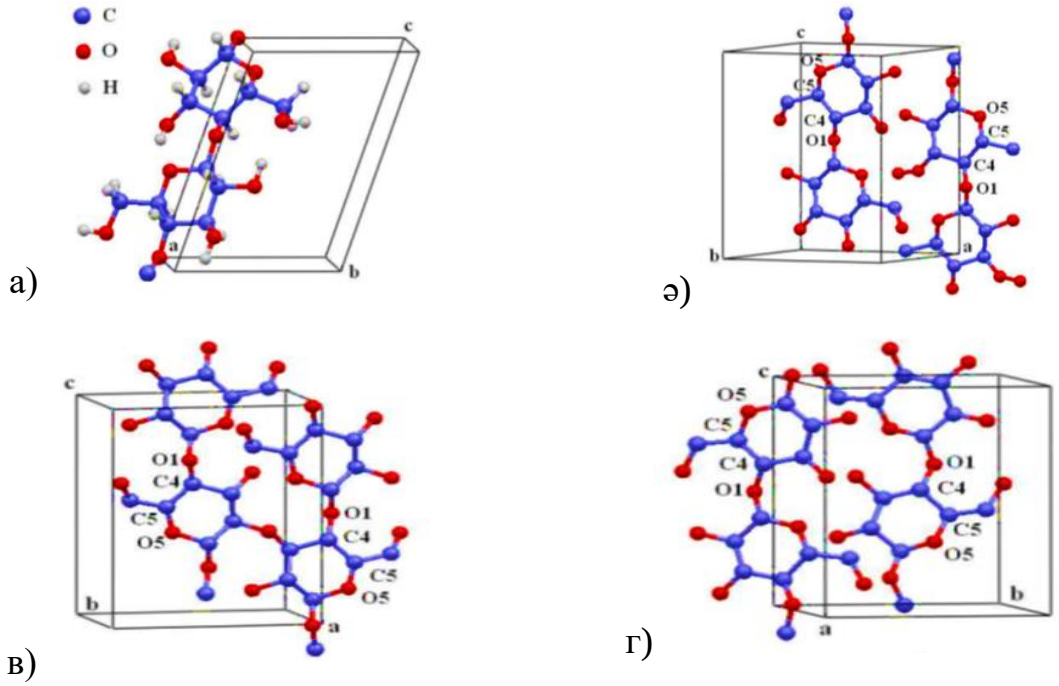
II целлюлозаға келетін болсақ, оны екі жолмен алуға болады: мерсеризация (сілтілермен өңдеу) және қалпына келтіру (еріту және кейіннен қайта кристалдану). III целлюлозаны аммиакпен жұмсақ алдын ала өңдеу арқылы, ал IV целлюлозаны глицерин қатысында 260°C температурада II целлюлозаны жоғары қыздыру арқылы алады [17,18].

Бактериялық және өсімдік целлюлозасының молекулалық құрылымының ұқсастығына қарамастан, БНЦ бұл полимерді әртүрлі салаларда қолдануға мүмкіндік беретін бірқатар бірегей қасиеттерге ие[21].

### 1.1.2 Бактериалды наноцеллюлозаның физика–химиялық және физика–механикалық қасиеттері

Целлюлозаның физика–химиялық қасиеттері және оның әртүрлі ортадағы әрекеті оның құрылымымен, ең алдымен кристалдылық дәрежесімен анықталады. Жоғары кристалдылық дәрежесі материалға күшті механикалық беріктік береді және химиялық әсерге төзімділігін арттырады. Кристалдық модификацияларымен (мысалы, целлюлоза I, II, III және IV) олардың әрқайсысының әртүрлі қасиеттері мен құрылымдық ерекшеліктері олардың белгілі бір қолданыстар үшін қолайлы етеді. Кристаллиттердің өлшемі бойынша таралуы материалдың оптикалық және механикалық қасиеттеріне ықпал етеді. Кіші кристаллиттері бар материалдар жиі икемді болып келеді, ал үлкен кристаллиттер беріктік пен тұрақтылықты арттырады.

Целлюлоза I, бұрын талқыланғандай, екі түрлі кристалдық құрылымға ие (4–сурет): целлюлоза Iα, бір тізбекті триклинді жасуша бірлігі ретінде жіктеледі және Iβ, қос тізбекті моноклиникалық жасуша бірлігі ретінде жіктеледі. Екі кристалдық түрдің де үлесі целлюлозаның шығу тегіне байланысты. Осылайша, Бактериалды наноцеллюлоза Iα түрінде бай, ал Iβ негізінен жоғары сатыдағы өсімдіктердің жасуша қабырғасында болады [22].




Сурет 4. Iα (а) және Iβ молекулалардың жоғары (ә), төмен (б) және антипараллельді (в) орналасуымен целлюлоза құрылымының модельдері [22].

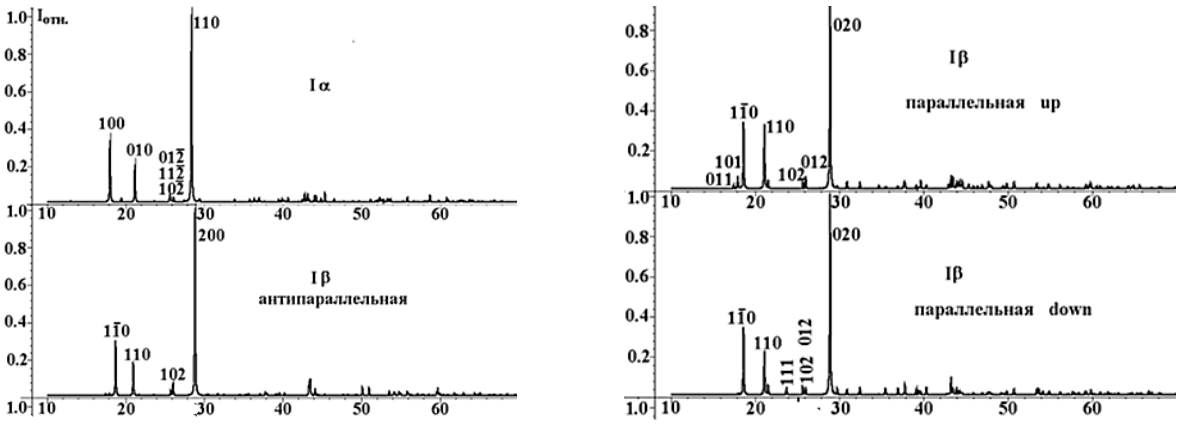
Iα фазасының ең көп мөлшері (70%) бактериалды целлюлозадан тұрады. *A. xylinum* өндірушісінің көмегімен алынған үлгілердегі Iα және Iβ формалары 70:30–ға жақын қатынаста болатындығы анықталды [17,18].

ЯМР деректерінде Iα түрінің жоғары құрамы бар БНЦ жоғары кристалдылығын көрсетеді. Кристаллит өлшемдері мен Iα түрінің салыстырмалы құрамы арасында күшті корреляция байқалады. Нағыз целлюлозаның ешбір үлгісінде таза фаза Iα табылмағандықтан, бұл фаза метатұрақты деген қорытындыға келді. Сондай–ақ гидротермиялық өңдеу кезінде целлюлоза Iα қайтымсыз тұрақтырақ Iβ целлюлозаға айналатыны анықталды [23,24]. 1–кестеде триклиникалық және моноклиникалық үлгілер үшін периодтар мен бірлік ұяшықтардың бұрыштары көрсетілген.

Кесте 1. I α және Iβ фазаларының кристаллографиялық сипаттамалары [25].

| фаза | a, Å | b, Å | c,Å | ° | β° | γ° | V, Å3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I, триклинді | 6,74 | 5,93 | 10,36 | 117 | 113 | 81,3 | 339,44 |
| Iβ, моноклинді | | | | | | | |
| молекулалардың өзара орналасуы | a, Å | b, Å | c,Å | ° | β° | γ° | V, Å3 |
| параллельді жоғары | 8,18 | 7,84 | 10,38 | 90 | 90 | 97,04 | 660,66 |
| параллельді төмен | 8,18 | 7,84 | 10,38 | 90 | 90 | 97,04 | 660,66 |
| антипараллельді | 7,846 | 8,171 | 10,34 | 90 | 90 | 96,38 | 658,79 |

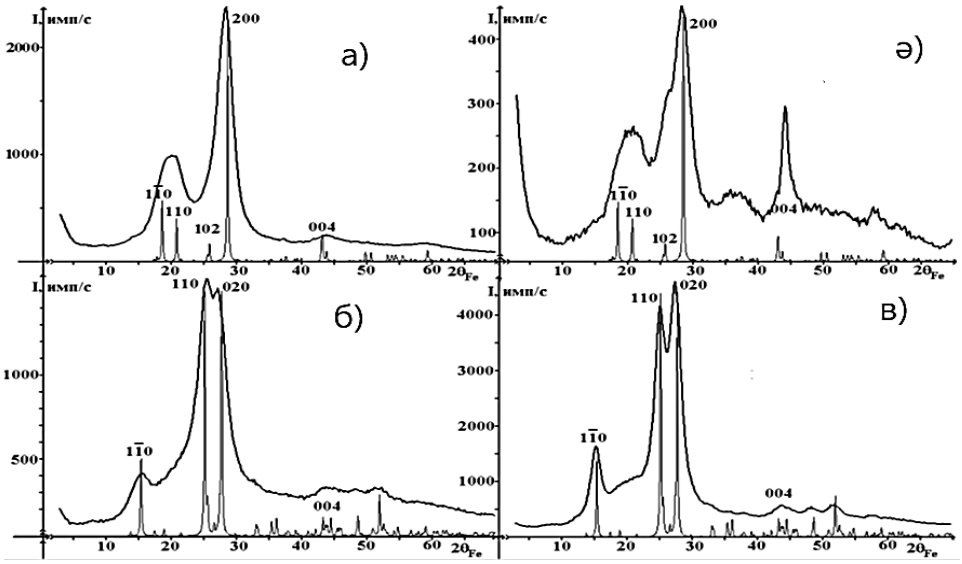
БНЦ екі түрлі кристалдық модификациядан тұратынын көрсетті: триклиндік Iα және моноклиндік Iβ (молекулалардың антипараллельді орналасуымен). Үлгідегі Iα:Iβ фазаларының пайыздық қатынасы сәйкесінше 99:1 болды.




Сурет 5. Целлюлоза құрылымының триклиникалық және моноклиникалық үлгілерінің рентгендік дифракциялық заңдылықтары [26].

Шағылудың аномальді жоғары қарқындылығы (100) Iα фазасында текстураның (кристаллиттердің басым бағыты) болуымен байланысты: текстура осі [010]. Текстураны ескеретін коэффициент 1–ден үлкен, бұл целлюлоза Iα кристалдарының ине тәрізді пішінін көрсетеді. Бұл жағдайда кристаллдардың жазықтықтары (110) пленка бетіне параллель болып шығады (сурет 5) [27].

Бактериалды наноцеллюлоза молекулааралық әсерлесудің жоғары қарқындылығымен, макромолекулалардың жоғары асимметриялылығы мен бағдарлану дәрежесімен сипатталады. Сутектік байланыстар бір–бірінен қатаң анықталған қашықтықта параллельді тізбек тәрізді макромолекулаларды ұстайды, бұл кристалдық құрылымның пайда болуына әкеледі. Материалдың геометриясы молекулаішілік және молекулааралық сутектік байланыстар торларымен, гидрофильді және ван–дер–Ваальс әрекеттесулерімен параллель тізбектерді (I типті целлюлоза) құрайды. БНЦ 5% – 30% натрий гидроксидімен өңдеу (мерсеризация процесі) антипараллельді қаптаманы (II типті целлюлозаны) құрайды, негізінен сутегімен байланыстырылған қаптамамен тұрақтанды, бұл I типті целлюлозаға қарағанда әлдеқайда тұрақты төмен энергиялық үш өлшемді орналасуды жасайды атап айтқанда, мерсерленген БНЦ кеңістіктік конфигурациясы Юнг модулі жоғары кездейсоқ пішінді наноталшықтардың бірегей құрылымын жасайды (сурет 6) [28].




Сурет 6. БастапқыI (а, ә) және мерсеризация II (б, в) ағаш целлюлозасының рентгендік дифракцияның типтік үлгілері: а, с – шағылысу; б, г) өту; антипараллельді тізбекті бағдарланған Iβ және II целлюлоза моноклиникалық фазаларының теориялық есептелген рентгендік дифракциялық үлгілерімен салыстырғанда [26].

Целлюлозаның рентгенографиясын талдау үшін Ритвельд әдісін қолдану целлюлозаның фазасын, периодтарын, бұрыштары мен көлемін анықтауға және белгілі бір өңдеу процесінде олардың өзгеруін бақылауға, сондай–ақ аталған

сипаттамалардың бастапқы шикізатқа тәуелділігін анықтауға мүмкіндік береді. Целлюлоза I үшін әдебиетте берілген атомдардың координаталық мәндерін пайдалана отырып, оның құрылымының қай фазаға сәйкес келетінін анықтауға болады: Iα фаза немесе I β фаза, сондай–ақ I β фазадағы молекулалардың өзара бағдарлану сипаты.

Атап айтқанда, бактериалды наноцеллюлозаның құрылымы Iα триклинді модификациясына сәйкес келетіні анықталды [27]. Өсімдік целлюлозасына қатысты көптеген зерттеулер [29] бұл әдетте әртүрлі дәрежедегі және көбінесе молекулалардың параллельге қарсы бағдары бар Iβ целлюлоза екенін көрсетті.

БНЦ бірегей механикалық қасиеттері оның кристалдылығының жоғары дәрежесімен, талшықтарындағы гликозидтік тізбектердің маңызды бағдарлануымен және жеткілікті тазалық дәрежесімен анықталады. Молекулярлық және тізбек аралық сутегі байланыстары талышықтарға иілгіштігімен бірге беріктік береді. Олардың нанометрлік қалыңдығы гидроксил топтарының жоғары концентрациясын және дамыған ішкі бетін қамтамасыз етеді, нәтижесінде өзара байланысқан наноталшықтардың берік торлары пайда болады. Диаметрі анағұрлым үлкен талшықтарға ие өсімдік целлюлозасымен салыстырғанда молекулааралық сутектік байланыстардың тығыздығы және сәйкесінше БНЦ беріктігі әлдеқайда жоғары [30, 31].

Синтезделген БНЦ пленкаларында бактериялар, сондай–ақ материалдың беріктігіне әсер ететін басқа қоспалар бар, сондықтан шынайы беріктік мәндерін анықтау үшін тиісті тазалау қажет. Әдетте бұл мақсат үшін әртүрлі беттік белсенді заттар (мысалы, натрий додецилсульфаты) [32] немесе сілтілі ерітінділер қолданылады [33]. Алайда, концентрацияланған сілтілі ерітінділерді ұзақ уақыт қолдану целлюлоза I–ің целлюлоза II–ге полиморфты айналуына әкелуі мүмкін екенін есте ұстаған жөн. БНЦ–ны екі сатылы өңдеу әдісі жиі қолданылады. Целлюлозаны NaClO және NaOH ерітінділерімен кезекті түрде өңдеу, содан кейін кептіру Юнг модулін (резонанс жиілігі әдісімен анықталатын) 15–тен 30 ГПа–ға дейін арттыратыны көрсетілді [34]. Авторлар бұл әсерді NaClO ерітіндісімен байланысқанда құрамында азот бар компоненттердің, мысалы, белоктар мен нуклеин қышқылдарының мөлшері айтарлықтай төмендейтінімен (80–90%–ға) байланыстырады. Олардың жойылуы целлюлозаның макромолекулалары арасында тікелей байланыстардың пайда болу ықтималдығының жоғарылауына әкеледі. Алайда, көп концентрацияланған NaClO ерітінділерінде өңдеу (мас. 0,5% жоғары) БНЦ деградациясына және төмен молекулалық фракцияның жоғарылауына әкелуі мүмкін. NaOH ерітіндісінде одан әрі өңдеу (оңтайлы концентрация – 5 масса %) төмен молекулалық полисахаридтерді жоюға әкеледі, бұл сонымен қатар материалдың серпімділік модулін арттыруға көмектеседі. Сіңдіру және кептіру циклдері үлгілердің механикалық әрекетіне іс жүзінде әсер етпейтіндігі болып табылады [34]. Басқа да реттілік ұсынылды: алдымен целлюлоза сілтімен, содан кейін гипохлорит ерітіндісімен жуады [35]. Осылайша жуылған және кептірілген пленкалардың механикалық қасиеттерін жақсартуды кеуектерден

қоспаларды кетірумен байланыстырады, бұл кептіру процесінде сутегі байланыстарының түзілуін жеңілдетеді.

Бактериялық наноцеллюлозаның (БНЦ) полимерлену дәрежесі өсіру жағдайларына, әртүрлі қоспаларға және бактерия штаммдарына байланысты 300–ден 10000–ға дейін өзгереді. Өсімдік целлюлозасынан айырмашылығы, микроорганизмдерден алынған БНЦ тізбекті молекулалардың синтезінің ерекше механизміне ие, нәтижесінде жұқа өздігінен құралатын құрылым пайда болады. Микроталшықты агрегацияның кеңістіктегі орналасуы 84%–ден 89%–ге дейін жоғары кристалдылықты қамтамасыз етеді, ал өсімдік целлюлозасында бұл көрсеткіш 40%–ден 60%–ге дейін өзгереді. Бұл БНЦ–ның Юнг модулін 15–35 ГПа диапазонында және созылу беріктігін 200–300 МПа диапазонында көрсетеді. Салыстырмалы түрде жоғары серпімділік модулі оның полимер матрицасында арматуралық элементтер ретінде әрекет етуге мүмкіндік береді.

Бактериялық наноцеллюлоза бетінің ауданын ұлғайтуға мүмкіндік беретін жоғары арақатынасымен ерекшеленеді. Бұл қасиет БНЦ наноталшықтарының жасушалардың цитоплазмалық мембранасынан экструдталған және лента тәрізді талшықтарға біріктірілуімен байланысты. Целлюлозаның күрделі, көп масштабты супермолекулалық құрылымы бірнеше онжылдықтар бойы қызығушылық тудырады. Целлюлозаның механикалық, физикалық және экологиялық қасиеттері оның молекулалық, супрамолекулалық және морфологиялық құрылымына байланысты. Қорытындылай келе, целлюлозаның көп масштабты супермолекулалық құрылымы бірнеше онжылдықтар бойы зерттеушілердің назарында болып келеді. Бұл жағдайда целлюлозаның механикалық және физика–химиялық қасиеттері, сондай–ақ реактивтілігі оның макромолекулалық тізбектерінің орналасуына және оларды байланыстыратын күштердің болуына байланысты супрамолекулалық құрылымымен анықталады.

## 1.2 Бактериалды наноцеллюлозаныңөндірушілері

### 1.2.1 Бактериалды наноцеллюлозаөндірушілерінің штаммдарының жалпы сипаттамасы

Бактериалды наноцеллюлозаның шығымдылығын арттыруға және қажетті қасиеттері бар полимер алуға байланысты негізгі фактор полисахаридті синтездеу үшін қолданылатын бактерия штаммдарын таңдау болып табылады [37].

Бактериалды наноцеллюлоза, оның ішінде оны түзетін өндіруші штаммды, алғаш рет 1886 жылы Браун ашқан және сипаттаған [38,39]. *Bacterium aceti* дақылымен жұмыс жасап, оның биохимиясын зерттей отырып, ғалым культура сұйықтығының (сірке суы) бетінде желе тәрізді мөлдір масса түріндегі тағы бір сірке ашытуын тауып, сипаттады. Ортаның бетінде пайда болған пластиналар жұқа болды және шамалы араластырғанда толығымен

жойылды, бірақ статикалық жағдайда мұндай пластина бірнеше күн бойы бұзылмаған күйде қалуы мүмкін.

Жартысы сумен және 1% сірке қышқылымен сұйылтылған қызыл шараптан тұратын қоректік ерітіндіні пайдалана отырып, Браун орта бетінде биопленка немесе мембрана жасай алды. Зерттеуші пленкалар өсу кезінде ортаның түсін алғанын атап өтті. Дегенмен, мембрананы сұйылтылған тұз қышқылымен, содан кейін сумен жуғаннан кейін соңғы өнім бастапқы мембрананың пішіні мен желатинді сипатын сақтайтын түссіз мөлдір қабық болды. Барлық талдаулар мұндай мембрананың таза целлюлоза екеніне күмән тудырды.

Целлюлозаны түзу қабілетіне байланысты Браун бұл белгісіз микроорганизмді *Bacterium xylinum* деп атады. Дегенмен, сірке қышқылын шығаратын бактерия ретінде бұл микроорганизм кейінірек *Acetobacter xylinum* деп аталды, бұл оны кеңінен танымал етті [38].

Бұл бактериялардың целлюлозаны өндіруінің себебі әлі күнге дейін түсініксіз. Бактериялар тіршілік ету және бинарлы бөліну үшін ауадан оттегіні және қоректік ортадан қоректік заттарды ала алатындай етіп, ауа мен қоректік заттардың бөліну шекарасындағы кеңістіктегі орнын сақтау үшін целлюлоза шығарады деген болжам жасалды. Бұл сонымен қатар бактериялардың басқа организмдерден, ауыр металл иондарынан және ультракүлгін сәулелерден қорғануына көмектеседі [40,41].

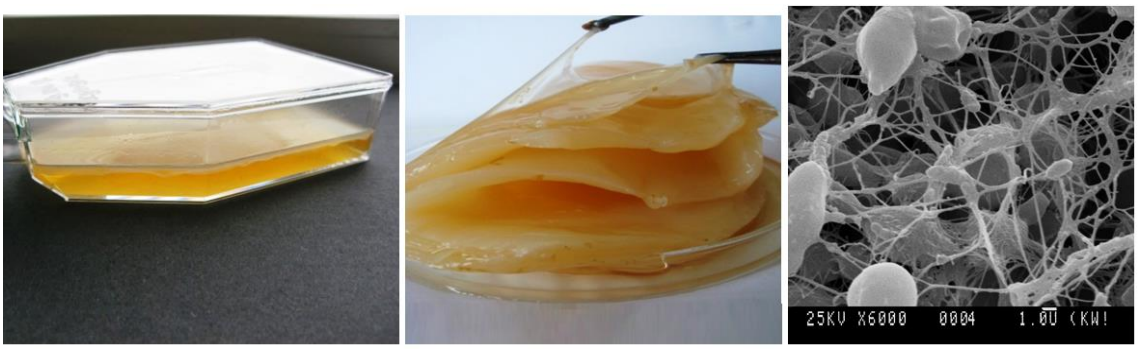
БНЦ препаративті синтезінде грамтеріс бактериялар жиі қолданылады, олардың ішінде ең танымал *Gluconacetobacter* (бұрынғы *Acetobacter*), сондай–ақ *Agrobacterium, Achromobacter, Azotobacter, Alcaligenes, Aerobacter, Rhizobium, Salmonella, Pseudom, G. xylinus, G. hansenii* тектерінің өкілдері [42, 43]. Целлюлозаны *Sarcina ventriculi* түрінің грам оң бактериялары [43], сондай–ақ *Escherichia coli* және *Salmonella typhimurium* түрлерінің гендік–инженерленген штамдары да синтездей алады.

*Хестрин – Шрамм* кешені әдетте көміртегі көзін (сахароза, глюкоза және т.б.), қажетті pH қамтамасыз ететін буферлік ерітіндіні (фосфат, цитрат және т.б.) және қосалқы заттарды қамтитын қоректік орта ретінде пайдаланылады [45].

*Gluconacetobacter* тұқымдасы жақында сірке қышқылы бактерияларының отбасында пайда болды және он төрт түрден тұрады [46]. Бұл тұқым сірке қышқылы бактерияларының систематикасына қосқан үлесі үшін жапон микробиологы, профессор Казуо Комагата есімімен аталды [39,46]. *Gluconacetobacter* тектес бактериялар әдетте агроөнеркәсіптік қалдықтар, жеміс қалдықтары, гүлдер, сірке суын өндіру қалдықтары, көкөніс және жеміс қалдықтары, топырақ және ағынды сулар сияқты көптеген табиғи көздерде кездеседі [47].

Барлық целлюлоза синтездейтін бактериялар сияқты, *K. persimmonis*, қозғалғышты қоспағанда, Gluconacetobacter xylinus – грам теріс, таяқша тәрізді және қозғалмайтын микроорганизм. Оттегін тұтынуға қатысты ол аэроб болып

табылады. Фотосинтетикалық емес және глюкоза мен басқа органикалық субстраттарды бірнеше күн ішінде целлюлозаға айналдыруға қабілетті.




а ә б

Сурет 7. Целлюлоза наноталшықтарын түзетін *Gluconacetobacter* бактериялары: (а)–табиғи гидрогель биосинтез процесі; (ә)–үлкен меншікті бетінің ауданы бар синтез нәтижесінде алынған қабаттық материал; (б)–бактериялық наноцеллюлозаның микрокеуекті талшықты құрылымы [45].

Барлық целлюлоза синтездейтін бактериялар сияқты, *K. persimmonis,* қозғалғышты қоспағанда, *Gluconacetobacter xylinus* – грам теріс, таяқша тәрізді және қозғалмайтын микроорганизм. Оттегін тұтынуға қатысты ол аэроб болып табылады. Фотосинтетикалық емес және глюкоза мен басқа органикалық субстраттарды бірнеше күн ішінде целлюлозаға айналдыруға қабілетті.

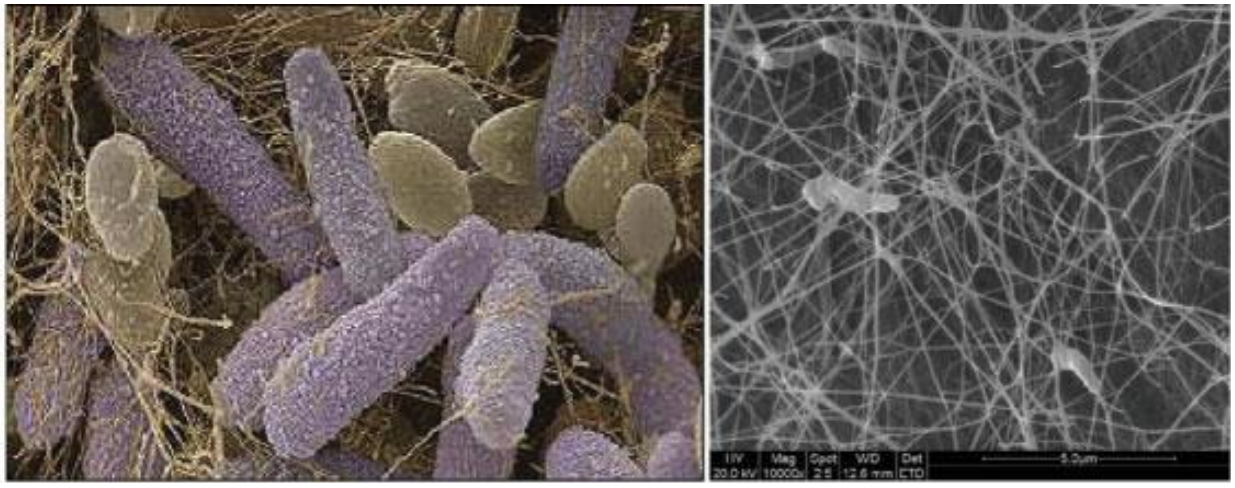
Басқаша айтқанда, бактериялардың бұл түрінің бірегейлігі оның өсу кезінде көмірсуларды сірке қышқылына айналдыруға және бір мезгілде целлюлозаны синтездеуге қабілеттілігінде. Тыныс алу алмасуы деп аталатын заттың болуының арқасында *Gluconacetobacter xylinus* этанолды сірке қышқылына тотықтырып, глюкозаны глюкон қышқылына айналдыра алады. Барлық осы қышқыл түзілімдер қоректік ортаның pH төмендеуіне әкеледі, әсіресе сериялық өсіру кезінде [28].

Бактериялардың *Gluconacetobacter* тұқымдасының жасушалары эллипсоидты немесе таяқша тәрізді, түзу немесе сәл иілген, 0,6 – 0,8×1,0 – 4,0 мкм, жалғыз, жұп немесе тізбектелген (сурет 8). Жасушалар екілік бөліну арқылы көбейеді, қозғалғыш және эндоспора түзбейді. Шектеулі жағдайларда *Gluconacetobacter* штамдары инволюциялық формаларды құрайды, яғни ісінген немесе ұзартылған жіпшелер. Бактериялардың өсуіне қолайлы жағдайларда олар атрофияны қалыптастырады немесе қалыпты жасушаларды қалпына келтіруге мүмкіндік беретін қысқа бөліктерге бөлінеді [48].

*Gluconacetobacter* тұқымдасының өкілдері сұйық және қатты қоректік орталардың бетінде целлюлоза түзуге қабілетті. Агар орталарында бактериялар шеттері бірдей немесе толқынды, мөлдір немесе ақ, тегіс немесе кедір–бұдыр, жалпақ немесе дөңес колониялар құрайды [49].

Бактериалды наноцеллюлоза негізгі екі процес арқылы өндіріледі – статикалық және динамикалық режим немесе культураны араластыру [48].

Статикалық режимде өсіру кезінде бактериялық қоректік орта бірнеше күн бойы таяз контейнерде немесе науада сақталады.



а ә

Сурет 8. *Gluconacetobacter xylinus* тұқымдас бактериялардың (а) және электронды микроскоптың (СЭМ) көмегімен алынған БНЦ микро– және наноталшықтар торының (ә) суреттері [52].

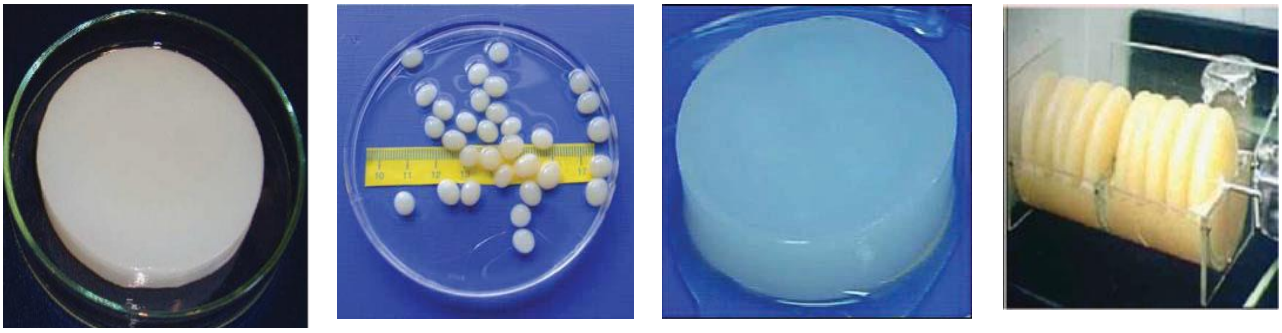
Мұнда БНЦ ауа мен қоректік ортаның бөліну шекарасында гель тәрізді пленка түрінде өсе бастайды, бұл кезде ыдыстың беттік ауданының көлеміне байланысты болады, өйткені беттің ауданы қаншалықты үлкен болса, соншалықты БНЦ өнімі де көп болады [50,51].

Динамикалық режимде өсіру кезінде колбаларды шайқау арқылы культураны араластыру, аэрозольді реактор және айналмалы дискілі реактор сияқты варианттары қолданылады. Динамикалық режимде суда тұрған өнімдер ауамен жақсы араласып жоғары өнім алуға мүмкіндік береді. Бірақ, интенсивті араластыру кезінде целлюлоза өндірісі көптеген қиындықтарға тап болады, соның ішінде биополимер синтезінің төмендеуіне әкелетін бактериялық штаммдардағы мутациялардың өздігінен пайда болуы және реактор шахталарына целлюлоза талшықтарының оралуы, бұл реакторларды жинауды, сондай–ақ тазалауды қиындатады [53].

Сонымен қатар, динамикалық режимде полимерлену және кристалдылық дәрежесі және механикалық сипаттамалары (беріктігі мен Юнг модулі) бойынша статикалық режимге қарағанда төмен болады (сурет. 2) [54]. Мұнда аталған әдістердің бірнеше нұсқаларының ішінде тек статикалық режимдегі культуралық ортада өсірілген целлюлоза үздіксіз пленка түрінде болады, ал қалған барлық әдістер үзік–үзік және сфералы форма түрінде болады. Қолдану тұрғысынан целлюлозаның пленка түрі басқа түріне қарағанда қолайлы [55]. Демек, тек статикалық режимде алынған өнімдер іс жүзінде биомедициналық қолдану үшін қажетті технологиялық қасиеттерге ие [56].

БНЦ өнеркәсіптік өндірісі үшін штамм таңдаудың негізгі критерийі микроорганизмдердің оны синтездеу қабілеті болып табылады және бұл

көрсеткіш тіпті бір тұқымдастар мен түрлерде де айтарлықтай өзгереді (1–кесте) [57].



а ә б и

Сурет 9. Бактериалды наноцеллюлоза: (а)– статикалық жағдайда өндірілген тазартылған БНЦ дымқыл қабықшасы. (ә)– колбаларды шайқау арқылы культураны араластыру нәтижесінде алынған сфералы материал; (б)– аэрозольді биореакторда үлкен меншікті бетінің ауданы бар синтез нәтижесінде алынған материал; (в)– айналмалы дискілі реакторда алынған қабаттық материал [53,54,55,56].

Кесте 2 – Әртүрлі штаммдарды пайдаланғандағы БНЦ шығымы [57]

| Бактериялар | Көміртегі көзі | Қоспалар | Өсіру уақыты, сағ | Шығым, г/л |
|---|---|---|---|---|
| A. xylinum BRC 5 | Глюкоза | Этанол +оттегі | 50 | 15,30 |
| G. hansenii | Глюкоза | Оттегі | 48 | 1,72 |
| G. hansenii | Глюкоза | Этанол | 72 | 2,50 |
| Acetobacter sp. V6 | Глюкоза | Этанол | 192 | 4,16 |
| Acetobacter sp. A9 | Глюкоза | Этанол | 192 | 15,20 |
| A. xylinum BPR2001 | Меласса | – | 72 | 7,82 |
| A. xylinum BPR2001 | Фруктоза | Агар+оттегі | 72 | 14,10 |
| A. xylinum BPR2001 | Фруктоза | Агар | 56 | 12,00 |
| A. xylinum ssp. sucrofermentans BPR2001 | Фруктоза | Оттегі | 52 | 10,40 |
| A. xylinum E25 – | Фруктоза | – | 168 | 3,50 |
| G. xylinus K3 | Маннитол | Көк шай | 168 | 3,34 |
| G. xylinus IFO 13773 | Глюкоза | Лигносульфонат | 168 | 10,10 |
| A. xylinum NUST4.1 | Глюкоза | Натрий альгинаты | 120 | 6,00 |
| G. xylinus IFO 13773 | Маннитол | – | 168 | 5,76 |
| Gluconoacetobacter sp. RKY5 | Меласса | – | 144 | 5,63 |

Ғалымдар мен зерттеушілердің күш–жігеріне қарамастан, Бактериалды наноцеллюлозаның қолданыстағы өндірушілерінде бұл полимердің синтезінің

жоғары деңгейі жоқ, ол әдетте 5 г/л–ден аспайды. Сондықтан жаңа өндіруші дақылдарды оқшаулау және селекциялық және гендік инженерия әдістерін қолдана отырып, жоғары өнімді штаммдарды алу өзекті болып қала береді [49].

### 1.2.2 Бактериалды наноцеллюлозаны түзетін бактериялардың қоректік қажеттіліктері

Целлюлоза биосинтезі үшін қоректік ортаның оңтайлы pH 4,5–тен 6,5–ке дейінгі аралықта. pH 4,0–ден төмен целлюлоза шығымы ферментативті белсенділіктің төмендеуіне әкеледі. Бұл дақылдық сұйықтықта глюкондық, сірке немесе сүт қышқылының жиналуына байланысты. Сондықтан микроорганизмді өсіру кезінде бұл параметрді реттеу өте маңызды. Температура да целлюлозаның өсуі мен қалыптасуына әсер ететін маңызды параметр болып табылады. Көптеген эксперименттерде целлюлозаның максималды түзілуі 28 °C және 30 °C арасындағы температурада байқалады [58,59].

БНЦ синтезінің өнімділігіне, шығымына және жылдамдығына әсер ететін ең маңызды факторлардың бірі – целлюлоза синтездейтін бактерияларды өсіру үшін қолданылатын көміртегі көзі. Көптеген моно–, ди – және полисахаридтер, спирттер (этанол, глицерин, этиленгликоль), органикалық қышқылдар (лимон, глюкон) және басқа қосылыстар (глюконолактон және О метилглюкоза) зерттелді [59–70].

Зерттеуіңіздегі *Acetobacter spp 4B–2* штаммының бактериалдық целлюлоза (БНЦ) өндіру үшін көп атомды спирттер қолданылды. *Acetobacter* штаммдарының көміртектің түрлі көздерін пайдалану қабілеті түрліше болады, сондықтан D–арабит пен D–маннитол сияқты көміртектің кейбір көздері басқа қант түрлеріне қарағанда БНЦ өндірісін айтарлықтай арттырады.

D–арабит: бұл көміртектің көзі глюкозаға қарағанда бактериялар үшін метаболикалық жолдарды әртараптандыру арқылы БНЦ өндірісін арттыруды қамтамасыз етіп БНЦ өнімділігін 6,2 есе арттыруы мүмкін.

D–маннитол: осмотикалық тұрақтылықты қамтамасыз етіп және күрделі биополимерлерді өндіру үшін қолайлы орта жасап БНЦ өндірісін глюкозамен салыстырғанда 3,8 есе арттырады. БНЦ шығымы бойынша қанттарды келесі қатарда орналастыруға болатыны анықталды: сахароза > глюкоза > ксилоза > лактоза [71].

Глюкоза, глицерин, маннитол, фруктоза, сахароза және галактоза сияқты алты түрлі көміртек көздерінің БНЦ биосинтезіне әсерін салыстырмалы зерттеу ұсынылды [68]. БНЦ шығымы эксперименттің 96 сағатында әрбір 12 сағат сайын анықталды. БНЦ ең жоғары шығымы (тәжірибе соңында 3,83 г/л) сахарозамен, одан кейін кему ретімен глицерин, маннитол, глюкоза және фруктозамен қамтамасыз етілді. Галактоза ең аз қолайлы көміртек көзі ретінде анықталған. Авторлар алынған нәтижелерді бактериялардың әртүрлі көміртек көздерінен глюкозаны түзу қабілетімен түсіндірді, өйткені кез келген субстрат

бастапқыда глюкозаға айналуы керек, содан кейін ғана глюкоза целлюлозаға айналады.

Маннитол, фруктоза немесе глюкоза жасуша мембранасы арқылы тиімді тасымалдау нәтижесінде целлюлоза түзілудің тұрақты жылдамдығын көрсетті. Галактозаның жасуша мембранасы арқылы тасымалдануы тиімсіз болды, сондықтан галактозаның целлюлозаға айналуы төмен өнімділікпен өтті. Сахарозадағы 96 сағаттық тәжірибенің 84 сағатынан кейін целлюлозаның төмен шығымдылығы алынғаны атап өтілген. Төмен өнімділік сахарозаны тікелей пайдалануға болмайтындығымен түсіндіріледі, ол глюкоза мен фруктозаға гидролизденуі керек, бұл процесс периплазмада (цитоплазмалық мембрана мен бактерияның жасуша қабырғасы арасындағы кеңістікте) жүреді.

Жоғарыда аталған көміртек көздерінен алынған БНЦ үлгілерінің микроскопиялық сипаттамалары мен макромолекулярлық қасиеттері өте ұқсас. Барлық үлгілер ұқсас кристалдылық дәрежесіне ие болды (80%–дан 90%–ға дейін), ал екі целлюлоза модификациясының Iα/Iβ фракцияларының қатынасы барлық жағдайларда бірдей болды [68].

Глюкоза БНЦ түзілуде мономер қызметін атқаратынына және целлюлоза синтездейтін штамдарды өсіру үшін көміртегі көзі ретінде кеңінен қолданылатынына қарамастан, оны пайдалану өте қиын, өйткені БНЦ параллельді глюкон қышқылының екінші өнімі жиналуы мүмкін. Глюкон қышқылы қоректік ортаның pH деңгейін төмендетеді, нәтижесінде мақсатты өнімнің шығымдылығы төмендейді. Демек, глюкоза концентрациясы өте маңызды параметр болып табылады. БНЦ шығымының глюкозаның әртүрлі концентрацияларына тәуелділігі зерттелді: 6, 12, 24 және 48 г/л. Қоректік ортадағы глюкозаның бастапқы концентрациясының жоғарылауымен БНЦ шығымы төмендейтіні анықталды, бұл өсіру процесі кезінде глюкон қышқылының концентрациясының жоғарылауымен түсіндіріледі. Осылайша, жоғары концентрацияларда глюкоза целлюлоза синтезі үшін пайдаланылмайды, бірақ глюкон қышқылына метаболизденеді. Авторлар қоректік ортадағы глюкозаның жоғары концентрациясы БНЦ шығымдылығын төмендетеді деген қорытындыға келеді, өсіру үшін глюкозаның төмен концентрациясы қолайлы [72].

Басқа авторлар [67] сонымен қатар БНЦ шығымының глюкоза концентрациясына тәуелділігі мәселесін зерттеді. Алынған мәліметтерге сәйкес, БНЦ максималды шығымы глюкоза концентрациясы 1%, ең төменгі шығымы 2% және 3% концентрацияда болады. Сондай–ақ динамикалық өсіру жағдайында глюкоза концентрациясының БНЦ түзілуіне әсері зерттелді. БНЦ шығымы глюкоза концентрациясының 1,5%–ға дейін жоғарылауымен өсті, бірақ 2%–ға жеткенде төмендеді [66]. Бірқатар жұмыстарда [67, 68, 72, 73] глицерин БНЦ өндіру үшін көміртегі көзі ретінде пайдаланылды. Статикалық культивация кезінде глицериндік қоректік ортадағы БНЦ шығымы глюкоза ортасына қарағанда төмен болады [67, 68,72]. Дегенмен, қарама–қарсы деректер де бар: глицериндік ортадағы БНЦ шығымы 2,16 г/л дейін артады, бұл глюкоза ортасына қарағанда жоғары [73]. Бұл жағдайда өсіру динамикалық

жағдайда өтті. БНЦ өсіру үшін субстрат ретінде мальтозаны қолдану глюкозамен салыстырғанда БНЦ шығымының 10 есе төмендеуіне әкеледі [72].

Бактериялардың көбеюі үшін қоректік ортаның барлық модификацияларының ішінде көптеген зерттеулерде көміртегі көзі целлюлозаның жақсы шығымдылығын қамтамасыз ететін бактерияларды көміртегі көзімен қамтамасыз етуге назар аударды. Керісінше, аммоний сульфатының туындыларын пайдалана отырып, азот көзіне бағытталған зерттеулердің тек бір бөлігі ғана болды [74].

Азот – жасуша метаболизміне қажетті ақуыздардың негізгі құрамдас бөлігі және бактерия жасушасының құрғақ массасының 8–14% құрайды. Сондай–ақ *G. xylinum* дақылының мысалында әртүрлі азот көздерінің Бактериалды наноцеллюлозаөндірісіне әсерін қарастырамыз. Жасушалар сахароза және әртүрлі азот көздері бар ортада 5 г/л (ашытқы сығындысы, пептон, $(NH_4)_2SO_4$, полипептон және казеин гидролизаты) өсірілді. Зерттелетін азот көздерінің ішінде целлюлоза синтезі үшін пептон/аммоний сульфаты немесе казеин гидролизаты ең қолайлы болып табылады делінген. Бірақ табиғат азот көздерінде көптігін көрсетті, бірақ азот көздері *Acetobacter* тіршілігін қамтамасыз ете ме және осы уақытқа дейінгі айқын өнімділік үшін жеткілікті ме деген сұрақ әлі де туындайды [75]. Азоттың осы органикалық көздерінің ішінде күріш кебегінің үнемді және ашытқы сығындысын жақсырақ алмастыратыны дәлелденді [76].

Күріш кебегі күрішті ұнтақтау процесінің негізгі қосалқы өнімі болып табылады, оның үлесіне 5% – дан 8% – ға дейін ұнтақталған күріш келеді. Бұл ақуыздың (14% – дан 16% – ға дейін), майдың (12% – дан 23% – ға дейін), шикі талшықтың (8% – дан 10% – ға дейін), көмірсулардың, витаминдердің, минералдардың, маңызды қанықпаған май қышқылдарының және фенолдардың табиғи көзі [77]. Қытайда және басқа елдерде жыл сайын шамамен миллион тонна кебек өндіріледі және негізінен мал азығына пайдаланылады [78]. Күріш кебегін пайдалану соңғы бірнеше онжылдықта бүкіл күрішті өңдеу кезінде дәннің сыртқы қабаттарының көп мөлшері жойылып, кебектегі қоректік заттардың концентрациясын жоғарылатуына байланысты көбірек назар аударды., демек, оны тамақ өнеркәсібі мен адам тұтынуы үшін қоректік заттардың өте маңызды көзі етеді. Осыған қарамастан, күріш кебегін бактериялық синтезде қолданудың кемшілігі эндогенді липоксигеназаның болуы нәтижесінде пайда болатын ферменттердің ранцификациясы болып табылады[79,80]. Осыған байланысты жылу арқылы оның тұрақсыздығын қамтамасыз ету үшін ұсынылған ферментативті инактивация тағайындалды [81,82].

Ферментативті инактивация күріш кебегінің құрамын тұрақтандырып қана қоймай, сонымен қатар тағамдық құндылықтардың айтарлықтай жоғарылағаны расталды [83]. Мәндер құрғақ негізде 11,6% – дан 13,6% – ға дейін ауытқиды. Тұрақтандырылған күріш кебегінің ақуыздық құрамы 13,0% – ды құрайтыны белгілі болды, ал ақуыздың ең жоғары мөлшері (13,6%) ұзақ термиялық өңдеуге ұшыраған күріш кебегінің үлгісінде байқалды. Кез–келген

қол жетімді қуатта әсер ету уақытының ұлғаюымен ақуыздың мөлшері артты [84,85].

Күріш кебегінің барлық функционалдық әлеуетіне қарамастан, бұл материалды бактериялық культурада қолдану әрекеттері салыстырмалы түрде аз болды және негізінен *Acetobacter* түрлерін синтездеуде қолданылды. Сондықтан бұл зерттеу *Acetobacter* Бактериалды наноцеллюлоза синтезінде ашытқы сығындысына балама азот көзі ретінде күріш кебегін пайдалануға бағытталған [86,87].

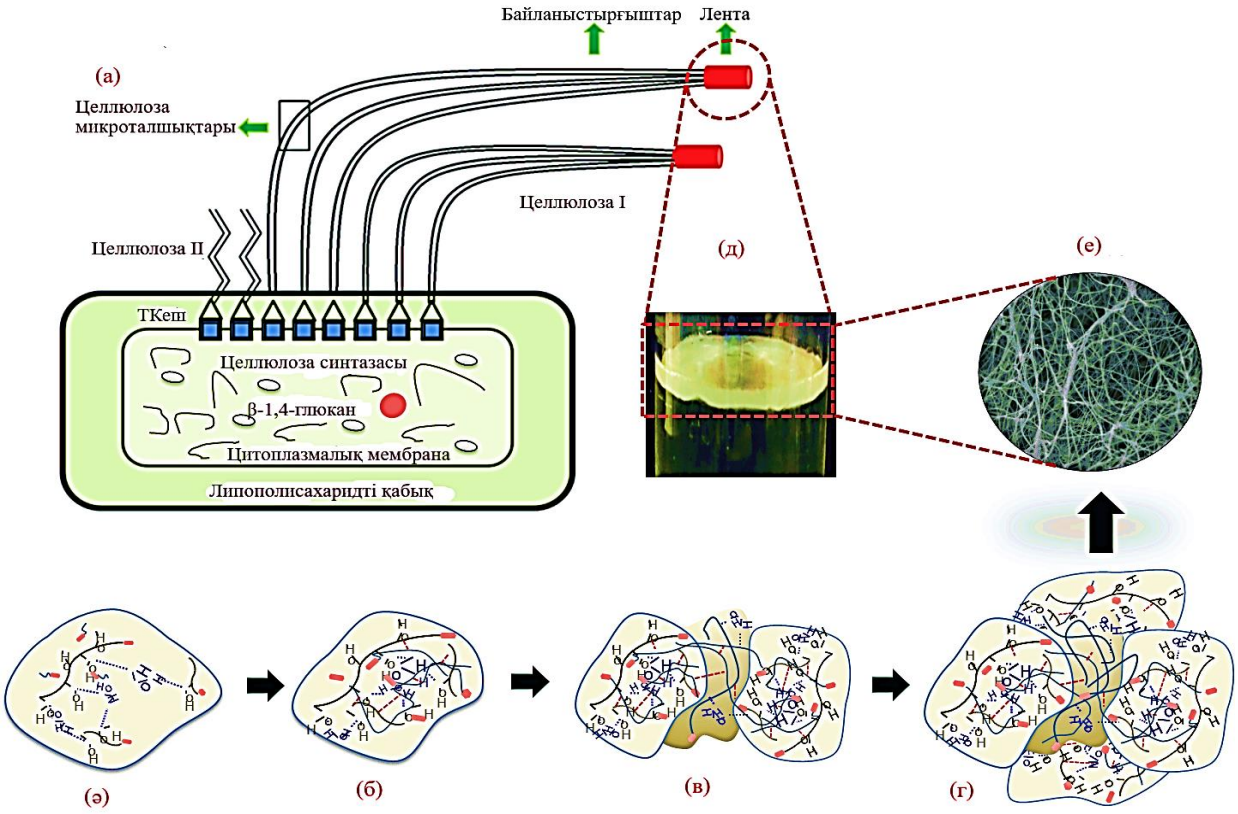
### 1.2.3 Бактериалды наноцеллюлоза синтезінің механизмі

Бактериялық наноцеллюлоза жоғарыда сипатталғандай микроорганизмдердің әртүрлі штамдары арқылы өндіріледі және целлюлозаның ең таза түрі болып табылады.

Ол бактериялық жасушалардың жасуша қабырғасында орналасқан терминалдық кешендер (ТКеш) арқылы прототалшықтар ретінде әрекет ететін бактериалдық жасушалардың ішіндегі β–1,4–глюкан тізбектері ретінде өндіріледі және лента тәрізді микроталшықтар түзу үшін кристалданады және соңында байланыстырғыштардан тұратын пленкалар түзеді (10–сурет). [88, 89].

Целлюлоза түзетін бактериялар липополисахарид (ЛПС) қабығының сыртқы бетіндегі ~ 50–80 сызықты түрде бір қатарға орналасқан кеуекті құрылымдардан тұрады. ЛПС–белок кешендерінен тұрады деп есептелетін бұл кеуектер диаметрі ~3,5 нм орталық тесігі бар диаметрі ~12–ден 15 нм–ге дейінгі кратер тәрізді сақина құрылымына ие [90]. ЛПС қабығындағы бұл кеуектер қатарында плазмалық мембранамен байланысқан ~ 10 нм бөлшектердің сәйкес осьтік бағытталған қатары бар. Бұл бөлшектер целлюлоза синтазасы деп аталатын мультиферментті кешендерден тұратын глюкан тізбегінің синтездеу аймақтары деп болжанады. Синтез процесінде бұл бөлшектердің әрқайсысы бір уақытта 9–дан 15–ке дейін глюкан тізбегін шығарады. Әрбір бөлшекке сәйкес келетін кеуек осы глюкан тізбектерін қалыңдығы ~ 1,5–тен 3,5 нм–ге дейінгі ТКеш кристалданады, сол жақ үштік спиральды құрылымы бар және оларды жасушадан тыс кеңістікке шығарады. Бұл ТКеш целлюлоза микроталшықтардың ең кіші бөлінбейтін бірліктері болып табылды. Микроталшықтар немесе әртүрлі кеуектердегі ТКеш иерархиялық түрде бүйір жағынан қосылып, жасуша қабығының сыртындағы кеңістікте жалпақ целлюлоза лентасын құрайды. Жасуша ішіндегі глюкан тізбегінің полимерлену жылдамдығы және жасушадан тыс жалпақ ленталардың түзілу жылдамдығы тамаша синхрондалған процестер екендігі эксперименталды түрде анықталды [91].

Целлюлоза талшықтарының түзілуіне полимерленуден басқа қадамдардың көпшілігі қатысса да, жасуша бетінің сыртындағы кеңістікте орын алады, микроталшықтардың агрегациясынан пайда болған целлюлоза таспаларының соңғы бағыты бактерия бетіндегі синтездеу орындарының кеңістікте орналасуына байланысты, демек, толық синтез процесі жасушаға бағытталған деп аталады [93–94].

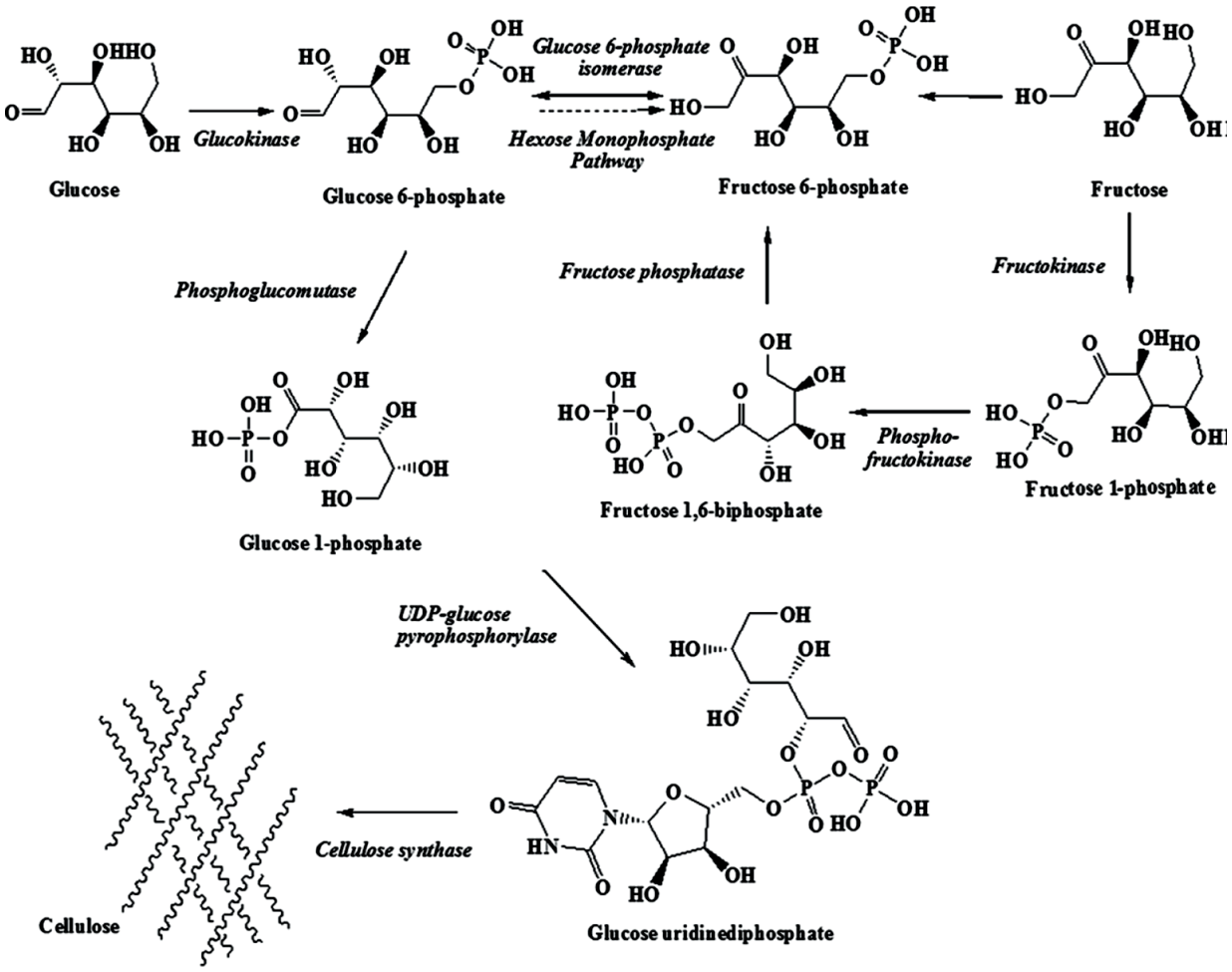



Сурет. 10. (а) β–1,4–глюкан тізбектерінің синтезі және олардың бактерия жасушаларынан ТКеш арқылы бөлінуі, соның ішінде (ә) талшықтардың синтезі мен агрегациясы, (б) пленкалардың түзілуі, тығыздық градиентіне байланысты пленкалардың ауа – ортаның бөліну шекарасының бағытына қарай жылжуы (жасушасыз жүйе) (в) және (г) және целлюлоза талшықтарының желісін құрайтын (е) торлы талшықты құрылым ретінде қарастырылатын (д) гидрогель түріндегі ауа– ортаның бөліну шекарасында БНЦ пленкасының түзілуі [91,92].

Үш өлшемді күңгірт құрылымының түзілуі қоректік ортадағы бактериялардың кездейсоқ қозғалысына байланысты болатыны анықталды. Демек, целлюлоза пленкасының абсолютті мөлшері мен кеуек өлшемдерінің таралуы қоректік ортадағы бактериялардың қозғалысына байланысты. Катализатор ретінде ферменттердің қатысуымен БНЦ биосинтезі келесі биохимиялық реакция сатымен жүреді [95, 96]:

Катализаторлар ретінде ферменттердің қатысуымен БНЦ биосинтезі келесі қадамдармен қолданылады: (a) глюкоза фермент ретінде глюкокиназаның көмегімен глюкоза–6–фосфатқа айналады; (b) глюкозадан түзілетін глюкоза–6–фосфат глюкоза–1–фосфатқа изомерленеді; (c) уридиндифосфат глюкозасы (УДП–глюкоза) глюкоза–1–фосфаттан UDP–гликозды пирофосфорилаза арқылы өндіріледі; және (d) ақырында, глюкоза уридин дифосфаты целлюлоза синтаза ферментінің көмегімен глюкан тізбектерін [97, 98] (целлюлоза) түзді. Осыдан кейін глюкан тізбектері параллель орналаст және микроталшықтар аймағын құру үшін кристалданды; содан кейін микроталшықтар целлюлоза талшықтарының шоғырларын түзу

үшін біріктіріледі [99], қоректік ортаны жою үшін толық жуу арқылы және түссіз, иіссіз және дәмсіз өнімді тазарту үшін олар гель түрінде БНЦ алды.




Сонымен, оның болуы осы гель өнімі үшін біздің өмірімізде бірнеше қолдануды қамтиды [100]. Келесі механизм *G. xylinus* Бактериалды наноцеллюлоза синтезінің жолын көрсетеді.

## 1.3 Бактериалды наноцеллюлоза негізіндегі композиттер

### 1.3.1 Биокомпозиттер жасау үшін қолданылатын қосымша агенттер

БНЦ кеуекті және құрылымы берік болғандықтан, медицинаның әртүрлі салаларында перспективті материал болып табылады: жараны таңу, жасанды тері, жасанды қан тамырлары, шеміршек пен сүйек имплanттарына дейін [100,101] кеңінен қолданылады. Соңғы екі онжылдықта табиғи және синтетикалық полимерлік матрицалардың кең ауқымы бірнеше салаларда қолданылуы бар инновациялық нанокомпозиттік материалдарды алу үшін БНЦ–мен сәтті үйлестірілді[102,103].

БНЦ негізіндегі полимерлі композиттерді бірнеше әдістермен дайындауға болады, бірақ ең көп сипатталған тәсіл – *in situ* тәсілі және одан кейінгі сіңдіру немесе араластыру [104, 105]. *In situ* әдісі биосинтездің басында БНЦ қоректік

ортаға суда еритін полимерлерді немесе ерімейтін полимер нанобөлшектерін қосуды қамтиды: осылайша, алынған материалдар целлюлоза микро– және нанофибриллярлық тордың бір бөлігі болды. Сіңдіруден кейінгі немесе араластыру тәсілдерінде БНЦ тиісінше полимер ерітінділерімен немесе балқытылған таза полимерлермен сіңіріледі немесе араласады, содан кейін тиісті өңдеу жүргізіледі (мысалы, еріткішпен құю, мұздату арқылы кептіру, бүрку немесе сығымдау арқылы қалыптау).

*Aloe barbadensis Miller* (Aloe vera Linne), әдетте Алоэ вера деп аталады, оңтүстік Африкада пайда болған лалагүлдер тұқымдасына жататын Алоэнің шамамен 420 түрінің бірі, бірақ қазіргі уақытта құрғақ субтропиктік және тропикалық климатта, соның ішінде Америка құрама штаттарының оңтүстігінде өседі [106,107].

Алоэ–көпжылдық суккуленттер немесе ксерофиттер; осылайша, олар судың қолжетімділігі төмен немесе тұрақсыз мекендеу орындарына бейімделеді, тіндерінде судың үлкен көлемін сақтау қабілетімен сипатталады және алма қышқылының түзілуін қамтитын ыстық климатта фотосинтетикалық жолға бейімделу болып табылатын крассулацин қышқылының метаболизмін пайдалана алады (108, 109).

Алоэаның қалың кутикула немесе қабықпен және ішкі мөлдір қабықпен жабылған жалпы жасыл етті жапырақтары бар (11–сурет). Алоэ вера жапырағының қабығы бүкіл өсімдік жапырағының салмағының шамамен 20–30% құрайды, ал целлюлоза шамамен 65–80% құрайды [110]. Алоэның бірнеше түрінің ғана коммерциялық маңызы бар; Алоэ вера керемет өсімдік, сондықтан ең танымал болып саналады.



а ә

Сурет 11. Алоэ вера өсімдігінің көрінісі және алоэ вера жапырағының көлденең қимасы.

Қабық жапыраққа қытырлақтық береді және хлоропластармен қиылысатын жасушалардың бірнеше қабаттарынан тұрады, онда құрамдас бөліктер (көмірсулар, майлар және белоктар) синтезделеді. Тамырлар шоғырлары жапырақ целлюлозасының ішінде орналасқан, бірақ қалың қабықтың астында және оған жақын орналасқан. Бұл шоқтардың саны жапырақтың көлеміне және өсімдіктің жасына байланысты өзгереді [109].Тамыр шоғырлары үш түрлі түтік тәрізді құрылымдардан тұрады:

ксилема — су мен минералды заттарды тамырдан жапырақтарға тасымалдайды; флоэма — синтезделген материалдарды тамырларға тасымалдайды; және перициклді түтікшелер — алоэ вера латексін жапырақтың жиегі бойымен сақтайды және тасымалдайды. Алоэ вера латексі әдетте «алоэ шырыны», «алоэ шырыны» немесе жай ғана «алоэ» деп аталады. Араб тіліндегі «аллое» сөзі жарқыраған және ащы дегенді білдіреді және ащы дәмі бар алоэ латексіне қатысты болуы мүмкін. Алоэ деп аталатын кептірілген түрінде латекс күшті іш жүргізетін және катаральды агент ретінде АҚШ–тың Азық–түлік және дәрі–дәрмек басқармасы (FDA) реттейтін препарат болып табылады және алкогольдік сусындарда ащы агент ретінде де қолданылады [111]. Алоэ вера өсімдігінің жапырақ целлюлозасы, көлемі бойынша жапырақтың негізгі бөлігі, жапырақтың ең ішкі бөлігі болып табылады және алоэ вера гелі бар үлкен жұқа қабырғалы паренхималық жасушалардан тұрады. Алоэ вера гелі – жапырақ целлюлозасының мөлдір шырышты сулы сығындысы [112]. Энергияға қажетті мөлшерден артық синтезделген көмірсулар флоэма арқылы сақтау үшін жапырақ целлюлозасындағы жасушаларға тасымалданады [110]. Су, минералдар және алма қышқылы, красула қышқылының алмасуы нәтижесінде түзілетін шағын органикалық қышқыл да жапырақтың целлюлозасына тасымалданады. Осылайша, алоэ вера гелі өсімдіктің су және энергия сақтау компоненті ретінде қызмет етеді [113]. Алоэ түрлерінің ішінде алоэ вера коммерциялық мақсатта да, емдік қасиеттері үшін де кеңінен қолданылады [109].

Бактериялардан немесе өсімдік көздерінен алынған наноцеллюлозаның бірегей механикалық қасиеттері мен биоүйлесімділігі бар. Алоэ вера сығындыларын биосинтез процесіне енгізу наноцеллюлоза морфологиясының өзгеруіне, оның беріктігі мен серпімділігін жақсартуға және дайын материалдардың биологиялық белсенділігіне ықпал етуі мүмкін Ағымдағы зерттеулер материалдың құрылымдық тұтастығын және өндеуге қабілеттілігін сақтай отырып, терапевтік әсерді барынша арттыру үшін наноцеллюлозаға алоэ вера сығындысын қосу әдістері мен концентрациясын оңтайландыруға бағытталған[114].

Алоэ вера қосылған бактериалды наноцеллюлоза мембраналары теріні, жүйке тінін және тіпті шеміршек құрылымдарын қалпына келтіруге көмектесетін регенеративті медицина үшін матрицалар ретінде үлкен әлеуетті көрсетеді. Сонымен қатар, бұл материалдар белсенді компоненттердің бақыланатын шығарылуын қамтамасыз ететін трансдермальды препараттарды жеткізу жүйелерінде қолданылуы мүмкін [114,115]. Соңғы зерттеулер биологиялық белсенді қоспаларды наноцеллюлозамен біріктіру инновациялық биоматериалдарды жасау үшін жаңа мүмкіндіктер ашатынын растайды. Бұл ғылыми тенденциялар дамиды, жаңа жұмыс тұрақты түрде жарияланып отырады, бұл медицина өнеркәсібі үшін алоэ верамен үйлесетін бактериалды наноцеллюлоза әлеуетін түсінуді растайды және кеңейтеді [115].

Алоэ вера мен Бактериалды наноцеллюлозаныңжаңа комбинациясынан тұратын композиттік пленка биосинтез арқылы алынған жетілдірілген материал

болып табылады, ол жоғары тазалықпен, үш өлшемді желі құрылымымен және ерекше механикалық беріктігімен сипатталады. Композиттік пленка өндірісі әдетте Бактериалды наноцеллюлозаөсірілетін өсу ортасына тікелей алоэ вера сығындысын енгізуді қамтиды. Бұл сығындының биосинтез сатысында біртекті және функционалдық белсенді композитті құра отырып, целлюлоза құрылымына бірігуіне мүмкіндік береді[115,116].

Бұл саладағы зерттеулер кеңеюді жалғастыруда және жаңа деректер ғылыми журналдар мен конференцияларда үнемі жарияланып отырады, бұл осы саланың озық биомедициналық шешімдерді жасау мүмкіндігін растайды. Мұндай материалдарды өзгерту және бейімдеу мүмкіндіктері шексіз дерлік, бұл оларды заманауи биомедициналық инженериядағы ең перспективті етеді.

### 1.3.2 Бактериалды наноцеллюлоза негізіндегі гибридті нанокомпозиттік материалдар.

Гибридті нанокомпозиттер мен нанокомпозиттік гельдерді алу және зерттеу перспективті және дамып келе жатқан бағыт болып табылады. Торында әртүрлі сипаттағы бейорганикалық наноөлшемді қосындылары бар полимерлі гельдер, соның ішінде металл нанобөлшектері әртүрлі әдістермен алынады:

- бейорганикалық нанобөлшектер мен полимер бөлек синтезделеді, содан кейін нанобөлшектер полимердің ерітіндісінде немесе балқымасында дисперсті болады;
- бейорганикалық нанобөлшектер мен полимер бөлек синтезделеді, содан кейін полимер бейорганикалық ядроға егіледі;
- органикалық мономердің гетерофазалық полимерленуі бұрын алынған бейорганикалық нанобөлшектерде жүзеге асырылады;
- бейорганикалық нанобөлшектер полимер ерітіндісінде (*in situ*) синтезделеді;
- бейорганикалық наноқұрылымдардың синтезін органикалық мономердің полимерленуімен біріктіру [117].

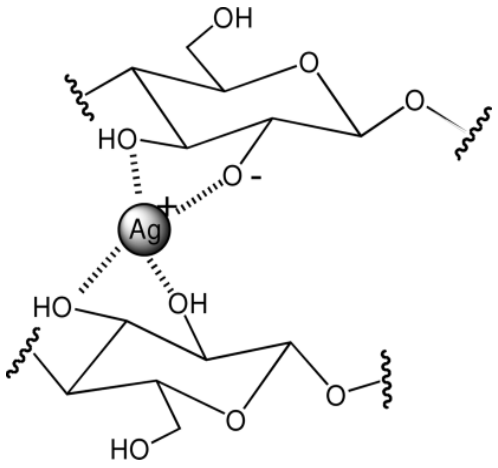
Бұл әдістердің ішіндегі ең танымалы – полимер ерітінділеріндегі бейорганикалық нанобөлшектерді синтездеу әдісі. Гибридті металды құрайтын нанокомпозиттер металдардың бірқатар құнды қасиеттеріне ие, мысалы, күмісі бар полимерлер бактерицидтік қасиет көрсетеді, ал целлюлозаны қоса алғанда, палладий бар полимерлер каталитикалық қасиетке ие. Гельдердің көптеген бейорганикалық компоненттері зерттелді: асыл металдар – күміс және алтын; магниттік нанобөлшектер – магнетит және маггемит; жартылай өткізгіштер – кремний, алюминий, титан немесе мырыш оксидтері [118]. Мұндай материалдарды қолдану аясы үнемі кеңеюде және қазіргі уақытта ең сұранысқа ие медицина және биотехнология. Ең көп басылымдар наноқұрылымдық формада күміс бар полисахаридтердің гибридті нанокомпозиттерін дайындауға арналған [119].

Күміс – организмге айқын физиологиялық әсері бар бейорганикалық бактерияға қарсы агент. Ол бактериялардың 500–ден астам түріне

бактерицидтік және бактериостатикалық әсер етеді және 650 ауру түріне қарсы тиімді [120]. Нөл валентті күміс нанобөлшектері ең тиімді, әсіресе микроорганизмдердің антибиотиктерге төзімді штаммдарын қоса алғанда, көптеген бактериялар мен саңырауқұлақ инфекцияларына қарсы.

Күмістің бактерицидтік қасиеті оның баяу тотығуына және Ag+ иондарының бөлінуіне негізделген. Күміс нанобөлшектері, күміс иондарынан айырмашылығы, дамыған беті бар, өлшемдері шағын және жасуша мембраналарына енуге қабілетті, жасушаға ішінен әсер етеді [121], т.б. Наноөлшемді диапазонда күміс бірегей қасиеттерді көрсетеді. Коллоидты бөлшектердің немесе нөлдік валентті күмістің нанобөлшектерінің ерітіндісі иондық күміске қарағанда айтарлықтай жоғары белсенділікке ие. Нанобөлшектердің белсенділігі негізінен бөлшектердің мөлшеріне және олардың пішініне, сонымен қатар дисперсия концентрациясына байланысты екені анықталды [122, 123].

Мысалы, тотықсыздандырғыштар болмаған кезде БНЦ иондық күміспен өзара әрекеттесу механизмі (сурет 12) күміс ионын БНЦ екі ангидроглюкозды буындарымен байланыстырып, композициялық қосылыс түзеді, содан кейін БНЦ соңғы альдегидті және спирттік топтарымен күміс иондары тотықсызданады:

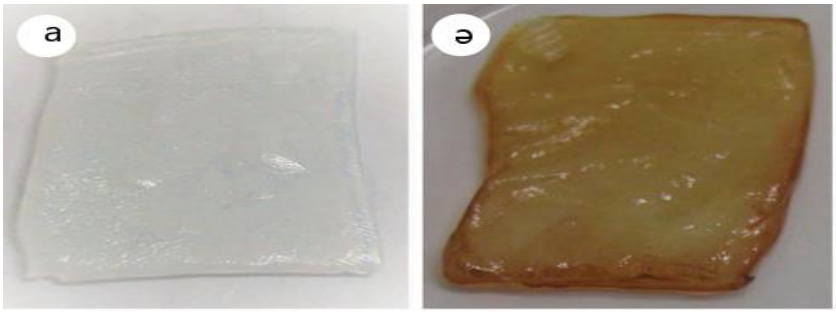



Сурет 12. БНЦ мен күміс ионының ангидроглюкозды бірліктерін радикалды байланыстыру арқылы түзілетін композициялық қосылыс [124].

Бұл процесте бастапқы БНЦ екі электронды тотықсыздандырғыш, ал Ag+ иондары бір электронды тотықтырғыш болып табылады. Целлюлозаның бір альдегид немесе спирт тобы тотыққанда екі Ag(0) атомы түзіледі, олар қосылып Ag(0) 2 бөлшек түзеді. Алынған Ag(0)2 бөлшектері мен бос күміс иондары Ag(0) n бөлшектерін түзуге қатысады [125].

БНЦ/ Ag гибридті материалдары Ag нанобөлшектерінің беткі плазмондық резонансына тән 410–420 нм тән кең сіңіру жолағын көрсетеді, нәтижесінде әдеттегі мөлдір сары–қоңыр реңктері бар БНЦ/Ag анобөлшектері бар нанокомпозиттері пайда болады (сурет 13).

Иондық күмісті тотықсыздандыру үшін қолданылатын тотықсыздандырғыштардың көп саны бар.




Сурет 13. Таза БНЦ (а) мен БНЦ/Ag нанобөлшектері (ә) композиттерінің салыстырмалы көрінісі [125].

Тотықсыздандырғышты қолдану арқылы күміс нанобөлшектерін алудың дәстүрлі әдістерінің бірі цитрат әдісі немесе Туркевич әдісі болып табылады. Туркевич әдісін қолдана отырып, 60–тан 200 нм–ге дейінгі диапазондағы әртүрлі пішіндегі агрегат диаметрі бар күміс нанобөлшектерін алу мүмкін болды [125]. Бірқатар кемшіліктерге қарамастан, цитрат әдісі өзінің қарапайымдылығына байланысты күміс нанобөлшектерін синтезі үшін кеңінен қолданылады.

$C_6H_5O_7Na_3$ лимон қышқылының үш алмастырылған натрий тұзын суда еріту арқылы алынған цитрат ионы тотықсыздандырып қана қоймай, сонымен бірге алынған нөлдік валентті күміс нанобөлшектерінің тұрақтандырғышы рөлін атқарады. Ерітіндіні қыздырғанда және цитрат ионын тотықтырғанда ацетон дикарбон және икон қышқылдары түзіледі. Бұл қышқылдар бөлшектердің бетіне адсорбцияланып, олардың өсуін бақылайды [126, 127].

Цитраттың әсерінен күміс иондарының тотықсыздануы Ag(0) димеріне қосылатын тотықсызданған Ag(0) атомдарының түзілуіне әкелетіні көрсетілді; цитраттың димермен әрі қарай әрекеттесуінде күміс нанокластерлері. қалыптасады. Әрі қарай, күміс шоғырларының трансформациясы әртүрлі жолдармен жүруі мүмкін:

– әртүрлі көлемдегі кластерлерді қалыптастыру және нәтижесінде әртүрлі көлемдегі агломераттарды ұлғайту арқылы;

– агломераттардың бетінде әртүрлі мөлшердегі қосымша нанобөлшектердің пайда болуына әкеліп соқтыратын Оствальдтың пісу механизмі бойынша артық күміс иондары болған кезде агломерат бөлшектерінің бақылаусыз өсуі арқылы;

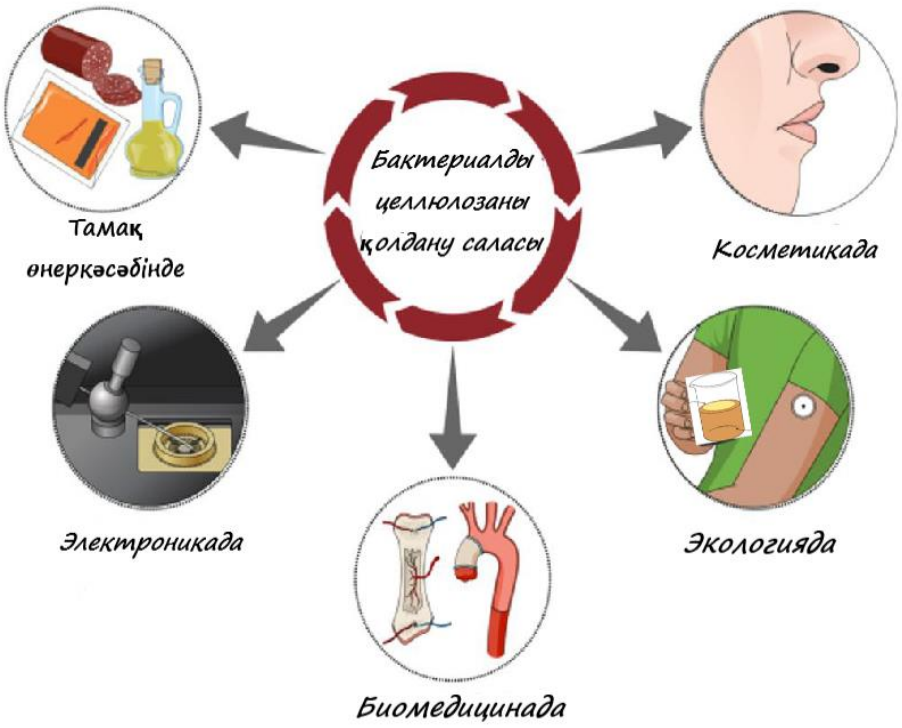
– нанобөлшектердің қалыптасқан соңғы агломераттарын кейіннен тұрақтандыру арқылы [127].

Осылайша, күміс нанобөлшектерін алудың көптеген әдістері бар, соның ішінде полисахаридті матрицаларда және олар үнемі жетілдірілуде. Күміс нанобөлшектері өндірісіндегі негізгі қиындықтардың кейбірі берілген пішін мен өлшемдегі бөлшектердің синтезі, күмістің төмендетілген дисперсиясын тазартудың жаңа мүмкіндіктері және полимер матрицаларындағы нанобөлшектердің тұрақтылығы болып қала береді. Дәл осы қасиеттер құрамында күмісі бар гибридті полимер материалдарын биомедициналық мақсаттарда перспективті пайдалануды анықтайды.

БНЦ гидрофильді табиғатына байланысты гидрофильді матрицаларға табиғи жақындығы болғанымен, оның гидрофобты матрицаларға тән үйлесімсіздігі болады. Бұл композициялық материалдың жалпы табыстылығын анықтауда өте маңызды фактор. Екі материал арасындағы өзара әрекеттесу маңызды, өйткені ол қасиеттерді анықтауға әкеледі, жақсы механикалық қасиеттер композициядағы екі материал арасындағы жақсы адгезияның нәтижесінде, ал әлсіз фазааралық адгезиялар нашар механикалық қасиеттерге әкеледі.

### 1.4 Бактериалды наноцеллюлозаныңқолданылу саласы

Биоүйлесімділігіне, гидрофильділігіне, биоыдырағыштығына және уыттылығына байланысты целлюлоза ең көп таралған биологиялық ыдырайтын материал болып табылады және жараларды таңу, тіндік инженерия, дәрі–дәрмектерді басқарылатын жеткізу жүйесі және қанды тазарту сияқты медицинада кеңінен қолданылады (сурет 14)[128].




Сурет 14. БНЦ негізіндегі жаңа композиттік материалдардың қолданылу саласы [128]

Бактериалды наноцеллюлоза өсімдік целлюлозасымен салыстырғанда жақсы қасиеттерге ие, мысалы, жоғары кристалдылық (80–90%) [129], суды сіңіру қабілеті [130] және полимерленудің жоғары дәрежесі (8000) [131,132]. Сондықтан, БНЦ жақсы қасиет көрсетуіне байланысты жараларды күту, биосенсорлар, тіндік инженерия, дәрі–дәрмектерді жеткізу және БНЦ композиттерін қолданудың медициналық салалары болып табылатын диагностика кірді. Жоғарыда аталған қасиеттерге сәйкес БНЦ–дің электроника

косметика, тамақ өнімдері, экологияда және биомедицина сияқты бірнеше қолданылуы бар (сурет 14).

*Биомедицинада қолдану.* БНЦ жоғары суды сіңіру қабілеті, жақсы өткізгіштігі, жоғары созылу беріктігі, кристалдық құрылымы және биоүйлесімділігі сияқты бірегей физика–механикалық қасиеттері оны әртүрлі биомедициналық қолданбаларда, әсіресе жараларды таңу және тіндік инженерияда пайдалы етті. Жараны таңу үшін тамаша материал ретінде БНЦ жазылу процесін тездетуге қабілетті, микробтық инфекциялардың алдын алады және терінің құрылымы мен қызметін қалпына келтіре алады [132]. БНЦ талшықтарының нанометрлік өлшемді бөлумен кездейсоқ теңестіру артықшылығы бар, бұл оны эпителий жасушаларының пролиферациясын ынталандыратын және жаңа тіндердің пайда болуын күшейтетін табиғи жасушадан тыс матрицаның пішіні мен құрылымын имитациялауға мүмкіндік береді [133]. Сонымен қатар, БНЦ–бұл жара сұйықтығының сорбНЦиясын күшейтетін, сондықтан жара экссудатын тазартатын, жасушалардың дұрыс тыныс алуын қамтамасыз ететін және терінің жаңа пайда болған эпителий қабатын сақтай отырып, таңғыштың ауыртпалықсыз өзгеруін жеңілдететін тамаша жараларды емдейтін мембрана. Зерттеушілер БНЦ–ді денедегі коллаген талшықтарына өте ұқсас наноталшық түрінде өзгерте алды, осылайша оны тіндік инженерияда қолданады. БНЦ сонымен қатар құрылыс материалдары, жасанды тері, тіс имплантты және жасанды қан тамырлары ретінде пайдаланылды. БНЦ әлі де көптеген басқа биомедициналық қолданбаларда зерттелуде, мысалы, шеміршекті алмастыратын тіндерді алмастырғыштар, тіндік инженерлік мүйізді қабық стромасы, және мұрын қалқалары [134].

*Тамақ өнеркәсібінде қолдану.* БНЦ мембранасы желатинді консистенцияға және тегіс құрылымға ие, бұл оны тамақ өнеркәсібінде әр түрлі қолдануға жақсы үміткер етеді. Ол қант спирті немесе альгинат полимері сияқты қосылыстармен, сондай–ақ кальций хлоридімен өңделсе, жеуге жарамды болуы мүмкін, бұл оған жеміс немесе ұлулардың консистенциясын береді [135]. БНЦ тамақ өнеркәсібінде перспективалы қолдану үшін БНЦ тұрақтандырылған эмульсиялардың реологиялық өнімділігін жақсартатын суды байланыстыратын, қоюландыратын және гельдейтін агент ретінде қолданылады [136]. Диеталық тұрғыдан алғанда, БНЦ майларды алмастыра алады және холестерин концентрациясын төмендетеді, оны балмұздақта майдың құрамын азайту, балқымаға төзімділігі жақсартылған тұрақтылық пен реологиялық қасиеттерді айтарлықтай жақсарту үшін немесе қолайлы дәмдік сипаттамалары және басқа физикалық қасиеттері бар майонездегі майды алмастырғыш ретінде пайдалануға болады [137]. БНЦ күшті желілік және тосқауылдық қасиеттерге ие, бұл оны тамақ өнімдерін орау үшін қолайлы етеді. Целлюлоза нанофибра түрінде наноқағаз өндірісінде БНЦ соңғы қолдануларда жоғары беріктік, оптикалық мөлдірлік және ыстыққа төзімділік береді. БНЦ сонымен қатар оттегі молекулаларының енуін тиімді төмендететін жақсы оттегіден қорғайтын қасиеттерге ие, бұл оны қазіргі уақытта сөмкелер мен басқа қаптамаларды жасау үшін қолданылатын дәстүрлі микро өлшемді целлюлоза қағазын жақсы

алмастырады [138]. БНЦ сонымен қатар оттегі молекулаларының енуін тиімді төмендететін жақсы оттегі кедергі қасиеттеріне ие, осылайша оны қазіргі уақытта қаптар мен басқа пакеттер үшін қолданылатын дәстүрлі микро өлшемді целлюлоза қағаздарын жақсы алмастырады. Жақында БНЦ белсенді қаптамада қолданылды, онда орау материалдарында белгілі бір заттарды оралған тағамнан немесе қоршаған ортадан сіңіру немесе шығару арқылы сақтау мерзімін ұзартатын компоненттер болуы мүмкін. Осы тұрғыда, *Lactobacillus plantarum* лиофилденген бактерияларымен сіңдірілген БНЦ, *Listeria monocytogenes* өсуі мен белсенділігін тоқтату үшін тартылған етдің микробқа қарсы наноқағаз орамасы ретінде пайдаланылды[139]. Басқа зерттеуде тағамды орау үшін қолданылатын фенолды құрамдас куркуминмен толтырылған БНЦ және картоп қабықтары созылу беріктігінің жақсарғанын және байқалғанын көрсетті[140].

*Экологияда қолдану.* БНЦ, жасыл био негізіндегі материал, биологиялық ыдырайтын және тұрақты, жаңа экологиялық ережелерге сәйкес келеді. Тиісінше, ол ағынды суларды тазартудың қазіргі технологиялары үшін перспективті балама болып саналады. БНЦ мембранасы сонымен қатар бояғыштардың фотокаталитикалық ыдырауын жақсарту үшін бетінің ауданы мен белсенді учаскелерін жақсарту үшін полидопамин және TiO2 нанобөлшектерімен біріктірілген [141]. Зерттеулер БНЦ бояу, қағаз және фармацевтика өнеркәсіптерінен шығатын ағынды сулардағы қауіпті ластаушы 4–нитофенолды азайту үшін қолданылатын Cu және Ni нанобөлшектері үшін тірек материал ретінде қызмет ете алатынын көрсетті [142]. БНЦ мембраналары өнеркәсіптік қызмет нәтижесінде қоршаған ортаға шығарылатын және организмдерге, соның ішінде адамдарға уыттылық тудыратын улы ауыр металдарды жою үшін EDTA, магниттік нанобөлшектері, графен оксиді және хитозан сияқты хелаттандырушы агенттермен немесе сіңіргіш материалдармен біріктірілген. Өнеркәсіптік қызметтің мұнаймен ластанған ағынды сулары теңіз өміріне, жергілікті организмдерге және адамдарға әлеуетті қауіп төндіреді. 3D өзара байланысқан кеуекті құрылымы бар бал ұясына ұқсас бетті көрсететін шар тәрізді БНЦ/графен композиті ластанған судан майлар мен органикалық еріткіштерді сіңірудің тамаша қабілетін көрсетті [143]. SiO2 функционалдық БНЦ мембранасы 88% мұнай алу пайызымен аралас су мен мұнай эмульсияларында жоғары бөлу тиімділігін көрсетті [144, 145]. Галдино және оның командасы сонымен қатар BC мембранасының майды кетіруге арналған флятор ретінде жарамдылығын дәлелдеді [146].

*Электроникада қолдануы.* Ғалымдар электронды құрылғыларда мөлдірлігі, икемділігі және беріктігі бар шыны балама материалдарды іздестіруде [147]. Жақында жүргізілген зерттеулер оптикалық таза және органикалық жарық диодтары, антенналар мен транзисторлар, икемді дисплейлер және күн батареялары сияқты электронды құрылғыларда қолдануға болатын целлюлоза наноталшықтарының синтезі туралы хабарлады [148, 149]. Наноцеллюлоза механикалық энергияны электр энергиясына түрлендіру қабілетімен танымал трибоэлектрлік наногенераторды жасауда да сәтті қолданылды. Электрондық технологиялардың одан әрі жетілдірілуімен, қазіргі

уақытта қолданылып жүрген қалпына келмейтін ресурстарды алмастыра алатын биологиялық ыдырайтын полимерлер сияқты өнімділігін төмендетпестен энергияны сақтай алатын электронды құрылғыларға қажеттілік туындады [150]. Хитозан және альгинатпен қапталған және құрамында 1–этил–3–метилимидазолий тетрафуороборaты бар БНЦ гель электролиті электрлік конденсаторларда пайдалану үшін оңтайландырылған [150]. БНЦ/графен нанопарақтары электромагниттік экрандау және икемді электрод материалдарында сәтті пайдалану үшін электр өткізгіш нанокомпозитті қалыптастыру үшін олардың бетіне полианилинмен қапталған [151]. БНЦ дыбыс зорайтқыштардың мембранасы ретінде де пайдаланылуы мүмкін, себебі ол дыбыстардың жылдамдығы мен жиілігін сақтай алады және өндіріс құнының өсуіне қарамастан дыбыс қуатына тиімді жауап бере алады [152, 153].

Нақты бөлшек реті элементінің құрылғысында негізгі материал ретінде БНЦ пайдалануды Капонетто және оның командасы алғаш рет хабарлады [154]. Бұл құрылғылар конденсаторлар мен индукторлық тізбектердегі бөлшек дифференциалдық және интегралдық теңдеулерді жуықтау үшін қолданылады. БНЦ сонымен қатар күміс нанобөлшектері мен полианилинмен біріктірілген және суперконденсаторлар үшін электрод ретінде күшті энергия тығыздығы бар жоғары икемді үштік жүйені жасау үшін қолданылған [155]. Жалпы алғанда, БНЦ мембраналарының сипаттамалары оларды электроникада және оптоэлектрондық құрылғыларда пайдалану үшін перспективалы кандидат болуға мүмкіндік береді. Бұл электрондық құрылғылар икемділік, мөлдірлік, термиялық тұрақтылық, жақсы механикалық өнімділік және БНЦ бетінің морфологиясын пайдаланады [156].

*Косметикада қолдануы.* Ғалымдар косметиканы адамның сыртқы түрін және көрінетін аспектілерін жақсартатын материалдар ретінде анықтады, оларды теріге енуін жеңілдететін құралдардың құрамына қосады. Бұл функциялардың дене құрылымдарына теріс әсер етпестен тартымдылықты, тазартуды және сұлулықты арттыру үшін теріні, шашты, тырнақты, көзді және бетті жақсартады [157]. БНЦ–нің көптеген артықшылықтары оның косметика саласында кеңінен қолданылуын қолдады. Соңғы косметикалық препараттар тері аллергиясы сияқты жанама әсерлері болуы мүмкін химиялық заттарды қолданбау үшін ботаникалық көздерден алынған табиғи өнімдерді қолдануға бейім [157,158]. БНЦ косметикада басқа тері тітіркендіргіш беттік белсенді заттарды қоспай, судағы май эмульсияларын тұрақтандыру үшін кеңінен қолданылатын аллергиялық емес биополимер ретінде қолданылды. Жақында жүргізілген зерттеу БНЦ және карбоксиметил целлюлозаны пайдаланып судағы май эмульсияларының косметикалық кремдерін сәтті дайындады, олар жиі қолданылатын химиялық беттік белсенді заттардың екеуін алмастырды [159]. Сондай–ақ БНЦ бет маскалары мен скрабтарында, тазартатын препараттарда және контактілі линзаларда қолданылған [160]. Қазіргі уақытта БНЦ өсімдік целлюлозасына артықшылық береді, өйткені ол химиялық жағынан таза, гемицеллюлоза немесе лигнин жетіспейді, кристалды құрылымы жоғары, кеуекті және созылу беріктігі жоғарылаған кезде суды жақсы ұстайды.

Косметикалық саладағы БНЦ–ның жалпы қасиеттері басқа табиғи материалдарды қосу арқылы жақсарды. Мысалы, прополис сығындысы оның ылғалдандыратын және қабынуға қарсы қасиеттерін арттыру үшін, әсіресе безеу мен қабынуға бейім теріні емдеу және емдеу үшін қолданылатын парақ маскалары үшін БНЦ қабықшаларына енгізілген. БНЦ сонымен қатар тері түсінің өзгеруін тудыратын мүйізді қабық сығындысындағы 1,3–дигидрокси–2–пропанонды тасымалдау арқылы терінің пигментациясы үшін пайдаланылды. Бұл қолданба табиғи тотығу әсеріне ең жақын деп саналатын және витилигомен ауыратын науқастарға балама ретінде қолданылуы мүмкін нақты терінің түсін көрсетті [161]. Басқа зерттеуде косметикалық өнеркәсіпте қолданылатын гиалурон қышқылымен және жібек серицинмен БНЦ–ны сәтті функционалдық ету үшін, ылғалды сақтау және тері құрылымын жақсарту үшін *in situ* және *ex situ* әдістері қолданылды [162].

Жалпы алғанда, БНЦ косметика фельдесіне қатысуын қарқынды түрде қолдайтын көптеген артықшылықтарға ие. Оның жоғары сіңіру қабілеті бар, ол сұйықтықты тоқыма емес маскаларға қарағанда шамамен он есе және құрғақ салмағынан жүз есе артық ұстауға көмектеседі [163]. Оның жұқа қалыңдығы өңделетін терінің тегіс емес беттеріне жақсы адгезия үшін үлкен икемділік береді, бұл оған әр контурға, беттегі майда сызықтар мен әжімдерге және дәстүрлі маскалар түспейтін басқа жерлерге жетуге мүмкіндік береді [164]. Сонымен қатар, оның жұмсақ жанасуы оның ылғалдандыру қасиеттері арқылы теріні қолдауға көмектеседі [165]. Оны косметика саласында қолдануды одан әрі кеңейту үшін БНЦ–ге белсенді компоненттерді қосу, оның қартаюға қарсы, тазарту немесе ағарту қасиеттерін жақсарту үшін қосымша зерттеулер жүргізу қажет [166].

# 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

## 2.1 Зерттеу нысандары

1. Штамм *Gluconacetobacter xylinus C−3*
2. Бактериалды наноцеллюлоза−статикалық жағдайда осы штаммен синтезделген.
3. Күріш кебегінің сығындысы
4. Алоэ−Вера сығындысы
5. Күміс нитраты
6. Органикалық және эфир майлары
7. Композитті материалдар.
8. Сынақ организмдерінің штаммдары *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Escherichia coli және Candida albicans*

## 2.2. Зерттеу әдістері

2019 жылы Әл−Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің (Алматы, Қазақстан Республикасы) биотехнология кафедрасында өндірілген *Gluconacetobacter xylinus C—3* штамы (ҚР патенті 2020/0606.1) Бактериалды наноцеллюлозаныңөндірушісі ретінде қолданылады. Штамм GenBank базасында 16s рРНҚ талдауы арқылы түрге дейін анықталды және B–RKM 0839 тіркеу нөмірімен "Республикалық микроорганизмдер коллекциясы" ЕМК–не сақталған.

## 2.3. Бактериялды наноцеллюлозаны және оның негізіндегі модифицирленген биокомпозитті алу.

### 2.3.1 Стандартты *Hestrin–Schramm* қоректік ортаның құрамын модифицирлеу

Бактериялды нанцеллюлоза өндіру үшін бактериялардың көбеюін қамтамасыз ететін көміртегі мен азот көздерін алмастыратын шикізаттарға сенімді болу үшін, сериялық сұйылту хаттамасын қолдана отырып, пластиналарды санау әдісі ҚазРСТ 1308–2004 сәйкес жүргізілді.

Пластиналарды санауға арналған агар дайындау үшін, 0,6% глюкоза, 0,8% пептон, 2,5% ашытқы сығындысы және 2,5 г агар тазартылған суда (бейтарап pH) ерітілді. Сұйылту үшін еріткіш ретінде бірдей рецепт қолданылды, бірақ агарсыз. Содан кейін қоспалар (бульон) 30 минут автоклавта 110°C залалсыздандырылды, дайын болған қоспа алты Петри шыны табақшаларына таратылып 20 мл құйылды, 12 сағатқа оқшауланған бөлмеде 25°C қалдырылды. Пластиналар саны қайталанулар мен сұйылтулар санын есептеу үшін пайдаланылатын ортаның мөлшеріне сәйкестендірілді.

Бұл хаттамада 6 пробирканың әрқайсысына 9,0 мл еріткіш тамызылған және оны 10 есе сұйылту үшін мықтап жабылды (сұйылту = 10–1). Содан кейін

1 мл алдыңғы 10–1 сұйылту басқа 9 мл пробиркаға ауыстырылды. Бұл процесс сұйылтуды аяқтау үшін барлық 6 пробирка босатылғанша қайталанды. Бактериялардың тұрақты санын қамтамасыз ету үшін әрбір сұйылту үшін бөлек стерильденген тамшуыр пайдаланылды. Осыдан кейін әрбір 0,1 мл сұйылтылған қоспа агар пластинасына стерильденген тамшуырмен тамшылатылды, ол тамшылар пластинкадан төмен ағуы үшін еңкейтілді. Содан кейін калониялар санын анықтау үшін 24 сағат бойы 30℃ инкубацияланды. Нәтижесінде глюкоза қосылған күріш кебегінің сығындысындағы балама азотты негіз маннозаға қарағанда бактериялардың өсуіне қолайлырақ екенін көрсетті, дегенмен глюкоза бактериялардың оңай өсуін көрсетті. Бұл ашытқы сығындысы ***G. xylinum C−3*** өсуі мен целлюлоза синтезі үшін азоттың жалғыз сенімді көзі бола алмайтындығының алғаш рет дәлелдеді.

Жеке түтіктер үшін сұйылту коэффициентінің формуласы келесідей:

$$\text{Сұйылту коэффициенті} = \frac{\text{үлгі көлемі}}{\text{үлгі көлемі} + \text{еріткіш көлемі}}$$

$$\text{Сұйылту коэффициенті} = \frac{1\ \text{мл}}{1\ \text{мл} + 9\ \text{мл}} = 10^{-1}$$

### 2.3.2 Бактериалды наноцеллюлоза *Gluconacetobacter xylinus C–3* штаммымен синтездеу және оның физика – химиялық қасиеттерін зерттеу.

Бактериалды наноцеллюлозалар, сірке қышқылы бактерияларының *Gluconacetobacter xylinus C−3* және *HS* өсіру ортасын өзгерту арқылы синтезделеді. Оңтайландырылған өсу ортасы және беттік статикалық өсіру жағдайлары БНЦ−ның өсуінің жоғары өнімділігін қамтамасыз етеді. Тазартылған БНЦ гель пленкасын алу үшін өсіру ортасының сұйықтықтығынан бөлінді, сонымен қатар бактериялық жасушалар мен компоненттердің қалдықтарын кетіру үшін алынған БНЦ 0,1% NaOH ерітіндісінде 80−100℃ температурада 30 минут бойы қайнатылды, содан кейін қайнатылған дақыл дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін pH 7−ге дейін жуылды. Содан кейін пленкалар ағарту үшін 0,5% сірке қышқылы ерітіндісінде 80—100℃ температурада 15 минут бойы қайнатылды, содан кейін pH 7–ге дейін тазартылған сумен жуылды. Алынған биологиялық масса тұрақты масса дейін кептірілді.

### 2.4 Наноцеллюлоза синтезіне алоэ вера сығындысын қоректік ортаға тікелей қосу арқылы модифицирленген биокомпозит алу.

Алоэ вера сығындысын дайындау үшін шамамен 3 жыл бойы (үй жағдайында) өсірілген Алоэ Барбаденсис Миллердің (Пауло Лопес, Оңтүстік Каролина, Бразилия) жиырма жапырағы қолданылды. Жапырақтарды алдын ала дайындалған қара қағазға орап, екі апта бойы 15℃ тоңазытқышта ұсталды.

Белгіленген уақыттан кейін жапырақтары тоңазытқыштан алынып, дистилденген сумен жуылды және бөлме температурасында кептірілді. Тазартылған жапырақтар кальций гипохлориті (0,125 г/л) ерітіндісіне 5 минут бойы батырылды, содан кейін дистилденген сумен жуып жапырақтардың қабығы ішкі гидрогельден бөлініп және массасы 250 гр құрайтын гидрогель алынды. Алынған гидрогелді массасы 15 минут бойы 120℃ температурада автоклавта залалсыздандырылды. Алынған суспензия айналу жылдамдығы 1500 rpm/min жағдайында 5 мин центрифугаланды, яғни 250 гр гидрогельден 200 мл АэВ–ң сығындысы алынды.

БНЦ−АэВ композиттерін алу үшін кәдімгі бактериялық қоректік орта қолданылды. Жасушадан тыс полимерлерді дайындау үшін *Хестрин−Шрамм* сұйық қоректік ортада (глюкоза −2%, пептон − 0,5%, күріш кебегі сығындысы −0,5%, дигидрофосфат −0,27%, лимон қышқылы −0,15%) 1 литр дистилденген суда синтез жүргізілді. Қоректік орта автоклавта 120℃ температурада 30 минут бойы зарарсыздандырылды. Біз 4 колба алдық, олардың әрқайсысында в 10% алдын ала өсірілген бактериялар бар және 50 мл *Хестрин−Шрамм* сұйық қоректік ортасын қостық. Содан кейін бірінші колбаны бақылау ретінде қалдырды (0%), ал екіншісіне 10%, үшіншіге 30%, төртіншіге 50% алоэ вера сығындысын қосты. Биосинтез 7 күн бойы 30℃ температурада статикалық жағдайда жүргізілді. Сондай−ақ БНЦ гидрогельдеріне 30°С температурада 10%, 30% және 50%, алоэ вера сығындысын сіңіру бойынша бағаланды.

Модификацияланған БНЦ−АэВ композиттерін тазалау үшін (2, 3 және 4 колбалар) 50°С температурада 24 сағат бойы 0,1% NaOH ерітіндісімен өңделді, содан кейін тазартылған сумен pH 7 бейтарап ортаға дейін жуылды, 20 минут бойы 120°С автоклавта зарарсыздандырылды, екі жолмен алынған пленалар сақтау алдында тұрақты салмаққа дейін 40℃ температурада кептіріледі.

### 2.5 Модифицирленген биокомпозит матрицасына күміс бөлшектерін гидротермиялық әдіспен тотықсыздадыру арқылы енгізу.

Гидротермиялық әдіс арқылы арнайы тотықсыздандырғыштар қолданбай–ақ Бактериалды наноцеллюлоза (БНЦ) гидрогельінің матрицасында күміс иондарының тотықсыздану. Бұл процесс жоғары температура мен қысымды қолдану арқылы жүзеге асырылады. Төменде гидротермиялық әдіспен күміс иондарының тотықсыздану үдерісінің негізгі қадамдары берілген:

БНЦ гидрогелін дайындау: Бактериалды наноцеллюлозатазартылып, суланған күйде қолданылды, яғни гидрогель түрінде. Целлюлозаны алдын–ала тазалау үшін оны бірнеше рет 0,1 % натрий гидроксидімен және дистилденген сумен жуылды, алынған гидрогельдер диаметрі 25 мм етіп өлшеніп диск тәрізді етіп кесілді.

Күміс иондарының ерітіндісін дайындау: 0,01 моль/л, 0,001 моль/л, және 0,0001 моль/л концентрацияда күміс нитраты ($AgNO_3$) ерітіндісі дайындалды,

Дайындалған БНЦ гидрогелі жоғары температураға төзімді арнайы химиялық колбаны қолданып дайындалған күміс нитраты ерітінділеріне

салынып, бірнеше сағат сіңірілді. Бұл кезеңде күміс иондары БНЦ матрицасына сіңеді. Импрегнацияланған БНЦ гидрогелі автоклавқа температура 60°С, ал қысым 1–2 МПа деңгейінде орнатылады.

Жоғары температура мен қысым: Бұл жағдайда күміс иондары БНЦ гидрогелінің матрицасында тотықсызданып, күміс нанобөлшектерін түзеді. 60°С температура және 1–2 МПа қысым жағдайында реакциялар жылдамдайды.

Стабилизация: БНЦ матрицасы күміс нанобөлшектерін тұрақтандырып, олардың агрегациясын болдырмайды, гидрогелдердің түстері өзгергенше процесс жүргізілді. Өңдеуден кейін автоклав суытылады. БНЦ–күміс нанокомпозиті дистилденген сумен жуылып, артық реагенттерден тазартылады. Нанокомпозит ауада немесе вакуумдық жағдайда 25°С кептірілді.

Бұл әдіс арқылы арнайы тотықсыздандырғыштарсыз, БНЦ гидрогелінде күміс иондарының тотықсыздануы жүзеге асырылады. Температураның 60°С, қысымның 1–2 МПа және 1 сағаттық өңдеу уақытының арқасында күміс нанобөлшектері түзіліп, оларды медициналық және технологиялық қолданбаларда пайдалануға болады. Күміс нитраты ерітіндісінің әртүрлі концентрацияларын (0,01, 0,001, және 0,0001 моль/л) қолдану арқылы әртүрлі қасиеттері бар нанобөлшектер алынды. Алынған үлгілерге физик–химиялық зерттеулер жүргізілді.

## 2.6 Алынған өнімнің сапа көрсеткіштерін анықтау

### 2.6.1 Целлюлозаның ісіну дәрежесін анықтау

Сынақ үшін таңдалған целлюлозаның әрбір пленкасынан бір целлюлоза үлгісі кесіледі. Беттік активті заттармен (БАЗ) өңделген целлюлоза пленкаларынан БАЗ пленкаларының жолақтары арасындағы және беттік–белсенді зат жоқ үлгілер кесіледі. Үлгілер пленканың шетінен кемінде 10 см қашықтықта кесіледі. Шеңберлердің шеттері тегіс болуы керек.

Кесілген целлюлоза үлгілері араластырылады, содан кейін МемСТ 13523 бойынша ауаның салыстырмалы ылғалдылығында (50+2)% және температурада (23+1)°С температурада 4 сағат кондиционерленеді. Кондиционерлеу уақыты аяқталғаннан кейін целлюлоза үлгілері кең мойынды, герметикалық жабылатын банкаға салынады, ол жерден олар ісінуді анықтамас бұрын шығарылады.

Екі табақшасы бар стержень екінші ондық бөлшекке дейін өлшенеді және оған 10 кондиционерленген целлюлоза үлгілері тізбектеледі. Содан кейін табақшалар мен целлюлоза үлгілері бар стержень қайтадан өлшенеді және айырмашылық бойынша сынауға арналған целлюлоза үлгілерінің массасы анықталады.

Целлюлоза мен табақшалары бар өзек шыны цилиндрге орналастырылады, оған температурасы (20+0,2)°С болатын натрий гидроксидінің 70 $см^3$ ерітіндісі құйылады және төменгі пластина цилиндр түбінен шамамен 5 мм қашықтықта болатындай етіп құрылғының қақпағына қысқышпен бекітіледі.

Ісіну процесінің ұзақтығы − 5 минут. Целлюлоза бар стержень натрий гидроксиді ерітіндісіне түсірілген сәттен бастап секундомердің көмегімен уақыт есептеледі.

Сульфатты суық тазартылған кордалы целлюлозаны талдау кезінде цилиндрге 80 см$^3$ натрий гидроксиді ерітіндісі құйылады. 5 минуттан кейін аспапты термостаттан шығармай, целлюлоза бар стержень көтеріліп, цилиндр қақпағына целлюлоза натрий гидроксиді деңгейінен жоғары болатындай етіп бекітіледі.

Бұл жағдайда олар целлюлозадан артық натрий гидроксидінің 5 минут ішінде ағып кетуіне мүмкіндік беріледі, сонымен қатар температураны (20+0,2)°С ұстау керек.

Содан кейін целлюлоза өзегі цилиндрден шығарылады және пластинкалардың сыртқы қабырғалары мен үстіңгі тақтайшаның үстіндегі стержень сүзгі қағазымен ақырын төгіледі. Сондай−ақ натрий гидроксидінің целлюлозаға қол жеткізуін жеңілдетуге қызмет ететін пластинкалардағы тесіктерден натрий гидроксиді ерітіндісінің қалған бөлігін алып тастау қажет.

Сүзгі қағазын ісінген целлюлоза үлгілеріне тигізбеңіз немесе оларды таяқша бойымен жылжытпаңыз.

Осыдан кейін целлюлоза және пластиналары бар стержень өлшенеді.

Ісіну (Х) пайызы келесі формула арқылы есептеледі:

$$\text{X}\% = \frac{(m_2 - m_1)100}{m_1 - m} \quad (1)$$

мұндағы $m$−екі табақшасы бар өзекшенің массасы, г; $m_1$−ісіну алдындағы пластиналар мен целлюлоза үлгілері бар стерженнің массасы, г; $m_2$−ісінуден кейінгі пластиналар мен целлюлоза үлгілері бар стерженнің массасы, г.

Сынақ нәтижесі ретінде 10%−ға дейін дөңгелектенген екі параллельді анықтау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні алынады.

Параллельді анықтаулар арасындағы сәйкессіздік 20% аспауы керек.

### 2.6.2 Целлюлозаның шығымын анықтау

Кептіру шкафында бейтарапталған целлюлозаның гидрогелі 60°С температурада массасы тұрақталғанша кептіріледі. Кепкен целлюлозаның мөлшері салмақ әдісі бойынша аналитикалық таразыда 0,0001г дейінгі дәлдікпен өлшенеді. Алынған полисахарид мөлшері [8] формуласы бойынша анықталды:

$$P = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (2)$$

мұндағы $m$ − құрғақ целлюлозаның массасы, г; $V$ − қоректі ортаның көлемі, мл.

### 2.6.3 Целлюлозаның ылғалдылығын анықтау

Целлюлозаның ылғалдылығын анықтаудың 3 әдісі бар, соның ішіндегі ең қарапайым, қайталанатын және нақты дәлдікті көрсететін әдіс.

Таза бос бюкс пеште 105±2°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептіріледі. Бюксті кальций хлориді бар эксикаторда салқындатады және өлшейді. Бюкске зерттелетін шикізаттың шамамен 1 г (дәлдігі 0,0002 г) үлгісі салынады. Өлшендісі бар бюкс (105 ± 2) °C температурада кем дегенде 3−4 сағат бойы кептіріледі, содан кейін құтыны қақпақпен мықтап жауып (кептіру шкафынан шығарар алдында), эксикаторда суытып, өлшейді. Бюкстің қақпағын өлшегенге дейін ауа қысымын теңестіру үшін қысқа уақытқа аздап ашады. Кептіруді 1 сағат ішінде бірнеше рет қайталайды және үлгіні салмағы тұрақталғанша кептіреді. Ылғалдылық целлюлоза сынамасының пайызымен есептеледі. Екі параллельді анықтау арасындағы сәйкессіздік 0,2% аспауы керек.

Үлгідегі ылғалдылықты есептеу төмендегі формула бойынша жүргізіледі:

$$\omega = \frac{m_2 - m_2}{m_1 - m} \times 100 \qquad (3)$$

мұндағы $m$ −бос бюкстің қақпағымен бірге массасы, г; $m_1$ −кептіргенге дейінгі бюкстің өлшендімен бірге массасы, г; $m_2$ −кептіргеннен кейінгі бюкстің өлшендімен бірге массасы, г.

### 2.6.4 Целлюлозадағы күлдің құрамын анықтау әдісі

Ауада кептірілген үлгілер тиісті мөлшердегі бөліктерге бөлінеді. Шетінен немесе металл қоспалары бар кескішпен кесілген бөліктерді қолдануға болмайды. Целлюлоза үлгілерін тот баспайтын болаттан жасалған пышақпен 1−2 $см^2$ бөліктерге кесуге болады.

Екінші ондық бөлшекке дейін кем дегенде 10 мг күл беретін целлюлоза үлгісінің мөлшері өлшенеді. Сонымен бірге МемСТ 16932 сәйкес құрғақ заттың құрамын анықтау үшін сынама өлшенеді.

Тигель немесе шыныаяқ муфель пешінде (575±25)°C температурада 15 минут қыздырылады, содан кейін тигель фарфор немесе кварц болса, эксикаторда 45 минут, тигель платина болса 15 минут немесе бөлме температурасына жету үшін белгілі уақыт ішінде салқындатылады. Температураны эксикатордағы және бөлмедегі термометрлердің көмегімен бақыланады. Тигель немесе шыныаяқ төртінші ондық таңбаға дейін өлшенеді. Кейіннен спектрлік талдау үшін пайдаланылатын күлді анықтау кезінде тек платина тигельдері немесе шыныаяқтар және тигель қысқыштарына арналған платина ұштары ғана қолданылуы керек.

Егер үлгінің мөлшері мүмкіндік берсе, сынама осы тигельге салынып, газ оттығының кішкене жалынында толық күйгенше күйдіріледі (1−ескертуді қараңыз). Сынама тигельге оның көлемінің 2/3 аспайтын мөлшерінде

орналастырылады және тұтанусыз Мұқият күйдірілгенге дейін (300±25)°С температурада муфель пешінде жағылады. Егер барлық үлгі тигельге сыймаса, ол күл бөлшектерінің жоғалуы болмайтындай етіп бөліктерде жағылады. Содан кейін тигель муфельді пешке салынып, көміртектің толық жануы үшін қажет болған жағдайда (575±25)°С температурада 3 сағат немесе одан да көп қыздырылады (2−ескертуді қараңыз). Күйдіру аяқталғаннан кейін қара бөлшектердің жоқтығы дәлелденеді, тигель жоғарыда көрсетілгендей салқындатылады және төртінші үтірге дейін өлшенеді. Екі параллельді анықтау жүргізіледі.

Ескертулер:

1. Әрбір үлгі үшін сәйкес пеш бар болса, тигель салқын пешке салынып, целлюлоза толығымен күйдірілгенше қыздырылады. Егер газ оттығы пайдаланылса, жалынның ішкі конусы платинамен жанаспауын қадағалау керек. Жалын тигельдің сыртқы қабырғаларында көміртегі шөгіндісі болмайтындай етіп реттеледі

2. Шамадан тыс күйдіру уақыты жағымсыз реакцияларды тудыруы және қате нәтижелер беруі мүмкін.

Үлгі салмағына қатысты пайызбен күлдің мөлшері (Х) келесі формула арқылы есептеледі:

$$\text{X} = \frac{m_1 100}{m_0} \quad \text{немесе} \quad \text{X} = \frac{m_1 100}{m(100-\omega)}\ 100 \qquad (4)$$

мұндағы $m$ −ауа−құрғақ целлюлозаның массасы, г; $m_0$−термостатта кептірілген целлюлоза негізінде есептелген абсолютті құрғақ целлюлозаның массасы, г; $m_1$−күл массасы, г; $\omega$ −целлюлозаның ылғалдылығы,%.

Нәтиже үшін екінші ондық бөлшекке дейін дөңгелектелген екі параллель анықтаманың орташа арифметикалық мәні алынады.

Екі параллель анықтаманың арасындағы рұқсат етілген сәйкессіздіктер кестеде 3 көрсетілген мәндерден аспауы керек., сенімділік ықтималдығы 0,95.

| Күл мөлшері % | Рұқсат етілген айырмашылық % |
|---|---|
| »0,10 дейін | 0,01 |
| 0,11» 0,20 дейін | 0,04 |
| »0,20 жоғары | 0,06 |

### 2.6.5 α—целлюлоза мөлшерін анықтау

Әдіс целлюлозаны 17,5% натрий гидроксиді ерітіндісімен өңдеуге және 9,5% натрий гидроксиді ерітіндісімен жуғаннан және кептіргеннен кейін ерімеген қалдықты гравиметриялық анықтауға негізделген.

Сыйымдылығы 150 см$^3$ фарфор стақанға салынған салмағы шамамен 3 г құрғақ целлюлоза үлгісі алынады және температурасы (20±2) °С болатын 45 см$^3$

17,5% NaOH құйылды. Натрий гидроксиді ерітіндісін бөліп құямыз: алдымен 15 см$^3$ құйылады және ұшы жалпақ шыны таяқшамен целлюлоза 2−3 минут бойы ақырын араластырылады. Содан кейін ерітіндінің қалған бөлігін 30 см$^3$ қосылып, 1 минут бойы біркелкі және ақырын араластырылды. Қоспасы бар стақанды сағат шынысымен жауып, температурасы (20±2)°С термостатқа 45 минутқа салынады(целлюлозаны сілтімен өңдеудің басынан бастап есептегенде).

Уақыт аяқталғаннан кейін массаға 45 см$^3$ дистильденген су 20±2°С қосылады, ақырындап 1,5 минут араластырылады және массаны шыны сүзгіге немесе Бюхнер воронкасына тұрақты салмаққа дейін кептірілген қағаз сүзгісіне ауыстырады. Целлюлоза массасы біркелкі үлестіріледі және фильтрат Бунзен колбасына сорылады. Сүзгідегі қалдық әлсіз вакуум кезінде (20±2)°С температурадағы 9,5% натрий гидроксиді ерітіндісінің 25 см$^3$ мөлшерімен үш қайтара жуылады. Сілтімен жуудың жалпы ұзақтығы 2−3 минут болуы керек.

Сілтіні сорғаннан кейін талшықтарды 18—20°С температурада тазартылған судың бөлек бөліктерімен жуа отырып, фильтрат сорылады. Жуу фенолфталеин бойынша бейтарап реакцияға дейін жүргізіледі. Жуылған қалдық (α−целлюлоза) пинцетпен тұрақты салмаққа дейін алдын ала кептірілген бюкске салынады және пеште 103±2°С температурада 6−7 сағат бойы тұрақты салмаққа дейін кептіріледі. Кептіруден кейін бюкстер эксикаторға салынып, салқындатылады және өлшенеді. α−целлюлозаның массалық және абсолютті құрғақ массасына %−қ үлесін келесі формула бойынша есептейді:

$$\alpha = \frac{(m_1 - m)\times 100}{m_2(100-\omega)} \times 100 \qquad (5)$$

мұндағы $m$ − өлшейтін бюкстің массасы, г; $m_1$− кептірілген альфа−целлюлозасы бар бюкстің массасы, г; $m_2$−ауадағы құрғақ целлюлозаның салмағы, г; $\omega$ −целлюлозаның ылғалдылығы, %. Екі параллельді анықтау арасындағы сәйкессіздік 0,3% аспауы керек.

Целлюлозаны ерітуге арналған банкалардың жұмыс көлемі келесідей анықталады.

### 2.6.6 Целлюлозаның орташа полимерлену дәрежесін анықтау

1. Целлюлозаны ерітуге арналған банкалардың жұмыс көлемі келесідей анықталды. 15 немесе 30 г мыс таза, құрғақ шыны немесе полиэтилен банкасына салынады (банка көлеміне байланысты). Бюретканы пайдаланып құмыраны (20±0,2)°С температурада тазартылған сумен толтырылады. Пластикалық банканы сумен толтырғаннан кейін, оған қысқышы бар капиллярлық түтікпен (резеңке түтіктегі шыны шар) жабдықталған резеңке тығынды салу керек. Қысқыш ашық болған кезде құмыраны аздап қысып, капиллярлық түтікке су құйылғанға дейін ауа қалдықтарын шығарып, қыстырғышты жабыңыз.

Банканың жұмыс көлемі (Р), см$^3$ формулалар арқылы есептеледі:

$$V=V_1 - 0{,}1 \text{ банка көлемі } 50 \text{ см}^3. \quad (6)$$

$$V=V_1 - 0{,}2 \text{ банка көлемі } 100 \text{ см}^3. \quad (7)$$

мұндағы $V_1$−банкадағы судың жалпы көлемі, см$^3$; 0,1 немесе 0,2−целлюлоза сынамасының алатын көлемі, см$^3$.

Банканың жұмыс көлемін салмақ әдісімен анықтауға рұқсат етіледі.

2. Целлюлозаның мыс−аммиак ерітіндісін дайындау. Мыс−аммиак целлюлоза ерітіндісінің концентрациясы күтілетін полимерлену дәрежесіне байланысты таңдалады. Ол ерітіндінің тұтқырлығының жоғарылауын сипаттайтын, бірақ еріткіштің тұтқырлығына қатынасы 0,3−1,0 шамасында болатындай етіп таңдалуы керек.

Ерітінділердің келесі концентрациясы ұсынылады:

−целлюлозаның полимерлену дәрежесі 450−ден 1000−ға дейін−1,5 г/дм$^3$ (0,15 %):

−полимерлеу дәрежесі 1000−1г/дм$^3$ (0,1 %) немесе 0,75 г/дм$^3$ (0,075%) жоғары болған кезде.

Целлюлозаның мыс−аммиак ерітіндісін дайындауға қажетті ауада кептірілген целлюлозаның $(G)$ салмағын граммен есептеу формула бойынша жүргізіледі.

$$G = \frac{VC \times 100}{1000(100-\omega)} = \frac{VC}{10(100-\omega)} \quad (8)$$

мұндағы $V-$ банканың жұмыс көлемі, см$^3$; $C$ − ерітіндідегі целлюлозаның концентрациясы. г/дм$^3$; $\omega$ −целлюлозаның ылғалдылығы, %.

Ауада кептірілген целлюлоза үлгісі, үшінші ондық белгіге дейін өлшенеді және 30 немесе 15 г мыс шыны немесе полиэтилен банкаға салынады. Бюретканы пайдаланып құмыраны (20±0,2)°С температурадағы мыс−аммиак ерітіндісімен банканың жұмыс көлеміне тең мөлшерде толтырады. Шыны ыдысты екі жалпақ резеңке сақинамен бекітіп, үгітілген тығынмен жабады. Пластикалық банканы пайдаланған кезде 1−тармақта көрсетілген ретпен ретімен орындау керек, содан кейін резеңке тығынды гайкамен бекітіледі.

Толтырылған құмыраны шайқау аппаратына салып, целлюлозаны 10−30 минутқа ерітеді.

Құмыраны өтетін жарықта көзбен шолу арқылы целлюлозаның толық еруін қамтамасыз ету қажет.

Содан кейін целлюлоза ерітіндісі бар банканы (20±0,2)°С температурада 10 минутқа термостатқа салады.

4. Целлюлозаның медио−аммиак ерітіндісінің тұтқырлығын анықтау

Алынған мәліметтерден ерітіндінің тұтқырлығының еріткіштің тұтқырлығына қатысты жоғарылауын сипаттайтын меншікті тұтқырлықтың шамасы ($\eta_{\text{меншікті}}$) келесі формула бойынша есептеледі:

$$\eta_{\text{меншікті}} = \frac{t_1}{t_0} - 1 \tag{9}$$

Содан кейін сипаттамалық тұтқырлықты келесі формула бойынша есептеледі:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{меншікті}}}{C(1+K'\eta_{\text{меншікті}})} \tag{10}$$

мұндағы $C$−ерітіндідегі целлюлоза концентрациясы, г/дм$^3$; $K'$− целлюлозаның мыс − аммиак ерітінділеріне тең константасы 0,29.

Орташа полимерлену дәрежесі (ПД ) келесі формула бойынша есептеледі:

$$\text{ПД} = \frac{[\eta]}{K_m} \tag{11}$$

мұндағы $K_m$−целлюлозаның мыс−аммиак ерітінділеріне тең тұтқыр−молекулалық константасы $5\times10^{-3}$

(2) және (3) формулалардан орташа полимерлену дәрежесін есептеу үшін теңдеу алынады:

$$\text{ПД} = \frac{10000\ \eta_{\text{меншікті}}}{5C(1+0{,}29\ \eta_{\text{меншікті}})} = \frac{2000\ \eta_{\text{меншікті}}}{C(1+0{,}29\ \eta_{\text{меншікті}})} \tag{12}$$

Соңғы сынақ нәтижесі екі параллельді анықтау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні ретінде қабылданады, 450−ге дейінгі полимерлену дәрежесі үшін онға дейін, 450−ден жоғары полимерлену дәрежесі үшін жиырмаға дейін дөңгелектенеді. Екі параллельді анықтау нәтижелері арасындағы рұқсат етілген айырмашылықтар бір зертханада және бір вискозиметрде жүргізілетін орташа арифметикалық мәннің 4 % аспауы керек.

### 2.6.7 Целлюлозаның созылу беріктігін анықтау

1.Сынақ үшін ені 10−нан 25 мм−ге дейін, ұзындығы 150 мм−ден кем емес тіктөртбұрыш түрінде үлгілер қолданылады. Үлгінің ені бойынша шекті ауытқулар ±0,2 мм болуы керек.

Үлгінің ені материалға арналған техникалық шарттарда және техникалық құжаттамада көрсетілуі керек.

Сынама материалының қалыңдығы үлгінің қалыңдығы ретінде қабылданады. МемСТ 11262−SO бойынша 1 және 2 типті үлгілерді қолдануға рұқсат етіледі.

2. Үлгілердің түрі, тәсілі, дайындау режимі және іріктелуі материалдың нормативтік−техникалық құжаттамасында көрсетілуі тиіс. Үлгілердің шеттері тегіс, тегіс, сызаттар немесе басқа көрінетін ақауларсыз болуы керек. Үлгі жиектерінің сапасын тексеру үшін кем дегенде 8 есе үлкейтетін ұлғайтқыш әйнекті пайдалану ұсынылады.

3. Изотропты материалдарды сынау үшін кемінде бес үлгі, анизотропты сынау үшін−материалға нормативтік−техникалық құжаттамада көрсетілуі тиіс бағыттарда іріктелген кемінде бес үлгі пайдаланылады.

Егер материалға нормативтік−техникалық құжаттамада басқа нұсқаулар болмаса, үлгілерді МемСТ 12423−66 бойынша (23±2)°С температурада, салыстырмалы ылғалдылықта (50±5)% кем дегенде 16 сағат кондициялайды.

4. Сынау алдында үлгінің орталық бөлігіне материалдың нормативтік−техникалық құжаттамасында көрсетілуі тиіс және тікбұрышты пішінді үлгілер үшін кемінде 50 мм болуы тиіс $l_0$ есептік ұзындығын шектейтін белгілер қойылады.

Үлгілерге белгілер қою үлгілердің қасиеттерінің өзгеруіне және үлгілердің белгілер бойынша бұзылуына әкелмеуі керек. Үлгілердің қалыңдығы мен ені үш жерде, үлгінің ортасында және белгілердің шеттерінен 5 мм қашықтықта өлшенеді.

Алынған мәндерден орташа арифметикалық мәндер есептеледі, олардан $A_0$ бастапқы көлденең қимасы есептеледі.

5.Үлгілер сынау машинасының қысқыштарында бекітіледі.

Сынау кезінде үлгі сырғып кетпеуі үшін олар біркелкі тартылады, бірақ үлгі бекіту орнында құлап кетпейді.

Сынақ машинасының қысқыштары арасындағы қашықтық техникалық шарттарда және материалға арналған техникалық құжаттамада көрсетілуі керек. Көрсетілмеген болса, тікбұрышты үлгілер үшін 100 мм қысқыш ұзындығын таңдау керек.

Егер материалға нормативтік−техникалық құжаттамада басқа нұсқаулар болмаса, сынақтар (23±2)°С температурада және салыстырмалы ылғалдылықта (50±5)% жүргізіледі.

Сынақ материалға арналған нормативтік−техникалық құжаттамада көзделген сынақ машинасының қысқыштарының жылжу жылдамдығы кезінде жүргізіледі, ол 4−кестеде көрсетілгендердің біріне сәйкес келуі тиіс.

| Жылдамдық, мм / мин | Рұқсат етілген қателік, мм / мин |
|---|---|
| 1 | ±0,5 |
| 2(2,5) | ±0,4 |
| 5 | ±1,0 |
| 10 | ±1,0 |
| 20(25) | ± 2,0 |
| 50 | ± 5,0 |
| 100 | ±10,0 |
| 200(250) | ±20,0 |
| 500 | ±50,0 |

6.Сынақ кезінде үлгінің жүктемесі мен ұзаруы үнемі өлшенеді. "Жүктеме−ұзартуды" жазу кезінде сызбаға сәйкес созылу сынағының көрсеткіштері анықталады.

Қысқыштар арасындағы қашықтықты өлшеу арқылы үлгінің ұзару мәнін есептеуге болады.

7.Сынақ кезінде есептелген ұзындықтан тыс бұзылған немесе сынақ процесінде материалдың ақаулары анықталған үлгілер есепке алынбайды.

МПа−дағы беріктік (σ) (Н/мм$^2$) келесі формулалар бойынша есептеледі:

созылу беріктігі ($\sigma_z$) $\sigma_Z = \frac{F_{max}}{A_0}$ (13)

үзілу кезіндегі беріктік ($\sigma_r$) $\sigma_r = \frac{F_r}{A_0}$ (14)

аққыштық шегі ($\sigma_s$) $\sigma_S = \frac{F_S}{A_0}$ (15)

шартты аққыштық шегі ($\sigma_{S_x}$) $\sigma_{S_x} = \frac{F_{S_x}}{A_0}$ (16)

мұндағы $F_{max}$−созылу сынағы кезіндегі максималды созылу жүктемесі, Н; $F_r$−үзіліс кезінде созылу жүктемесі, Н; $F_S$−аққыштық шегіне жеткен кездегі созылу жүктемесі, Н; $F_{S_x}$− шартты аққыштық шегіне жеткен кездегі созылу жүктемесі, Н; $A_0$−үлгінің бастапқы көлденең қимасы, мм$^2$.

Сынақ нәтижесі үшін үшінші маңызды цифрға дейін есептелген кемінде бес анықтаманың орташа арифметикалық мәні қабылданады.

8.Салыстырмалы созылу (ε) пайызбен формулалар бойынша есептеледі:

максималды жүктеме кезінде салыстырмалы созылу ($\varepsilon_z$)

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta l_{0z}}{l_0} \times 100 \quad (16)$$

үзілу кезіндегі салыстырмалы созылу ($\varepsilon_r$)

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_{0r}}{l_0} \times 100 \quad (17)$$

аққыштық шегіндегі салыстырмалы созылу ($\varepsilon_s$)

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta l_{0s}}{l_0} \times 100 \quad (18)$$

мұндағы $l_0$−үлгінің бастапқы есептік ұзындығы, мм; $\Delta l_{0z}$−максималды жүктемеге жеткен кезде үлгінің есептік ұзындығының өзгеруі, мм; $\Delta l_{0r}$−сыну сәтіндегі үлгінің есептік ұзындығының өзгеруі, мм; $\Delta l_{0s}$− аққыштық шегіне жеткен сәтте үлгінің есептік ұзындығының өзгеруі, мм.

Сынақ нәтижесі үшін екінші маңызды цифрға дейін есептелген кемінде бес анықтаманың орташа арифметикалық мәні алынады.

## 2.7 Қолданылған физико−химиялық зерттеу әдістерінің сипаттамасы

### 2.7.1 Инфрақызыл (ИҚ) спектроскопия әдісі

Барлық алынған үлгілердің химиялық құрылысы ИҚ спектрометірінде «Specrum 65 FT−IR спектрометрін» (Simex, Ресей) 400−4000 $см^{-1}$ толқын санында 0,5 $см^{-1}$ дәлдікпен ішкі және айнымалы−диффузиялық шағылысу әдісімен ұлгіні приставканың бетіне орналастыру арқылы 25±2℃ 10 кГц**.** скан санымен зерттелді.

### 2.7.2 X−ray дифрактометрілік талдау әдісі

Барлық алынған үлгілердің кристалдық құрылымдары Дрон−4 дифрактометрінде («Буревестник», Ресенй) 0,02º сканерлеу қадамымен (шаг) монохроматизацияланған мыс (CuKα, K−Alpha1 [Å] 0,1542) сәулеленуі арқылы рентгендік дифракция арқылы зерттелді. Үлгілерді алу режимі келесідей: рентгендік түтіктегі кернеу 35 кВ, түтік тогы 20 мА, гониометрдің қозғалыс қадамы 0,05º 2θ және нүктедегі қарқындылықты өлшеу уақыты 1,5 секунд. Түсіру кезінде үлгі өз жазықтығында 60 айн/мин жылдамдықпен айналды. Алынған ұнтақ үлгілері вазелинмен майланған шыны кюветалар қолданылды. Фазалық талдау спектрлерін анықтау кезінде PDF−2 дифрактометриялық деректер базасы бар PCPDFWIN және Search Match бағдарламасы пайдаланылды. Өлшеу нәтижелері ORIGIN бағдарламасында цифрлық түрде өңделді.

Кристаллдық индексі (КИ) Сегал әдісімен [208] өлшеніп, келесі теңдеумен есептелді:

$$\mathrm{CI\%} = \frac{\mathrm{A_{кристалл}}}{\mathrm{A_{кристалл}+A_{аморф}}} \times 100 \qquad (19)$$

мұндағы $\mathrm{A_{кристалл}}$−кристалдық целлюлоза үшін есептелген үлгі сигналының ауданы; $\mathrm{A_{аморф}}$−аморфты целлюлоза үшін есептелген үлгі сигналының ауданы.

Когерентті шашырау аймағының мәні Шеррер формуласымен анықталды:

$$\mathrm{CSL} = \frac{0{,}89\,\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (20)$$

мұндағы k−мәні 0,89 болатын фактор [209], λ−дифрактометрдің толқын ұзындығы (0,1542 нм), β−радиандағы (200) дифракция шыңының FWHM (толық еннің ең үлкен жартысы), θ −дифракция бұрышы.

### 2.7.3 Ультра күлгін (УК) спектроскопия әдісі

Алынған үлгілердің ертіндісінің оптикалық жұтылу спектрі спектрофотометрде (Varian Cary 500, АҚШ) сканерлеу жылдамдығы 240 нм/мин, 190−1000 нм толқын ұзындығы аралығында әр 1 нм сайын түсірілді. Зерттеуге қалыңдығы 10 мм болатын кварц кювета қолданылды. БНЦ пленканың мөлдірлігі 600 нм оптикалық жұтылуы келесі формуламен есептелді:

$$\text{Оптикалық жұтылу} = \frac{D_{600}}{l} \quad (21)$$

мұндағы $D_{600}$ – 600 нм НЦ пленкасының оптикалық тығыздығы, $l$ –БНЦ пленкасының қалыңдығы (мкм).

### 2.7.4 Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі

Барлық целлюлоза үлгілерінің морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопта зерттелді. Үлгілердің беттік морфологиясы JSM−6510 LA сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен Қазақстан−Жапон инновациялық орталығында «Электрондық микроскопия» инженерлік зертханасында зерттелді. СЭМ талдауы үшін үлгілер 24 сағат бойы тазартылған суға батырылды, содан кейін (−50 ° С температурада) 12 сағат бойы лиофилизацияланды. Көлденең қималық талдау үшін үлгілер алдымен азот сұйықтығында мұздатылған (2 мин), содан кейін Emitech K575X (10 мА, 2 х 40 сек) көмегімен күміспен қапталған сахна мен шашыратқышқа кесілген және орналастырылған.

Күміс нанобөлшектері бар Бактериалды наноцеллюлозапленкаларының үлгілерінің құрылымы әл−Фараби атындағы ҚазҰУ ашық үлгідегі Ұлттық нанотехнологиялар зертханасында Quanta 3D 200i Dualsystem FEI (АҚШ) рентгендік спектрлік талдау жүйесімен жабдықталған сканерлеуші электронды микроскопта зерттелді.

### 2.7.5 Брунауэр−Эмметт−Теллер (БЭТ) әдісімен кеуек өлшемі және бетінің ауданын талдау әдісі

БЭТ анализаторында БНЦ және БНЦ−АэВ пленкаларының кеуек өлшемі мен меншікті бетінің ауданы анықталды. Пленкалардан ылғалды кетіру үшін үлгілер үлгі ұяшықтарына орналастырылды, содан кейін олар 150 минут бойы 150К дейін қыздырылды және БЭТ талдауы алдында бөлме температурасына дейін салқындатылды. БЭТ кеуектерінің мөлшері мен бетінің ауданы 3Н−2000PS (Пекин, Қытай) кеуекті өлшеу жүйесі бар БЭТ анализаторында 77,3 К N2 адсорБНЦиясы арқылы анықталды.

Брунауэр−Эмметт−Теллер (BET) әдісі кеуекті материалдың бетінің ауданын бағалау келесі формула бойынша есептеледі:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m} + \frac{C-1}{W_m C} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (22)$$

мұндағы W − $P/P_0$ салыстырмалы қысымында адсорБНЦияланған газдың массасы, ал Wm − беттік жабынның моноқабатын құрайтын адсорбаттың массасы. С термині, БЭТ константасы бірінші адсорБНЦияланған қабаттағы адсорБНЦиялық энергияны білдіреді, сондықтан оның мәні адсорбент/адсорбат әрекеттестігінің шамасының көрсеткіші болып табылады.

### 2.7.6 Тегіс беттерде жанасу бұрышын анықтау

Үлгілердің беткі қасиеттері ылғалданудың шеткі бұрышын өлшеуге арналған құрал−DSA−25e "Kruss", (Германия) көмегімен зерттелді, су тамшыларының жанасатын шеткі бұрыштарын беттік еркін энергияны (БЕЭ) өлшеу арқылы өлшеу үшін, содан кейін DSA−4 бағдарламасы арқылы деректерді өңдеу.

Оуэнса−Вендта−Рабеля−Каелбле (ОВРК) әдісі БЕЭ полярлық және дисперсиялық компоненттердің қосындысы болып табылатындығына негізделген және белгілі полярлық және дисперсиялық компоненттері бар сұйықтықтармен суланудың шеткі бұрыштарын анықтау нәтижелеріне негізделген сызықтық регрессия арқылы анықталады.

Беттік энергия әдетте екі компоненттен тұратын шама болып саналады− дисперстік және полярлық, сондықтан ылғалдандырудың шеткі бұрышы қолданылатын белгілі Оуэнс пен Вендт теңдеуі [15] бойынша бұл компоненттер және сәйкесінше жиынтық беттік энергия келесі формула бойынша есептеледі:

$$\sigma_{\text{с}}(1 + cos\theta) = 2 \times ((\sigma_{\text{дс}} \times \sigma_{\text{дқ}}) \times 0{,}5 + (\sigma_{\text{пс}} \times \sigma_{\text{пқ}}) \times 0{,}5) \quad (23)$$

$$\sigma_{\text{с}} = \sigma_{\text{дс}} + \sigma_{\text{пс}} \quad (24)$$

$$\sigma_{\text{қ}} = \sigma_{\text{дқ}} + \sigma_{\text{пқ}} \quad 25)$$

$$\sigma_{\text{ж}} \frac{(cos\theta+1)}{2(\sigma_{\text{дс}})0{,}5} \times 0{,}5 = \frac{(\sigma_{\text{пқ}})0{,}5\times(\sigma_{\text{пс}})0{,}5}{(\sigma_{\text{дс}})0{,}5+(\sigma_{\text{дқ}})0{,}5} \quad (26)$$

мұндағы $\sigma_{\text{с}}$−сұйықтықтың беттік керілуі; $\sigma_{\text{қ}}$−қатты дененің БЕЭ; $\sigma_{\text{пс}}$, $\sigma_{\text{пқ}}$−электростатикалық өзара әрекеттесу, сутектік байланыстар және Льюистің қышқыл–негіздік өзара әрекеттесуі арқылы анықталатын сұйықтық және қатты

дененің БЕЭ полярлы құрамдас бөлігі; $\sigma_{дс}$, $\sigma_{дқ}$−ван–дер–Ваальс әрекеттесуімен анықталған сұйық және қатты заттардың БЕЭ дисперсиялық компоненті; θ – қатты дененің сұйықтықпен суланuуының жанасу бұрышы.

### 2.7.7 Микробқа қарсы қасиеттерін зерттеу.

Микробқа қарсы белсенділік агардың диффузиялық әдісі арқылы зерттелді [173]. Микробқа қарсы белсенділік агардың диффузиялық әдісі арқылы зерттелді [173]. Сынақ дақылдары ретінде алтын түсті Staphylococcus ATCC 6538–P, ішек таяқшасы (ATCC 25922) және Candida albicans (ATCC 885–653) штамдары қолданылды. Штамдардың күнделікті культуралары стерильді изотоникалық 0,9% натрий хлориді ерітіндісімен сериялық сұйылту арқылы дайындалды және 105 ККБ/мл концентрациясына реттелді.

Стерильді Петри табақшаларына 15 мл балқытылған және салқындатылған орта, ет пептонды агары ЕПА) қосылды. ЕПА бар ыдыстар беткі себу әдісімен себілді: 0,2 мл микроб жасушаларының суспензиясы қосылды, ол стерильді шпательмен ортаның бетіне таратылды. 5 мг мөлшеріндегі ұнтақ үлгілерінің алдын ала өлшенген үлгілері егілген қоректік ортаның бетіне диаметрі 5 мм дақ түрінде орналастырылды. Диаметрі 5 мм және биіктігі 2–3 мм цилиндрлер гидрогель үлгілерінен кесіліп, сонымен қатар сынақ дақылдары бар қоректік ортаның бетіне орналастырылған. Ыдыс–аяқтар 37°C температурада (бактериялар) 24–48 сағат немесе 22–24°C температурада (саңырауқұлақтар) 24–28 сағат бойы инкубацияланды. Микробқа қарсы препаратты салыстырмалы бағалау үшін үлгілердің әсерін анықтау үшін терең егу әдісі де қолданылды (яғни, сынақ культурасы микробтық жүктемесі 105 жасуша/мл болатын қоректік ортаның қалыңдығына енгізілді). Содан кейін диаметрі 6 мм тесіктер кесіліп, оларға цилиндрлік үлгілер түріндегі 5 мг гидрогельдер қосылды. Өсіру дәл осылай жүргізілді. Микробқа қарсы әсер зерттелетін үлгінің айналасындағы өспейтін аймақтың диаметрімен (мм) анықталды.

### 2.7.8 Суды сіңіру қабілетін анықтау

Суды сіңіру қабілетін анықтау үшін кептірілген пленкалар 0,0001 г дейін өлшеніп, ісінген күйге жету үшін 24 сағат бойы тазартылған суға батырылады. Ісінген пленканы қайтадан өлшеп, салмағының өзгеруі анықталды. Содан кейін ол 20-25 ° С температурада кептірілді.

Судың құрамы келесі теңдеу арқылы есептеледі:

$$Wc(\%) = \frac{Wb - Wk}{Wb} * 100 \qquad (26)$$

Wb = су мөлшері бар ісінген салмақ, г

Wk =бастапқы құрғақ салмақ,г

# 3. ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

## 3.1 *Gluconacetobacter xylinum C–3* штаммы қатысында бактериалды наноцеллюлозның синтезі және оның физика – химиялық қасиеттері.

### 3.1.1 Стандартты *Hestrin–Schramm* қоректік ортаның құрамын модифицирлеу

Әр түрлі микроорганизмдер БНЦ синтезіне қабілетті. Оларды қоректік ортаның бетінде гельдік пленка түріндегі жасушадан тыс целлюлозаны өндіру қабілеті біріктіреді. БНЦ алу жолдары күрделі және ұзақ үдерістің бірі болып саналады. Сондықтан үдерісті сәтті аяқтаудың негізгі критерийі, бұл БНЦ максималды шығымдылығын алу болып табылады. Қазақстанда жұмыс істеп тұрған БНЦ өндірісі салалары жоқ, сондықтан бұл саладағы зерттеулер өте өзекті болып табылады.

БНЦ синтезі кезінде азот көзінің жеткіліктілігін негіздеу үшін күріш кебегіндегі құрғақ заттардың, шикі ақуыздың және сұйылтылған ақуыздың құрамын анықтау үшін ашыту талдауы жүргізілді. Ашыту процесінде судың булануы нәтижесінде инкубацияның әртүрлі кезеңдерінде ашытылған күріш кебегінің құрғақ заты жоғарылағаны анықталды. Көмірсулардың ыдырауына байланысты субстрат температурасының жоғарылауы күріш кебегінен судың бөлінуіне әкелетіні анықталды. Мұндай нәтижелер алдыңғы зерттеулерде де дәлелденген [167]. Әрі қарай талдау анаэробты ашытуға қарағанда аэробты ашытуда жасушаның жоғары өсуін анықтады, бұл субстрат температурасының жоғарылауынан туындаған жоғары метаболикалық белсенділікке әкелді. Сонымен қатар, субстраттың көбеюі бактериялардың көбеюіне әсер етеді, нәтижесінде метаболизм және одан әрі биосинтез процесінде микробтар қолданатын көмірсулар, майлар және ақуыздар сияқты органикалық заттар қалпына келеді [167]. 3 күндік инкубация кезінде субстрат мөлшерінің азаюы субстраттағы судың көбеюіне әкелетіні анықталды. Инкубация кезінде күріш кебегінің құрамын анықтау нәтижелері инкубация уақытының ұлғаюымен күріш кебегінің төмендеуін көрсетті, бұл өңдеу уақыты арасындағы айтарлықтай айырмашылықтарды көрсетті. Бұл нәтижелер және басқалар жариялаған нәтижелерге сәйкес келді [168].

Осылайша, нәтижелер бактериялардың күріш кебегін энергия көзі ретінде пайдалануын растады. Сілтемелерге сәйкес, күріш кебегін бактериялар жасуша биосинтезі және молекулаларды тасымалдау кезінде энергияны белсендіру, жасуша құрылымы мен жасуша қозғалғыштығын сақтау үшін пайдаланады. Бұл күріш кебегінің айтарлықтай төмендеуі байқалған кезде 2 тәуліктік инкубациямен расталды. Бұл құбылыс 2 күннен кейін экспоненциалды өсу мен бөлінудің пайда болғанын көрсетті, бұл қоректік субстраттың болуына байланысты оңтайлы өнімділікті қамтамасыз етті.

Кесте 3. Әртүрлі көміртегі көздеріне байланысты күріш кебегінің культураларының модифицирленуі

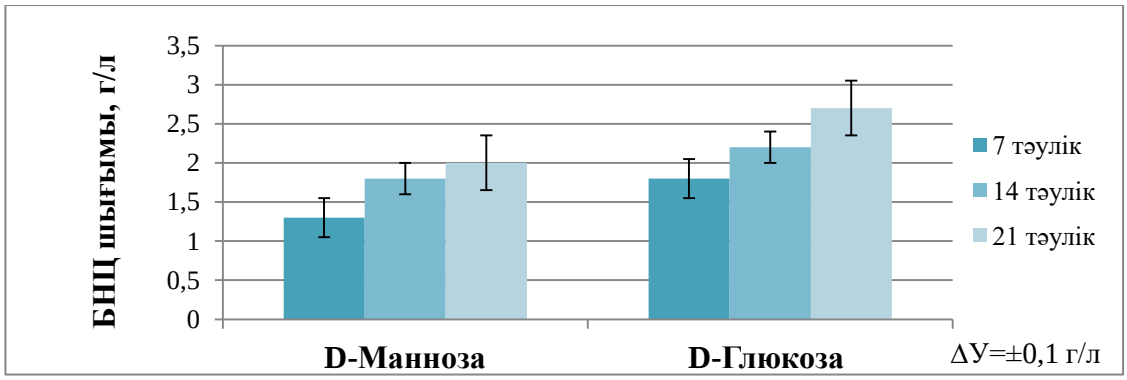
| № | Қоректік ортаны модифицирлеу |
|---|---|
| 1 | Пептон (0,3 г) + D–Маннит (2,5 г) + Күріш кебегінің сығындысы (0,5г) |
| 2 | Пептон (0,3 г) + D–Глюкоза (2,5 г) + Күріш кебегінің сығындысы (0,5г) |



D−глюкоза D−манноза

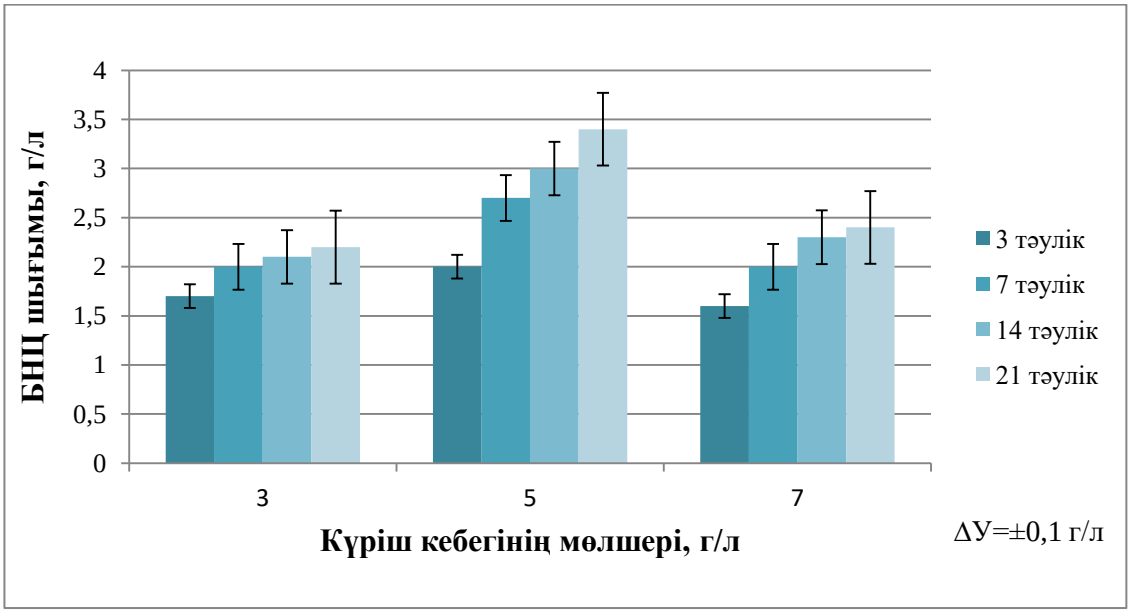
Сурет 15. Сериялық сұйылту әдісінің нұсқасы.

Бактериалды наноцеллюлозаның синтезі үшін оның өнімділігіне, шығымына және жылдамдығына әсер ететін ең маңызды факторлардың бірі – бұл целлюлоза синтездейтін бактерияларды өсіру үшін қолданылатын көміртегі және азот көздерінің ең жақсы комбинациясын таңдау болып табылады (кесте 3, сурет 16). Бұл контекстте күріш кебегі сығындысынан алынатын негізгі азот көзіне қосымша ретінде D–глюкоза, өте тиімді көміртегі көзі ретінде таңдалды. Бұл көміртегінің азотқа қатынасы (C:N) оптималды балансты қамтамасыз ету үшін маңызды, өйткені бұл қатынас бактериялардың өсу жылдамдығы мен целлюлоза өндірісін тікелей әсер етеді. Ашытқы сығындысын күріш кебегімен алмастыру арқылы ғылыми зерттеулер барысында пептонды азот көзі ретінде пайдаланудың бір бөлігін тұрақты ұстап тұру мақсатында жүргізіледі. Бұл өзгеріс БНЦ өндірісінің тиімділігін арттыруға бағытталған.



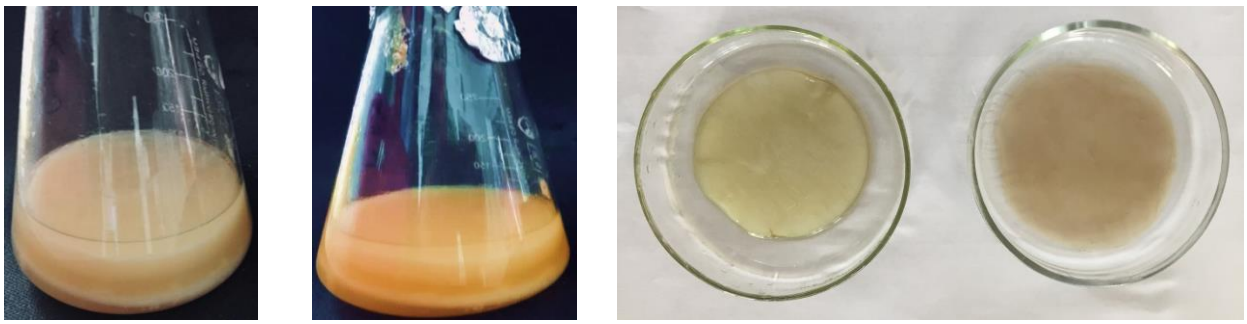

Сурет 16. Бактериалды наноцеллюлозаның шығымына көміртек көзінің әсері

Күріш кебегі мен D–глюкозаның бактериялық шығымдылығын растау үшін бірдей қоректік ортаны қолдана отырып, барлық басқа параметрлер тұрақты болып қалды, ал салыстырмалы үлгі ретінде ашытқы сығындысынан және күріш кебегінің мөлшерінің қатынасын 1:1, 1:3 1:5 және 1:7.өзгерте отырып БНЦ пленкасы алынды сурет 17). Барлық екі үлгіге арналған БНЦ 9 тәуліктік инкубациядан кейін түзілді және барлық үлгілердің қалыңдығы (0,8 мм) мен массасы (0,05 г), өлшенді. Нәтижесінде БНЦ шығымы күріш кебегінің өсуіне тікелей байланысты екенін растады. 1:1 және 1:3 арақатынастары арасында БНЦ шығымында айтарлықтай айырмашылықтар болған жоқ, бірақ арақатынас 1:5–ке дейін ұлғайтылған кезде БНЦ өнімділігінің 100% өсуі, соған сәйкес ал 1:7 қатынаста БНЦ мөлшерінің өсімі төмендегені байқалды.




Сурет 17. Күріш кебегінің мөлшерінің бактериалды наноцеллюлозаның шығымына әсері

БНЦ 21 тәуліктік өсіруден кейін бактериялық жасушаларды және басқа орта компоненттерді жою үшін 90–100°С температурада 0,1 % NaOH ерітіндісінде 30 минут қайнатылып тазартылды (сурет 18). 0,5 % $CH_2COOH$ қышқылымен 15 минут қайнатылып ағартылды. Бактериалды наноцеллюлозаны синтездейтін күріш кебегі синтезделген целлюлозадан алынған ашытқыға қарағанда әлдеқайда таза және мөлдір болғаны анық көрінді. Бұл тазарту кезінде айқын болды, өйткені ашытқы сығындысы синтезделген целлюлоза тазалауға 5 рет қайталанды, ал күріш кебегін синтездеген целлюлоза барлығы 1рет қайталанды. Бұл ішінара фибрилдің түзілуі кезінде ұсталатын ашытқы сығындысының бояғыш табиғатымен байланысты болды.



а ә а ә

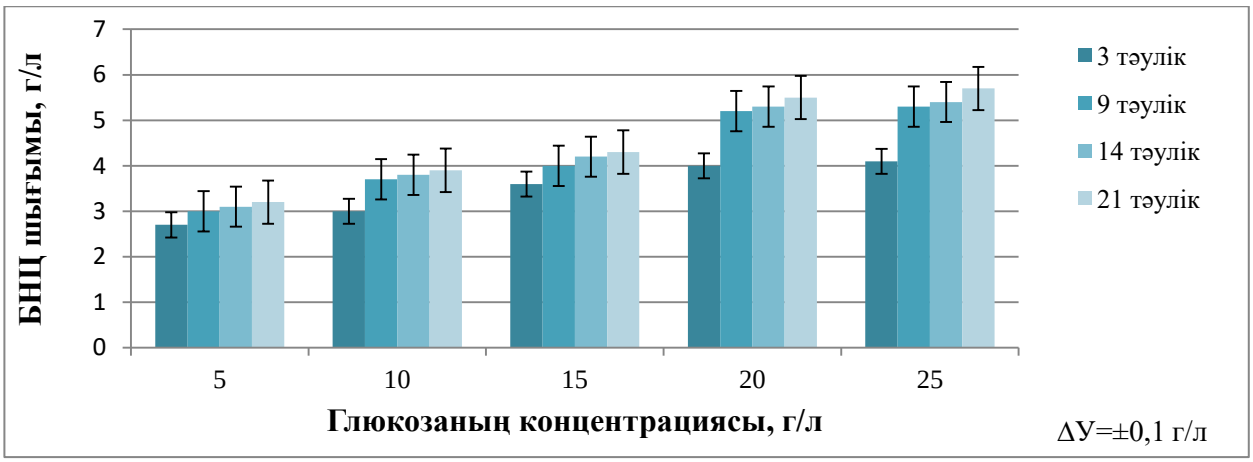
Сурет 18. Күріш кебегі сығындысының (а) және ашытқы сығындысының (ә) қоректік ортасында синтезделген және сәйкес БНЦ үлгілері

Күріш кебегінің сығындысы қосылған қоректік ортаның глюкоза концентрациясының бактериалды наноцеллюлоза шығымына әсерін зерттеу үшін глюкозаның әртүрлі концентрациясы бар қоректік орталар пайдаланылды: 5, 10, 15, 20, 25 г/л. Екпе ретінде ретінде жасуша титрі $5\times10^8$ ҚҚБ/мл 1 мл *G. xylinum C–3* штаммы қолданылды. Өсіру 250 мл колбаларда 100 мл қоректік ортаға әр түрлі уақыт 3, 9, 14, 21 тәулік аралығында 28±2°С температурада инкубаторда статикалық жағдайда жүргізілді. Қоректік ортаны оңтайландыруды бағалау критерийі БНЦ шығымы болып табылады.

БНЦ шығымының 3, 9, 14 және 21 күнде өсудің қоректік ортадағы глюкозаның әртүрлі концентрацияларына тәуелділігі көрсетілген (сурет 19, 20). БНЦ–ның ең жоғары өнімділігі 9 тәулікте 20 г/л қоректік ортадағы глюкоза концентрациясын қамтамасыз етеді, яғни шығымы 5,2 г/л құрайды, ылғалды үлгінің қалыңдығы 0,9±0,1 см. Айта кету керек, ұзағырақ өсіру тиімсіз, өйткені БНЦ негізгі өсуі өсірудің алғашқы 7–10 күнінде жоғары көрсеткішті көрсетеді, ал келесі 11–21 күн аралығында шығымы тек 1,5–2% –ға ғана артатындығы байқалды.



Сурет 19. Күріш кебегінің ашытқысы қосылған қоректік ортаға глюкозаның әртүрлі концентрациясында синтезделген бактериалды наноцеллюлозаның үлгілері.



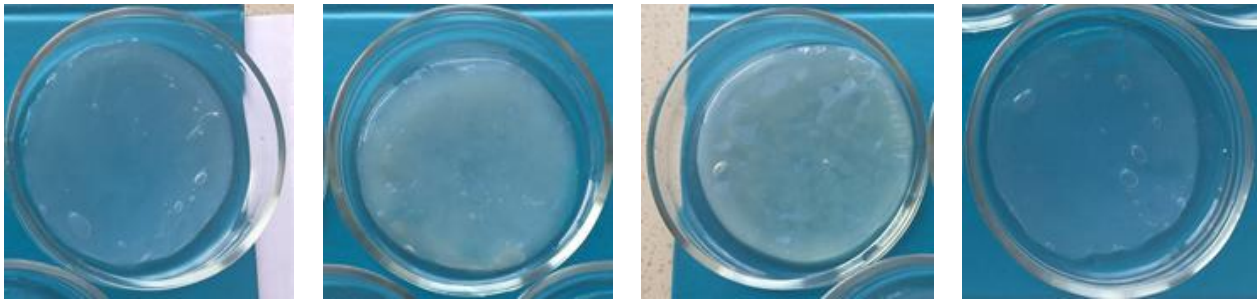

Сурет 20. БНЦ шығымының күріш кебегінің ашытқысы қосылған қоректік ортадағы глюкозаның әртүрлі концентрациясына тәуелділігі

Сондай–ақ, пленкалардың жағдайы нашарлайды, атап айтқанда иілгіштігі төмендеп, беткі қабаты біркелкі болмайды әрі қарай қабаттала бастайды. Нәтижесінде оларды тазалау уақыты артып ағартқыш реагенттердің шығымы өседі және пленкалардың қалыңдығы біркелкі шықпайды. БНЦ шығымы негізінде қоректік ортадағы глюкозаның бастапқы концентрацияларын (г/л) кему ретімен орналастыруға болады: 25>20>15>10>5. Осылайша, БНЦ синтезі сірке қышқылы бактерияларының өсуімен байланысты, ал бактериялардың максималды санына сәйкес келетін жағдайлар БНЦ максималды шығымдылығына сәйкес келеді. Демек, БНЦ целлюлоза синтездейтін микроорганизмдердің негізгі метаболиті болып табылады. Басқа авторлар [66]. сонымен қатар БНЦ шығымының глюкоза концентрациясына тәуелділігі мәселесін зерттеді. Алынған мәліметтер бойынша, статикалық өсіру жағдайында БНЦ максималды шығымы – глюкоза концентрациясы 1%, минималды шығымы–концентрациясы 2% және 3 %.

Әрбір өндіруші және нақты штамм үшін технологиялық параметрлерді нақтылау қажет, ең бастысы температура. *HS* ортасында *Acetobacter sp.A9* өндірушісінің БНЦ синтезіне температураның әсерін зерттеу жұмыста келтірілген [169]. Бұл штамм үшін БНЦ синтезі үшін оңтайлы температура 30°С құрайды, өсіру температурасының 25°С дейін төмендеуі 30°С–пен салыстырғанда БНЦ шығымдылығын айтарлықтай төмендетеді, алайда өсіру температурасының 35°С–қа дейін өсуі БНЦ шығымдылығын айтарлықтай төмендетеді (сурет 21).

Өсіру температурасының бактериалды наноцеллюлоз ашығымына әсерін зерттеу үшін статикалық жағдайда 20–35 °С температурада әрбір 5°С қадаммен 21 күн бойы жүргізілді. Екпе ретінде ретінде жасуша титрі $5\times10^8$ ҚҚБ/мл 1 мл *G. xylinum С–3* штаммы және глюкозаның концентрациясы 20 г/л болатын күріш кебегінің ашытқысы қосылған қоректік орта қолданылды, белсенді қышқылдық деңгейі симбиоз арқылы өздігінен реттелді. Қышқылдық орта

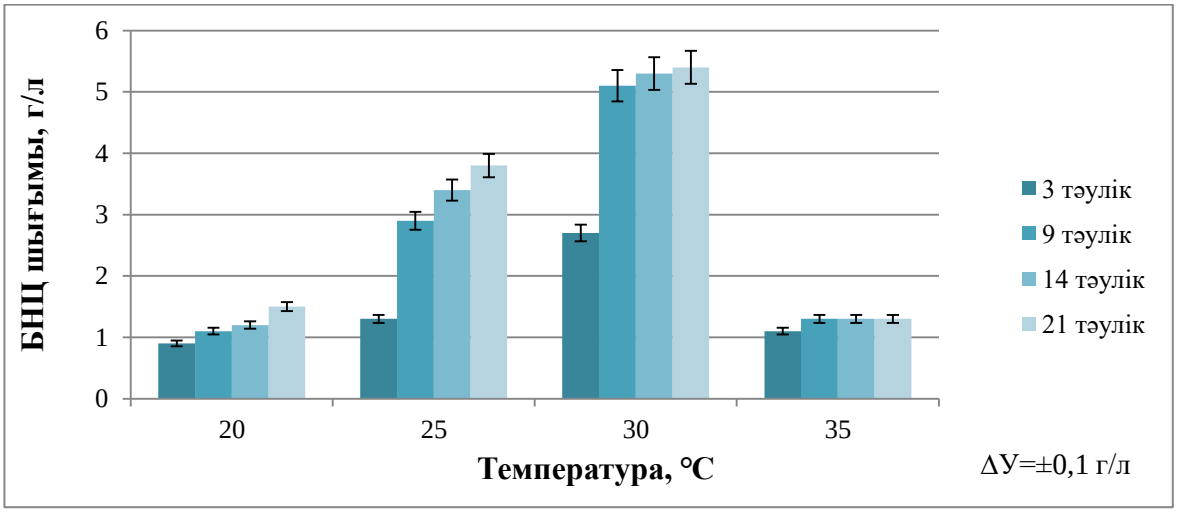
концентрациясы «UNICOUV–2804» спектрометр, және И–160 МИ иономер көмегімен өлшеніп отырды.



а ә б в

Сурет 21. Қоректік ортаға күріш кебегінің сығындысы қатысында синтезеделген бактериалды наноцеллюлозаның 21 тәулікте әртүрлі температурада үлгілері: (а) 20°С, (ә) 25°С, (б) 30°С,(в) 35°С.

БНЦ шығымының әртүрлі өсіру температуралық жағдайларына тәуелділігі көрсетілген (сурет 22). БНЦ гель–пленкаларының өсуі 21 тәулікке дейін жүреді, содан кейін стационарлық фаза және 21 тәуліктен кейін–БНЦ деградациясы байқалады.




Сурет 22. БНЦ шығымының өсіру температурасына тәуелділігі

БНЦ синтезі үшін ең қолайлы температура 25 –тен 30 °С–қа аралығын құрайды, себебі бұл аралықта өсу процесінде ешбір кедергісіз бірқалыпты жетіліп отырды, шығымы–5,1 % құрады. 30°С–дан жоғары температурада БНЦ шығымының айтарлықтай төмендейді, 35°С температурада өнімділік 1,3% құрады, яғни 30°С температурадан 4 есе төмен. Пленканың қалыңдығы тәулік ұзақтығы өзгерісіне қарай өсіп отырады (кесте 4).

Кесте 4. БНЦ өсіру кезінде сулы массаның қалыңдығы, мм

| Т °С | Өсіру ұзақтығы, тәулік | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 3 | 7 | 14 | 21 |
| 20 | 0,1±0,01 | 0,2±0,01 | 0,3±0,1 | 0,4±0,1 |
| 25 | 0,3±0,01 | 0,5±0,01 | 0,7±0,1 | 1,2±0,1 |
| 30 | 0,5±0,01 | 0,9±0,01 | 1,5±0,1 | 1,9±0,1 |
| 35 | 0,1±0,01 | 0,2±0,01 | 0,3±0,1 | 0,3±0,1 |

Өсіру ортасының концентрация 20>1,5 г/л төмендеуі байқалды, осының салдарынан целлюлоза синтездейтін ферменттер кешеніне кіретін ферменттерде конформациялық өзгерістерге ұшырауы мүмкін (кесте 4). Қышқылдық ортаның төмендеуі сірке, янтарь, глюкон, сүт және алма қышқылдары сияқты метаболиттердің түзілуін көрсетеді [170], яғни 35°С және одан жоғары инкубациялық температурада бактериялар нуклеин қышқылдары мен белоктар сияқты жасуша компоненттерінің денатурациялануына байланысты оңтайлы ортада да көбейе алмайтыны айтылған [171].

Кесте 5. БНЦ өсіру кезінде сулы массаның қалыңдығы, мм

| Т °С | Өсіру ұзақтығы, тәулік | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 3 | 7 | 14 | 21 |
| 20 | 20 | 12,5±0,1 | 2,3±0,1 | 1,7±0,1 | 1,7±0,1 |
| 25 | 20 | 11,9±0,1 | 2,1±0,1 | 1,1±0,1 | 1,1±0,1 |
| 30 | 20 | 9,5±0,1 | 2±0,1 | 1,5±0,1 | 1,5±0,1 |
| 35 | 20 | 5±0,1 | 1,9±0,1 | 1,3±0,1 | 1,3±0,1 |

Қышқылдық, өсіру температурасына тура пропорционалды түрде артады, дегенмен қоректік ортаны қолдану жылдамдығының артуына қайшы келмейді, осылайша, температура 30°С–тан жоғары көтерілгенде, БНЦ шығымының төмендеуі өсіру ортасына қышқылдардың биосинтезіне жұмсалуымен түсіндіріледі. 25°С–тан төмен температура жеткіліксіз, сондықтан 20°С–та БНЦ өнімділігі төмендейді және 1,3% құрайды, бұл құбылысты Вант–Гофф ережесімен түсіндіруге болады: температураның әр 10 градусқа өзгеруімен көптеген реакциялардың жылдамдығы 2–4 есе өзгереді. Төменгі температурада жасушалық метаболизм жеделдейді, жасушалардың мөлшері ұлғаяды, бірақ бактериялар репликация жасай алмайды, сондықтан жасушаның жалпы массасы өспейді [172].

Демек, инкубациялық температура *G.xylinum С–3* өсуіне әсер ететін маңызды факторлардың бірі болып табылады. Сонымен қатар, бұл тұжырым ферменттеу кезінде жасушаларының мутацияға ұшырауына байланысты жоғары инкубациялық температурада бактериялардың метаболикалық өзгерістерімен байланысты болуы да мүмкін, бұл Бактериалды

наноцеллюлозаныңаз өндірісін тудырады. Осылайша, өсіру жағдайлары соңғы өнімнің қасиеттеріне әсер ететіні анықталды. Инкубациялық температура мен басқа да өсіру жағдайлары G. xylinum С–3 бактериясының өсуіне және БНЦ өндірісіне айтарлықтай әсер етеді. Бұл жағдайларды дұрыс басқару арқылы өндірістік процеске және соңғы өнімнің сапасына ықпал етуге болады. Алынған мәліметтер БНЦ биосинтезі процесін оңтайландыруға және қажетті қасиеттері бар материалды алу мүмкіндігін ашады.

### 3.1.2 Бактериалды наноцеллюлозаны (наноқұрылымды целлюлоза) *Gluconacetobacter xylinus С–3* штаммымен синтездеу және оның физика – химиялық қасиеттерін зерттеу.

Зерттелген факторларды ескере отырып, көлемі 2 л ыстыққа төзімді шыны ыдыста сірке қышқылы бактерияларының *G. xylinus С–3* штамы және күріш кебегі қосылған қоректік өсіру ортасында БНЦ синтезі жүргізілді, толтыру коэффициенті 50%. Өсіру статикалық жағдайда 28±2 °С температурада 14 тәулікте жүргізілді. Өсірудің алғашқы күнінде қоректік ортаның бетінде нақты анықталған БНЦ гель пленкасы байқалмады. Өсірудің екінші күнінде өсіру ортасының көлемінде БНЦ жіпшелері пайда болды, өсірудің 3 күнінде БНЦ жұқа гель пленкасы пайда болды. Биомассаның негізгі өсімін өсірудің 3–тен 9–шы тәулікте барлық температурада жақсы жүрді, яғни өсірудің 3–тен 9–шы күніне дейін өнімді синтездеу жоғары жылдамдықты көрсетті. Әрі қарай 9–дан 14–ші тәулік аралығында БНЦ массасының өсуі төмендеді, бұл өсу жылдамдығының төмендеуін көрсетті. Бұл кезеңде ашытқы мен сірке қышқылы бактерияларының өлу кезеңімен сәйкес келеді, атап айтқанда жойылу процестері орын алды. Сурет 23–де бактериалды наноцеллюлозаның үлгісінің фотосы көрсетілген.



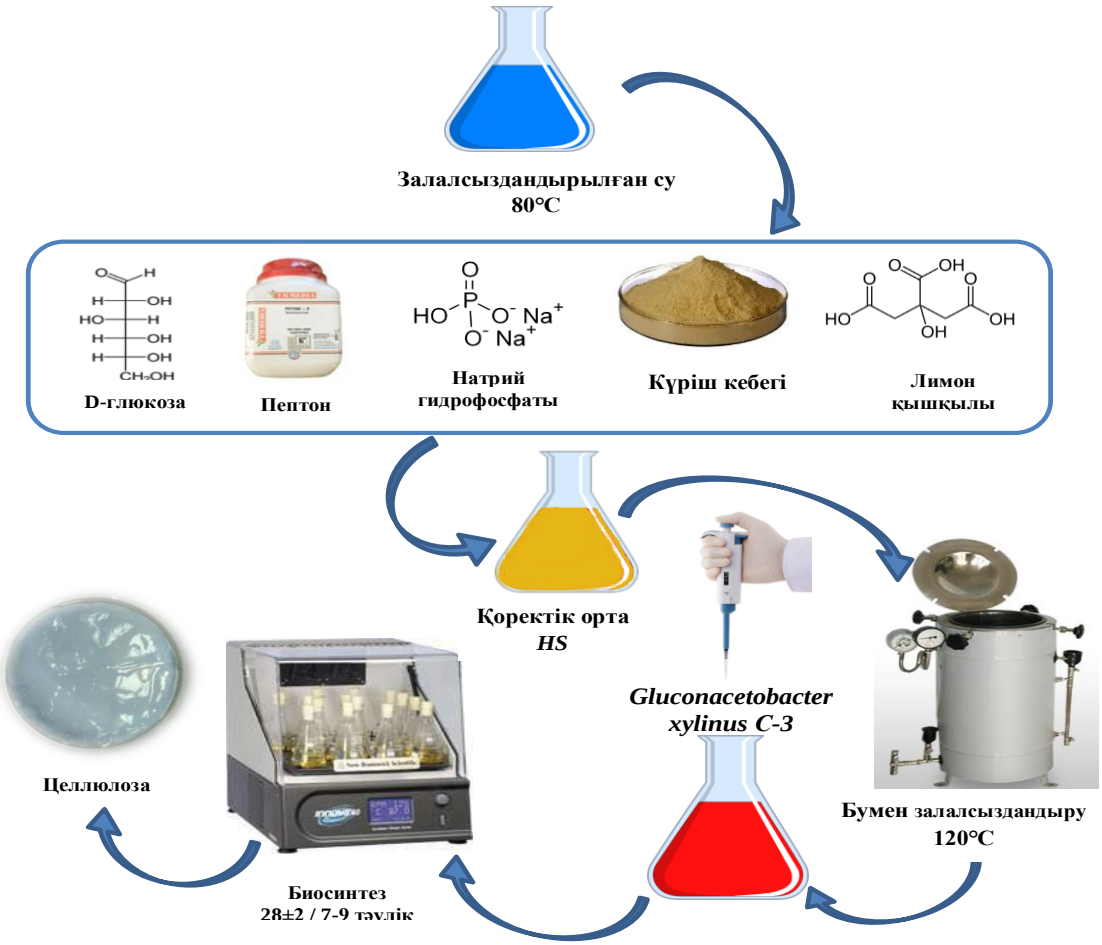
а ә б

Сурет 23. Бактериалды наноцеллюлоза /наноқұрылымды целлюлоза үлгісі.

Гель пленкасының қалыңдығы 0,9±0,1 см, ылғалды үлгінің массасы 502 мг, абсолютті құрғақ зат бойынша БНЦ массасы 5,2 г. Сұйық қоректік ортаның көлемі 100 мл–ден 1 л–ге дейін ұлғайған кезде БНЦ шығымының шамамен 2 есе азаюы байқалады деп айтуға болады. Бұл нәтиже қоректік орта көлемінің

артуына байланысты температураның тұрақтылығының төмендеуімен түсіндірілуі мүмкін. Ірі көлемді сұйық ортада температураның біркелкі таралмауы бактериялардың өсуіне кері әсерін тигізуі ықтимал. Сурет 24– Бактериалды наноцеллюлозаныалу схемасы көрсетілді.

Нәтижесінде *G. xylinus* С–3 Бактериалды наноцеллюлозаашытқы сығындысынан гөрі күріш кебегіндегі баламалы азот көзін пайдаланып сәтті синтезделді. Нәтижелер сұйылтылған ақуызды қолдануды және инкубация уақыты ұзарған сайын қоректік ортада ақуыздың бұл түрінің айқын көбеюін көрсетеді, осылайша целлюлоза синтезі үшін бактериялар қажет жеткілікті ақуызды қамтамасыз етеді. Сондай–ақ, қоректік ортадағы күріш кебегінің мөлшері мен БНЦ шығымдылығы арасында тікелей байланыс бар екені байқалды. Бұл қоректік ортадағы күріш кебегінің көп мөлшері бірдей инкубациялау уақытында жоғары бактериалды наноцеллюлоза шығымына әкелетінін білдіреді. Күріш кебегін азот көзі ретінде пайдалану синтез процесінің тиімділігін арттыруға және өндіріс шығындарын төмендетуге мүмкіндік береді, сонымен қатар өндіріс процесін экологиялық таза етеді.




Сурет 24. Бактериалды целлюлозаны / нанокұрылымды целлюлоза алу схемасы.

***БНЦ гель пленкасын физика–химиялық сипаттамаларын*** анықтау ашытқы сығындысымен алынған БНЦ гель пленкасымен салыстырмалы түрде стандартты әдістер бойынша анықталды (кесте 6). Күріш кебегінің целлюлозасы жоғары шығымдылығымен және жақсы ісіну және созылу беріктігі қасиеттерімен сипатталады. Сондай–ақ оның механикалық қасиеттерін жақсартатын полимерлену дәрежесі жоғары, бұл жоғары молекулалық салмақты және ықтимал жақсырақ механикалық қасиеттерді көрсетуі мүмкін. Дегенмен, оның құрамында аздап көп қоспалар бар (α–целлюлоза мөлшері төмен) және сәл төмен жанасу бұрышы бар, бұл жоғары гидрофильділікті көрсетеді. Ашытқы сығындысы целлюлозаның құрамында α–целлюлоза жоғары және қалдық лигнин жоқ, бұл оны таза етеді. Оның жақсы гидрофильділігі кейбір қолданбаларда пайдалы болуы мүмкін. Дегенмен, күріш кебегі целлюлозасымен салыстырғанда оның өнімділігі, ісіну коэффициенті және созылу беріктігі сәл төмен. Целлюлозаның екі түрінің де артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Күріш кебегі целлюлозасы жоғары беріктікті, ісіну қабілетін және полимерленудің жоғары дәрежесін қажет ететін қолданбалар үшін қолайлы. Ашытқы сығындысы целлюлоза жоғары тазалық пен қоспалардан тазалық маңызды болып табылатын қолданбалар үшін қолайлы.

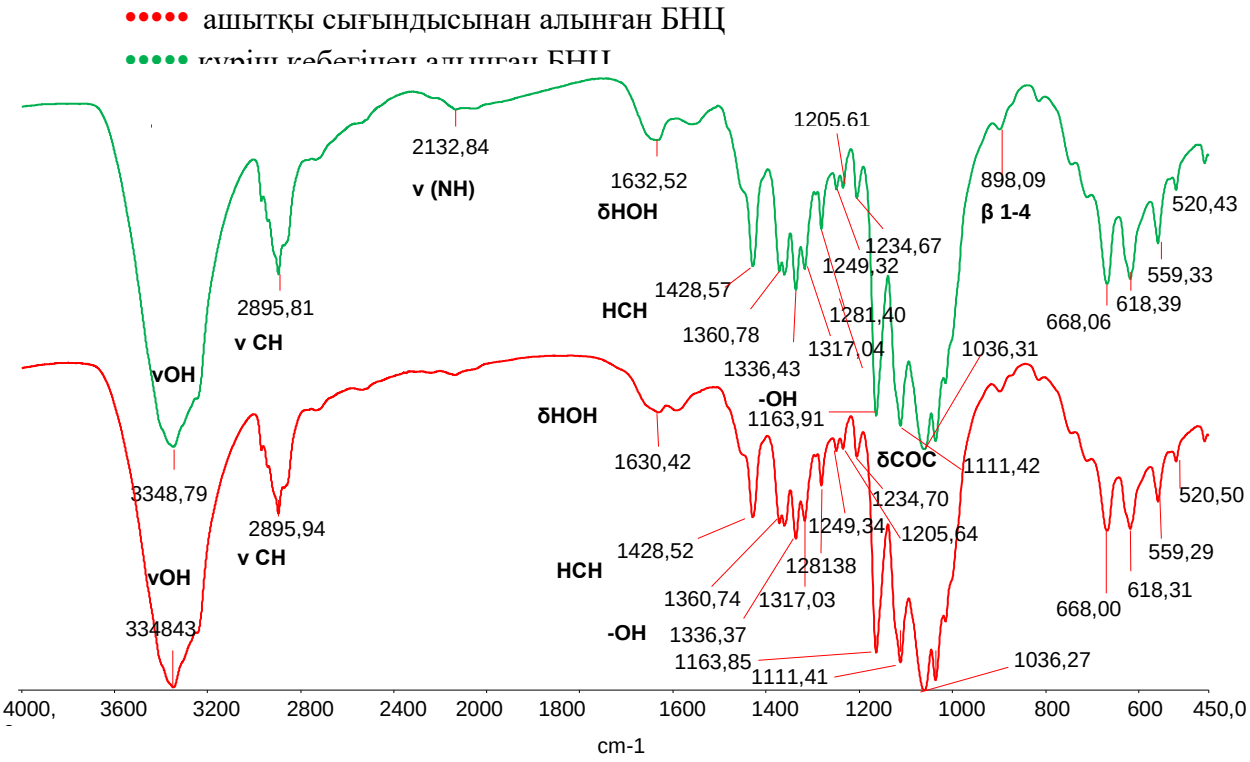
Кесте 6. Күріш кебегінің және ашытқы сығындысынан алынған БНЦ физика–химиялық салыстырмалы сипаттамасы

| Параметрлер | Күріш кебегі сығындысынан алынған БНЦ | Ашытқы сығындысынан алынған БНЦ |
|---|---|---|
| Шығымы, г/л | 5,2±0,3 | 3,7±0,3 |
| Ылғалдылығы, % | 4,3±0,5 | 4,2±0,5 |
| Ісіну, % | 187,5±0,5 | 180,1±0,5 |
| Суды сіңіру қабілеті г/л | 20±0,5 | 18±0,5 |
| α–целлюлоза, % | 93,9±0,3 | 98,7±0,3 |
| Қалдық лигнин, % | 0,7±0,3 | – |
| Гемицеллюлоза, % | 18,8±0,3 | 17,1±0,3 |
| Күлділігі, % | 1,9±0,5 | 1,7±0,5 |
| Созылу беріктігі, МРа | 45,8±0,5 | 44,4±0,5 |
| Қатты бетке жұғу, $\theta^o$ | 45,5±0,5 | 46,1±0,5 |
| Орташа полимерлену дәрежесі, бірлік. | 2000±100 | 1800±100 |

*БНЦ инфрақызыл спектрометриясы***.** Бактериалды наноцеллюлозаның құрылымы KBr таблеткаларында «Specrtum 65 FT – IR Spectrometer» инфрақызыл спектрофотометрінің көмегімен зерттелді.

Күріш кебегі (жасыл сызық) және ашытқы сығындысынан (қызыл сызық) алынған екі целлюлоза үлгісінің инфрақызыл спектрлері (ИК спектрлері) көрсетілген (сурет 25). ИҚ спектрлерін талдау зерттелетін үлгілерде химиялық

құрылымды және функционалдық топтардың болуын басқа зерттеулерге сәйкес анықтауға мүмкіндік береді[173]. ИК–спектрлерінің негізгі шыңдары және олардың интерпретациясы: 3400–3200 $см^{-1}$ (νOH) бұл жолақтар екі үлгінің целлюлоза құрылымдарында гидроксил топтарының болуын көрсететін O–H созылуына сәйкес келеді; 2900–2800 $см^{-1}$ (νCH) метил және метилен топтарына тән C–H байланысының созылу жолақтары; 2132,84 $см^{-1}$ (ν(NH) бұл жолақ аминоқышқылдар топтарының немесе басқа қоспалардың бар болуын көрсетеді; 1632,52 $см^{-1}$ (δHOH) шыңы тығыз байланысқан судың байланыс тербелісіне сәйкес келеді. 1428,57 $см^{-1}$ (HCH) $–CH_2–$ және $–CH_3$ топтарының деформация тербелістеріне сәйкес келетін жолақ; 1360–1317 $см^{-1}$; спирттердегі –OH және –CH топтарының иілу тербелістеріне сәйкес жолақтар. 1200–1000 $см^{-1}$ (δCOC) целлюлозаға тән полисахаридтік құрылымдардағы C–O және C–C созылу жолақтары; 900–700 $см^{-1}$ C–H байланыстарының деформациялық созылу жолағы β–1,4 байланыстарының бар екенін растайды, яғни целлюлозадағы глюкозидтік байланыстардың ерекше тербелістерін сипаттайтын жолақтар.




Сурет 25. Бактериалды наноцеллюлоза үлгісінің ИҚ спектрі

Нәтижесінде, ИК–спектрлері екі целлюлозаның целлюлозалық материалдарға тән ұқсас функционалды топтары бар екенін көрсетеді. бұл бастапқы материалдың құрамы мен тазалығының айырмашылығына байланысты болуы мүмкін. 2132,84 $см^{-1}$ жолағының болуы күріш кебегінен алынған Бактериалды наноцеллюлозақұрамында аминоқышқылдар топтарының немесе басқа қоспалардың бар екенін көрсетеді. Бұл қоспалар бактерия

протеиндері, күріш кебегінің құрамындағы протеиндер немесе тазалау процесінде қолданылған реактивтер болуы мүмкін.

***Сканерлеуші электронды микроскопия*** көмегімен БНЦ пленкаларының микроқұрылымын зерттеу пленкалардың ылғалды ұстау қабілетін қамтамасыз ететін көзге көрінетін тегіс беті бар қатпарланған құрылымға ие екенін көрсетті, сонымен қатар кез–келген бағдарсыз микроталшықтардың кездейсоқ орналасатын және олардың арасындағы көптеген бос кеңістіктері бар нанокеуекті үш өлшемді талшықты құрылым болып табылады (сурет 10).

Алынған нәтижелер бойынша күріш кебегі сығындысынан алынған БНЦ талшықтар диаметрлері 25 нм–ден 160 нм аралылығына дейін өзгереді. Бұл Бактериалды наноцеллюлозаныңжоғары беріктік пен механикалық тұрақтылықты қамтамасыз ететін наноқұрылымға ие екенін растайды. БНЦ кездесетін негізгі элементтер целлюлоза құрылымына сәйкес келетін көміртегі (С) және оттегі (О) молекулалық қатынасы 58,17 және 41,83, сонымен қатар полисахаридтік тізбектерінің бар екенін көрсетеді.

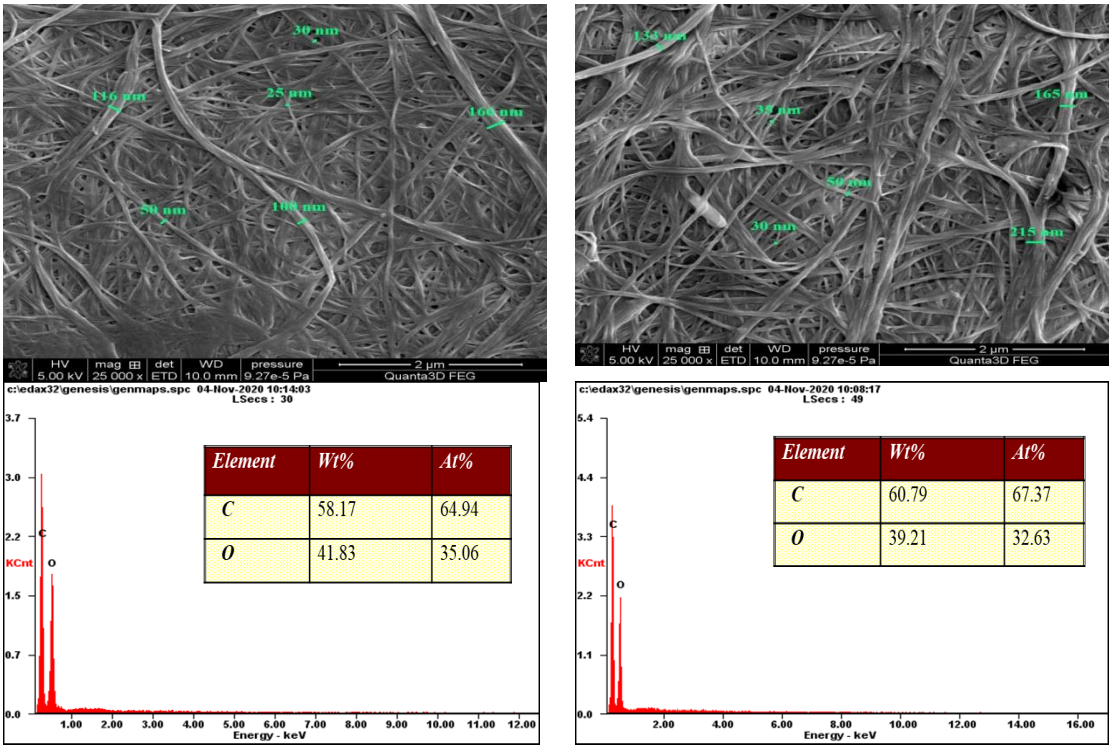
Ашытқы сығындысынан алынған БНЦ талшықар диаметрлері 30 нм–ден 215 нм аралығына дейін өзгереді. Талшықтар жіңішке және қалың талшықтарды қоса алғанда, диаметрлердің үлкен диапазонынды наноқұрылымға ие, бұл талшық диаметрлерінің үлкен диапазоны әртүрлі механикалық қасиеттерге әкелуі мүмкін. Диаметрлері кең талшықтар жұқа және қалың талшықтардың үйлесуі арқасында сүзу немесе адсорБНЦия сияқты белгілі бір қолданбаларда жақсартылған қасиеттерді қамтамасыз ете алады. БНЦ кездесетін негізгі элементтер целлюлоза құрылымына сәйкес келетін көміртегі (С) және оттегі (О) молекулалық қатынасы 60,79 және 39,21, сонымен қатар полисахаридтік тізбектерінің бар екенін көрсетеді.

Нәтижесінде, күріш кебегі сығындысынан алынған целлюлоза (58,17%) мен ашытқы сығындысы (60,79%) арасындағы көміртекті массалық үлесінің айырмашылығын келесі факторлармен түсіндіруге болады:

– күріш кебегі сығындысында қоспалардың болуы оттегінің үлесін жоғарылатуға және көміртегі үлесінің төмендеуіне әкелуі мүмкін яғни қоспалар (аминоқышқылдар, протеиндер) күріш кебегі сығындысында қоспалардың болуы оттегінің үлесін жоғарылатуға және көміртегі үлесінің төмендеуіне әкелуі мүмкін.

– ашытқы сығындысы целлюлозасындағы көміртектің жоғары массалық үлесі материалдың жоғары тазалығын және аз қоспаларды көрсетуі мүмкін.

Полисахаридтік тізбектердің полимерлену дәрежесі, кристалдылығы және құрылымдық ұйымдастырылуындағы айырмашылықтар целлюлозаның элементтік құрамына да әсер етуі мүмкін. Бұл айырмашылықтар әртүрлі қолданбалар үшін Бактериалды наноцеллюлозанытаңдау және пайдалану кезінде маңызды, өйткені материалдың тазалығы мен құрылымдық сипаттамалары оның физика–химиялық қасиеттері мен функционалдылығына айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Бұл химиялық қасиеттер БНЦ биомедициналық құрылғыларды, сүзу жүйелерін және гидрогельдерді қоса алғанда, кең ауқымды қолдану үшін перспективті материал етеді.




а ә

Сурет 26. Бактериалды наноцеллюлоза (а – күріш кебегі және ә– ашытқы сығындысы) үлгісінің микроқұрылымы және элементтік құрамы.

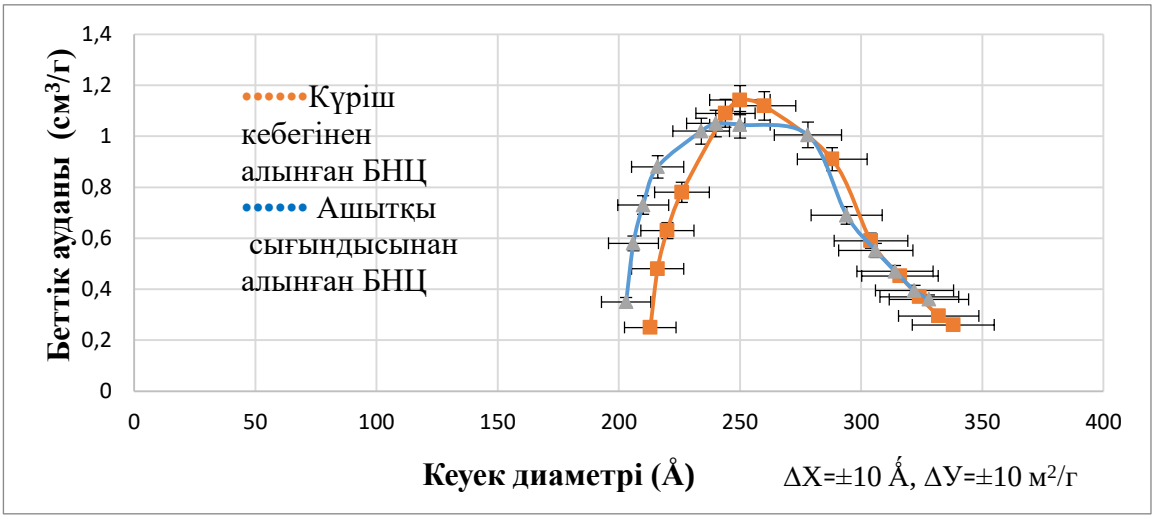
Бактериялар глюкоза молекулаларын β–(1 → 4) глюкандық байланыстар арқылы полимерлендіреді және полимерді жасушадан тыс кеңістікке босатып, наноталшықтарды түзеді, олар әрі қарай молекулаішілік сутегі байланыстары арқылы ұйымдастырылып, ультра жұқа желілік құрылымды қалыптастыру үшін тұрақталады [174]. Электронды–микроскопиялық мәліметтерге сәйкес, микроталшықтар агрегаттары гель–пленка көлемінің аз бөлігін алады, бірақ кеуекті құрылымды құрайды, бұл оларға әртүрлі жүйелер мен дәрі–дәрмектерді енгізуге мүмкіндік береді

БНЦ беткі морфологиясын зерттеуге жоғарыда келтірілген тәсілді пайдалана отырып, кептірілген бастапқы БНЦ наногель қабықшасының бетінің ауданы мен орташа кеуек өлшемін **БЭТ арқылы** анықтауға болады. Бактериалды наноцеллюлозаныңкеуекті құрылымының салыстырмалы сипаттамасы, графикте екі Бактериалды наноцеллюлозаүлгісі үшін кеуек ауданы ($м^2$/г) мен кеуек диаметрі (Å) деректері көрсетілген ( сурет 27):

Күріш кебегі сығындысынан алынған БНЦ–да кеуектің максималды көлемі 1142 $см^3$/г, сәйкес кеуек диаметрі 245 Å құрайды. Мұнда кеуек диаметрінің диапазоны 150 Å – шамамен 350 Å аралығын қамтиды. Кеуектің ең диаметрі 245 Å (10 нм), бірақ ашытқы целлюлозасымен салыстырғанда кеуектер диаметрі және беттік ауданы жоғары, бұл оның жоғары сыйымдылығын көрсетеді. Бұл сипаттамалар бұл материалды жоғары кеуектілігі мен бетінің ауданына байланысты биомедициналық технология,

сүзу немесе адсорбция сияқты әртүрлі қолданбаларда пайдалану үшін перспективалы етеді.

Ашытқы сығындысынан алынған БНЦ–да кеуектің максималды беттік ауданы 1060 $м^2/г$, сәйкес кеуек диаметрі 250 Å құрайды. Мұнда кеуек диаметрінің диапазоны 150 Å – шамамен 350 Å аралығын қамтиды. Кеуектің ең жоғары диаметрі 250 Å, бірақ күріш кебегі целлюлозасымен салыстырғанда кеуектер диаметрі жоғары жіне беттік ауданы төмен.




Сурет 27. Бактериалды наноцеллюлозананогель пленкаларының беттеріндегі кеуектер мөлшерінің таралуы

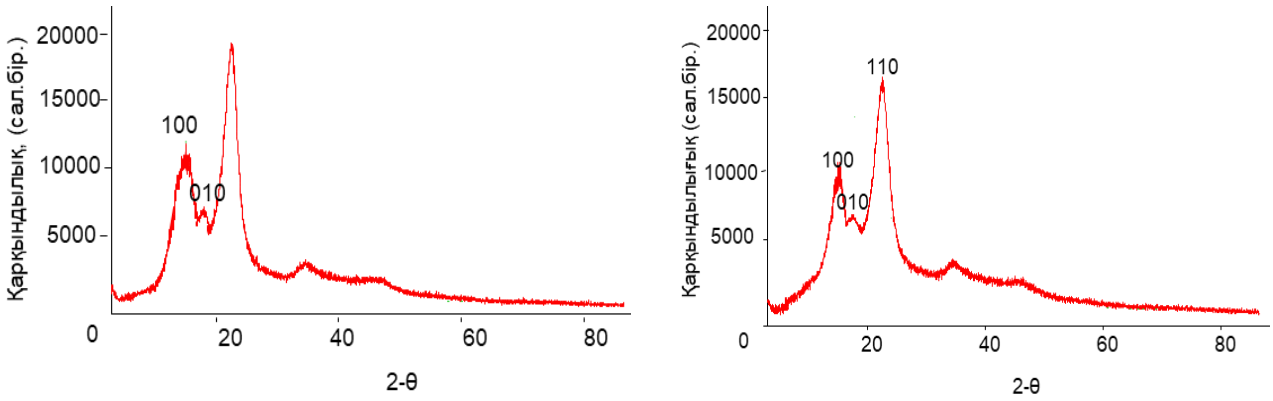
Кесте 7. НЦ салыстырмалы орташа кеуек диаметрі мен беттік ауданы

| Үлгілер | Кеуек диаметрі (Å) | Беттік ауданы ($м^2/г$) |
|---|---|---|
| Күріш кебегінен алынған БНЦ | 245 | 11,4 |
| Ашытқы сығындысынан алынған БНЦ | 250 | 10,4 |

Күріш кебегінен алынған бактериялық наноцеллюлоза ашытқыдан алынған наноцеллюлозамен салыстырғанда жоғары кеуектілік пен беттік ауданды көрсетеді. Бұл адсорбция, сүзу және биомедициналық қолданбалар сияқты жоғары кеуекті материалдарды қажет ететін қолданбаларда оның әлеуетті жоғары сыйымдылығы мен тиімділігін көрсетеді.

Әдебиеттерге сәйкес [175], бұл айырмашылықты бірнеше факторлармен түсіндіруге болады, соның ішінде шикізаттағы айырмашылықтар, синтез жағдайлары, құрылымдық және химиялық ерекшеліктер, микробиологиялық белсенділік. Бұл факторлар кеуек түзілу процесіне және кеуек өлшеміне әсер етеді, бұл Бактериалды наноцеллюлозаның екі түрі арасындағы орташа кеуек диаметріндегі байқалатын айырмашылықтарға әкеледі.

***Рентгендік дифракциялық талдау көмегімен НЦ зерттеу,*** салыстырмалы түрде кең шың аморфты фазаның немесе төмен кристалдылықтың болуын көрсетуі мүмкін (сурет 28). Нәтижелер бойынша, күріш кебегі және ашытқы сығындысынан алынған гель пленка 2θ = 14,7°, 16,8° және 22,7° үш негізгі кристалдық шыңдарды көрсетті (100), (010) және (110) кристалдық жазықтықтарға сәйкес келеді типтік целлюлоза Iα және Iβ жатады [26]. Күріш кебегі және ашытқы сығындысынан алынған БНЦ Iα және Iβ типтерінің тән кристалдық шыңдары бар, бұл оның құрылымының жақсы реттелгенін және жоғары кристалдылыққа ие екенін білдіреді.




а) ә)

Сурет 28. Целлюлоза биосинтезі үшін қоректік ортаға күріш кебегі (а) және ашытқы сығындысын (ә) қосу арқылы алынған гель пленканың бетіне қатысты рентген сәулесінің өтуі және шағылысуы кезінде алынған дифракциялық үлгілер.

Кесте 8. Күріш кебегі (а) және ашытқы сығындысын (ә) қосу арқылы алынған гель пленканың бетіне қатысты рентген сәулесінің өтуі және шағылысуы кезінде алынған дифракциялық үлгілердің кристалдар өлшемі.

| № | 2θ | d, Aº | I, сал. бір. | КД, % | Кристал –дар өлшемі, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14,42 | 6,2 | 125 | 87 | 11,0 |
| 2 | 16,67 | 5,3 | 58,7 | | |
| 3 | 22,98 | 3,7 | 198 | | |

ΔКӨ = ±1 %; Δd = ±0,5 Å.

| № | 2θ | d, Aº | I, сал. бір. | КД, % | Кристал –дар өлшемі, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14,26 | 6,2 | 110 | 86 | 10,9 |
| 2 | 16,77 | 5,2 | 56,7 | | |
| 3 | 22,39 | 3,9 | 163 | | |

ΔКӨ = ±1 %; Δd = ±0,5 Å.

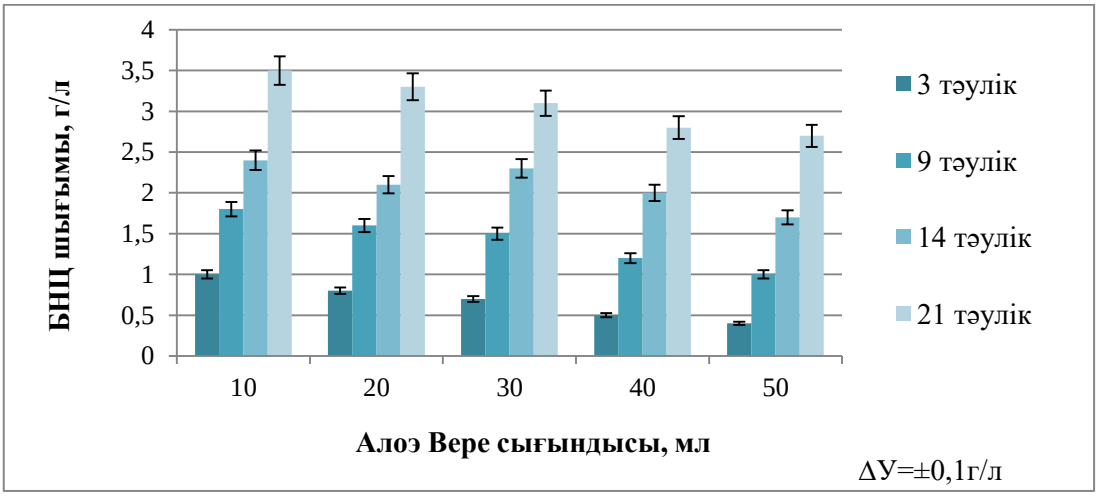
Наноцеллюлоза құрамында Iα түрінің жоғары болуы оның жоғары кристалдылығын көрсетеді, бұл материалдың сапасы мен қолдану мүмкіндіктерін арттырады. Кристаллит өлшемдері мен Iα түрінің

салыстырмалы құрамы арасындағы күшті корреляция бұл материалдың құрылымдық артықшылықтарын растайды.

### 3.2 Наноцеллюлоза негізінде биокомпозиттер алу және олардың қасиеттерін зерттеу.

#### 3.2.1 Наноцеллюлоза негізінде биокомпозиттер алу және олардың қасиеттерін зерттеу.

НЦ мен АэВ сығындысының биополимерлі композиттері *Gluconacetobacter xylinus C–3* штамының қатысында қоректік ортаға алоэ вера сығындысын тікелей қосу арқылы сұйықтық бетінде гель пленка алынды. Қоректік ортада алоэ вера сығындысының көлемдік қатынасы (10%, 20%, 30%, 40%, және 50%) жоғарылаған сайын пленкалардың түзілу жылдамдығының төмендеуі байқалды (сурет 29). Алоэ вера сығындысының қоспасы қоректік ортаның тұтқырлығын арттырғандықтан, оттегінің тасымалдану жылдамдығының төмендеуіне әкелді. Себебі Алоэ вера сығындысында полисахаридтер және ерітіндінің тұтқырлығын арттыратын басқа биологиялық белсенді заттар бар. Ортаның тұтқырлығының жоғарылауы Бактериалды наноцеллюлозаның синтезіне жауап беретін *Gluconacetobacter xylinus C–3* бактерияларының жасушаларының қозғалысы мен таралуына кедергі келтіруі мүмкін, яғни целлюлоза матрицасының түзілу жылдамдығының төмендеуіне әкеледі. *Gluconacetobacter xylinus* аэробты бактерия болып табылғандықтан, оның метаболизмі мен целлюлоза синтезі үшін оттегіні қажет етеді. Оттегі бактериялардың метаболизмінде және целлюлоза синтезінде негізгі рөл атқаратындықтан, оның жетіспеушілігі пленка түзуге байланысты процестерді баяулатуы мүмкін.




Сурет 29. НЦ/АэВ шығымының Алоэ Вера сығындысының көлеміне тәуелділігі

Дегенмен 10%, және 20%, қатынасында, яғни пленкалар қалың және беттік қабаты тегіс болған жоқ, сонымен қатар қалыңдығы біркелкі емес. Ал 30% қатынасында алынған пленкалар біртекті орташа қалыңдықта түзілді, 40%, 50% қатынасында түзілген пленкалар ақаулары бар өте жұқа болды. Егер әдебиеттерге сүйенсек [176, 177], Алоэ Вера құрамында ацеманнан және глюкоманнан сияқты полисахаридтер бар, және олардың әрқайсысы целлюлозамен өзара әрекеттесуінде маңызды рөл атқарады. Ацеманнан көбіне ацетилденген манноза мономерлерінің ұзын полимерлерінен тұрады, ал глюкоманнан глюкоза және манноза мономерлерінен құралған. Бұл екі полисахарид целлюлозамен бірге араласқанда бірнеше физикалық және химиялық өзара әрекеттесу механизмдермен жүреді. Бұл глюкоманнан, ацеманнан және целлюлоза молекулалары гидроксил топтарын (–OH) қамтиды, сондықтан өзара сутектік байланыстар арқылы әрекеттеседі. Бұл байланыстар полимерлер арасындағы адгезияны күшейтеді және аралас матрицаны тұрақтандырады. Ван–дер–Ваальс күштері, бұл молекулалар арасындағы әлсіз өзара әрекеттесу күштері, олар ацеманнан, глюкоманнан және целлюлоза арасында да пайда болады. Осы күштер молекулалардың аралас матрицада бір–бірін ұстап тұруына көмектеседі, сонымен қатар ацеманнан немесе глюкоманнан ацетил топтарын гидроксил топтарымен (целлюлоза немесе басқа полисахаридтер) алмастыра отырып, этерификация реакциясына түседі:

$$R{-}OH{+}CH3COOR'{\rightarrow}R{-}O{-}COR'{+}H2O$$

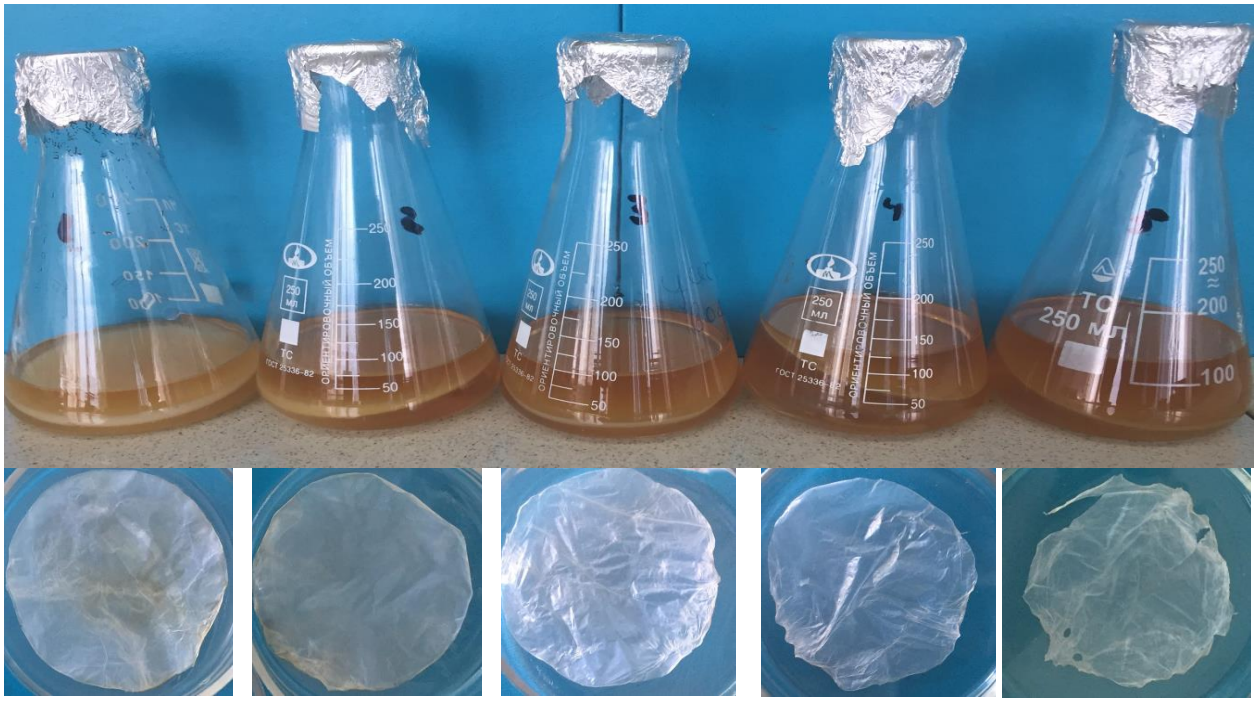
мұндағы R–OH — целлюлозаның гидроксил тобы, ал $CH_3COOR'$ — ацеманнан немесе глюкоманнанның ацетил тобы.

Алоэ вера құрамында бар ацеманнан 10% және 20% концентрациясында пленка түзілуіне әсер етеді. Бұл концентрациялар ортаның тұтқырлығының жоғарылауына әкеледі, бірақ компоненттердің жеткілікті тұрақтануын және біркелкі таралуын қамтамасыз етпейді. Нәтижесінде пленкалар қалың, беті тегіс емес және қалыңдығы біркелкі емес [178].

Синтезге 30% алоэ вера (соның ішінде асеманнан) қосу арқылы қоректік ортаның тұтқырлығы *Gluconacetobacter xylinus* бактерия жасушаларының адгезиясы мен біркелкі таралуын жақсартатын деңгейге дейін артуы мүмкін, сондықтан целлюлозаның біркелкі синтезіне ықпал етеді [178]. Ал ацеманнан целлюлоза талшықтарының біркелкі таралуына ықпал ететін үйлестіруші агент ретінде әрекет етуі мүмкін. Бұл пленка құрылымында ақаулар мен тегіссіздіктердің пайда болу ықтималдығын азайтады. Құрамында 30% алоэ вера құрамында ацеманнанның болуы орташа қалыңдықтағы біркелкі пленкалардың пайда болуына ықпал етеді. Сутегі байланыстары және ортаның тұтқырлығының жоғарылауы целлюлоза талшықтарінің біркелкі таралуын қамтамасыз етеді. Ацеманнан пленкалардың механикалық қасиеттерін жақсартады, оларды серпімді және берік етеді [179].

Бұл целлюлоза мен ацеманнан арасындағы сутектік байланыстардың түзілуіне байланысты, бұл материалдың біріктіру беріктігін арттырады.

Ацеманнанның целлюлоза талшықтарының таралуына әсері ақаулар мен біртекті еместердің пайда болу ықтималдығын төмендетеді. Бұл әсіресе жоғары сапалы фильмдерді алу үшін маңызды. Ацеманнан, алоэ вера гелінің белсенді компоненті ретінде, 30% оңтайлы қатынаста бактериялық наноцеллюлозаның біркелкі және орташа қалың қабықшаларын қалыптастыруда шешуші рөл атқарады. Оның сутегі байланыстарын құру, ортаның тұтқырлығын арттыру және полисахаридтердің таралуын үйлестіру қабілеті пленкалардың физикалық және механикалық қасиеттерін жақсартуға көмектеседі, оларды тұрақты және біркелкі етеді (сурет 29).



Сурет 30. Қоректік ортаға 10%, 20%, 30%, 40%, және 50% қатынасында алоэ вера сығындысы қосу арқылы синтезделген және соған сәйкес құрғақ пленклардың (НЦ–АэВ) үлгілері.

Алоэ вера жоғары концентрациясында (мысалы, 40% және 50%) түзілген ақаулар алоэ верадағы негізгі полисахарид болып табылатын ацеманнанның болуына байланысты болуы да мүмкін. Себебі, ацеманнан ацетилденген маннозаның ұзын тізбегі бола отырып, целлюлоза талшықтарынң дұрыс бірігуіне физикалық кедергі келтіруі мүмкін. Бұл пленкадағы біркелкі емес құрылымдар мен ақаулардың пайда болуына әкеледі, мұндай нәтижелерді [180] басқа да зерттеушілер дәлелдеген. Ацеманнанның жоғары концентрациясы целлюлоза молекулалары арасындағы сутектік байланыстардың түзілуін бұзуы мүмкін, молекулааралық өзара әрекеттесулерді әлсіретіп, целлюлоза тізбектерінің жүйелі қатпарлануына кедергі келтіруі мүмкін. Бұл целлюлозаның кристалдылық дәрежесін төмендетеді, пленка құрылымын аморфты және ақауларға бейім етеді.

Нәтижесінде, біркелкі және жоғары сапалы пленкаларды алу үшін алоэ верасының оңтайлы концентрациясы шамамен 30% құрайды, бұл кезде ацеманнан мен целлюлозаның өзара әрекеттесуі үлбірлердің жақсырақ физика–химиялық қасиеттерін қамтамасыз ететін теңгерімді болады.

НЦ/АэВ биокомпозиттің әртүрлі концентрацияға байланысты суды сіңіру қабілеті, ылғалдылығы, ісіну қабілеті және қалыңдығы жағынан ең жоғары көрсеткіштерге ие, бірақ күлділігі және қатты бетке жұғу бұрышы бойынша орташа көрсеткіштері келтірілген (кесте 9) .

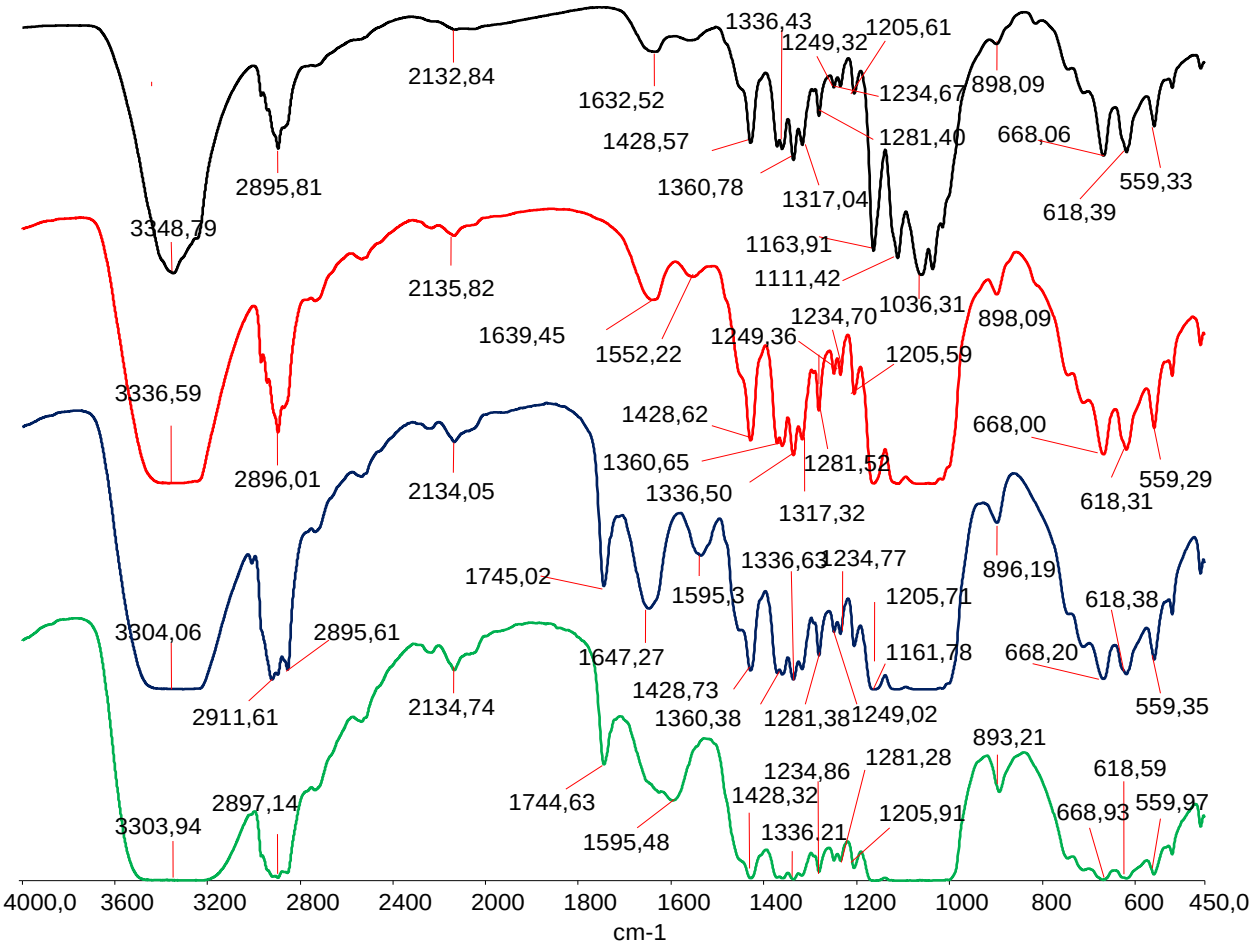
Кесте 9. НЦ/АэВ физика– химиялық салыстырмалы сипаттамасы

| Параметрлер | НЦ/АэВ сығындысы, % | | |
|---|---|---|---|
| | 10 | 30 | 50 |
| Суды сіңіру қабілеті, г/л | 17±0,5 | 25±0,5 | 23±0,5 |
| Ылғалдылығы, % | 3,9±0,5 | 3,9±0,5 | 3,9±0,5 |
| Ісіну, % | 186,9,2±0,5 | 190±0,5 | 186,3±0,5 |
| Қалыңдығы, мм | 0,9±0,3 | 1,5±0,3 | 0,6±0,3 |
| Күлділігі, % | 2,1±0,5 | 1,9±0,5 | 1,7±0,5 |
| Қатты бетке жұғу, θº | 43,5±0,5 | 42,4±0,5 | 40,4±0,5 |

### 3.2.2. НЦ/АэВ биокомпозитінің физика–химиялық қасиеттері.

***Инфрақызыл спектрометриясы көмегімен НЦ– АэВ композиттерін зерттеу,*** ИҚ спектрлерін талдау зерттелетін үлгілерде химиялық құрылымды және функционалдық топтардың болуын басқа зерттеулерге сәйкес анықтауға мүмкіндік береді[173].

ИҚ–спектрлерінің негізгі шыңдары және олардың интерпретациясы (сурет 31): 400–3200 $см^{-1}$ (νOH) бұл жолақтар екі үлгінің целлюлоза құрылымдарында гидроксил топтарының болуын көрсететін O–H созылуына сәйкес келеді, 2900–2800 $см^{-1}$ (νCH): Метил және метилен топтарына тән C–H байланысының созылу жолақтары, 2132,84 $см^{-1}$ (ν(NH) бұл жолақ аминоқышқылдар топтарының немесе басқа қоспалардың бар болуын көрсетеді, 1700–1500 $см^{-1}$ (C=O және N–H деформациясы), функционалдық топтардың немесе құрылымдық өзгерістердің ықтималдылығын көрсетеді, 1632,52 $см^{-1}$ (δHOH) шың тығыз байланысқан судың байланыс тербелісіне сәйкес келеді, 1428,57 $см^{-1}$ (HCH): $–CH_2–$ және $–CH_3$ топтарының деформация тербелістеріне сәйкес келетін жолақ, 1360–1317 $см^{-1}$ спирттердегі –OH және –CH топтарының иілу тербелістеріне сәйкес жолақтар, 1200–1000 $см^{-1}$ (δCOC), целлюлозаға тән полисахаридтік құрылымдардағы C–O және C–C созылу жолақтары, 900–700 $см^{-1}$ C–H байланыстарының деформациялық созылу жолағы β–1,4 байланыстарының бар екенін растайды, яғни целлюлозадағы глюкозидтік байланыстардың ерекше тербелістерін сипаттайтын жолақтар.




•••НЦ, ••• НЦ/АэВ (10%), ••• НЦ/АэВ (30%), ••• НЦ/АэВ (50%)

Сурет 31. 4000–нан 800 см–ге дейінгі толқындық сандардағы НЦ және НЦ/АэВ пленкаларының ИҚ–спектрлері

— НЦ/АэВ 10%: Алоэ вера қосу әсерін растайтын карбонил және азот топтарының болуын көрсететін жаңа шыңдардың пайда болуына және бұрыннан барлардың қарқындылығының 1236,67 – 1236,86 $см^{-1}$ жоғарылауы ацемананның әсерін көрсетуі мүмкін.

— НЦ/АэВ 30%: Шыңдар алоэ вера концентрациясының жоғарылағанда 3500–3000 $см^{-1}$ аймағында өзгерістер байқалады, яғни бұл сутектік байланыстардың құрылымының өзгеруін көрсетуі мүмкін. 3348,79–3303,94 $см^{-1}$ ең жоғары қарқындылықтың төмендеуі бос гидроксил топтарының азаюын көрсетуі мүмкін. 1750–1500 $см^{-1}$ аймағындағы шыңдар жаңа ацетиль дфункционалдық топтардың болуын көрсетуі мүмкін.

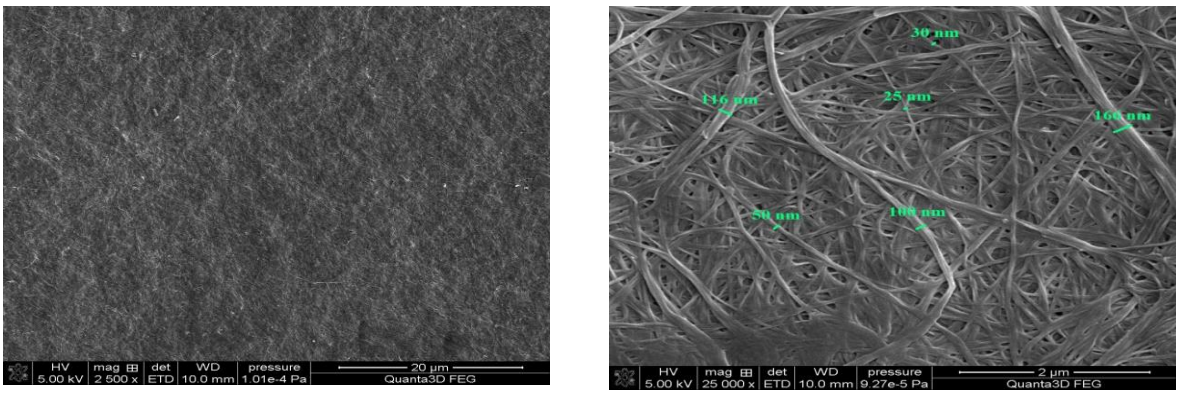
— НЦ/АэВ 50%: Алоэ вера қосуының целлюлоза құрылымына елеулі әсерін растайтын спектрдегі ең айқын өзгерістерді көрсетеді. Ацемананның ең көп мөлшері (50%) спектрдегі елеулі өзгерістерге әкеледі. 1000–500 $см^{-1}$ аймағындағы шыңдардың қарқындылығы жоғарылайды, бұл ацеманан мен целлюлозаның өзара әрекеттесуін көрсетуі мүмкін.

НЦ/АэВ биокомпоизттердің ИҚ спектрлері әртүрлі концентрацияларда алоэ вера сығындысымен модификацияланған наноцеллюлозаның күрделі химиялық құрылымын көрсетеді. Үштік және қосарлы байланыстар, карбонил топтары және әртүрлі С–Н және С–О байланыстары сияқты бірнеше функционалды топтардың болуы целлюлоза мен экстракт (ацеманнан) компоненттерінің өзара әрекеттесуін көрсетеді. Бұл топтардың нақты мәліметтері мен концентрациясы үлгілердің құрамы мен өңделуіне байланысты. 30% оңтайлы алоэ вера концентрациясы ацеманнан мен целлюлозаның теңдестірілген өзара әрекеттесуінің арқасында жоғары сапалы, біркелкі және механикалық берік гель пленкалардың пайда болуын қамтамасыз етеді. Бұл гель пленка жақсартылған физика–химиялық қасиеттерді көрсетеді, оны әртүрлі биоматериалдар мен медициналық құрылғыларда пайдалану үшін перспективті балатындығын дәлелдейді.

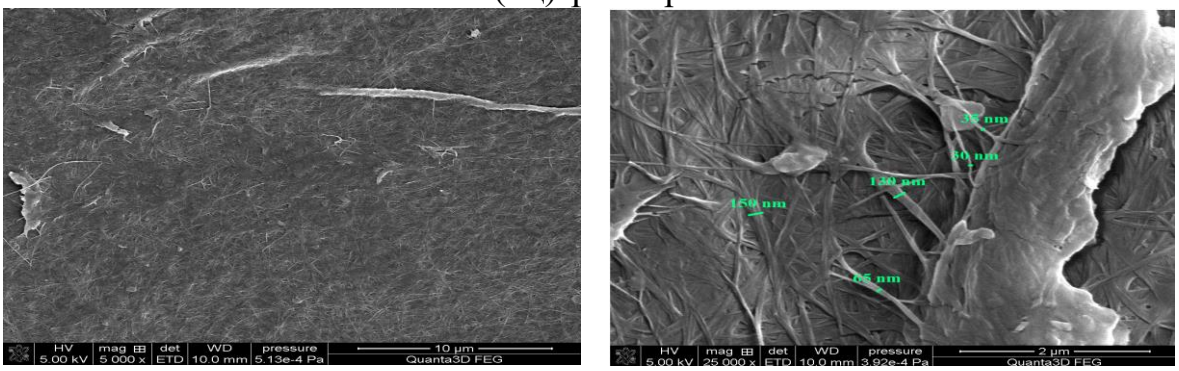
*Электрондық микроскопты сканерлеу (СЭМ) көмегімен НЦ/*АэВ *композиттерін зерттеу,* СЭМ кескініне сүйене отырып, материал құрылымының келесі кемшіліктері мен артықшылықтарын анықтауға болады (сурет 32):

— 10% алоэ вера концентрациясы бар наноцеллюлоза. Талшықтың диаметрі 30 нм–ден 150 нм–ге дейін ауытқиды, бұл материалдың кеуекті құрылымы сонымен қатар кеуектер мөлшері мен таралуы бойынша гетерогенділігін көрсетеді. Жалпы тегістікке қарамастан, материалды синтездеу немесе өңдеу кезінде пайда болуы мүмкін микрожарықтар немесе сынықтар сияқты кішігірім беттік ақаулар байқалады. Бұл ақаулар кернеудің шоғырлану нүктелері ретінде қызмет етуі және жүктеме кезінде материалдың бұзылуына әкелуі мүмкін. 10% алоэ вера концентрациясы бар наноцеллюлоза жоғары беріктік пен гидрофильділік сияқты көптеген оң сипаттамаларға ие болғанымен, талшықтар мен кеуектердің гетерогенділігі, сондай–ақ мүмкін болатын беттік ақаулар сияқты кейбір құрылымдық кемшіліктер оны белгілі бір қолданбаларда пайдалануды шектеуі мүмкін.

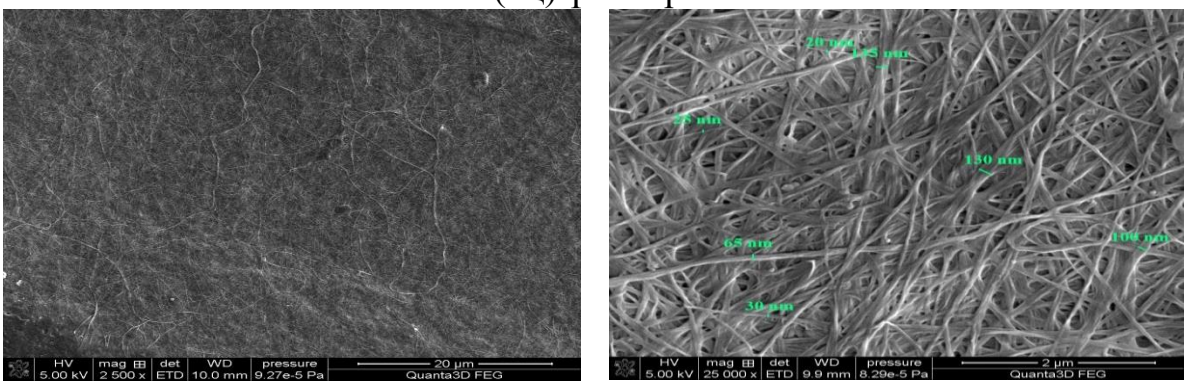
— 30% алоэ вера концентрациясы бар наноцеллюлоза. Талшықтардың диаметрлері 20–145 нм дейін ауытқиды, бұл талшық өлшемінің айтарлықтай өзгеруін көрсетеді. Бұл созылу күші мен икемділік сияқты механикалық қасиеттерге, сондай–ақ материал бойынша жүктемені бөлудің біркелкілігіне әсер етуі мүмкін. Алоэ вера құрамының жоғарылауы наноцеллюлозаның беріктігіне әсер етуі мүмкін, оны ацеманнан сияқты полисахаридтердің болуы арқылы жақсартуы мүмкін. Алоэ веранының болуы полисахарид компоненттерінің пластикасының арқасында целлюлозаның серпімділігін арттыруға көмектеседі. Ацеманнан материалдың икемділігі мен беріктігін арттыра отырып, табиғи пластификатор ретінде әрекет ете алады. Ацеманнанның болуы материалдың тірі тінмен әрекеттесуін жақсарта алады, бұл медициналық қолдану үшін маңызды. Нәтижесінде наноцеллюлозаға алоэ вера, атап айтқанда ацеманнан қосу, оның физика–механикалық және физика–химиялық сипаттамаларын жақсартады, сонымен қатар қолдану үшін қолайлы бет жасайды.



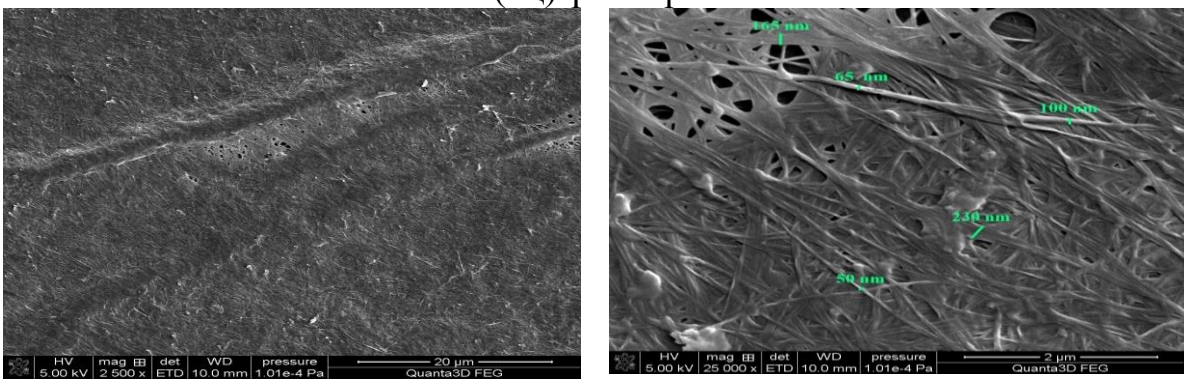

а) НЦ кептірілген бастапқы (сол) және осыған сәйес 10 есеге үйкетілген (оң) үлгілері




ә) НЦ /АэВ 10 % бастапқы (сол) және осыған сәйес 10 есеге үйкетілген (оң) үлгілері




б) НЦ /АэВ 30 % бастапқы (сол) және осыған сәйес 10 есеге үйкетілген (оң) үлгілері




в) НЦ /АэВ 50 % бастапқы (сол) және осыған сәйес 10 есеге үйкетілген (оң) үлгілері

Сурет 32. НЦ және НЦ/АэВ пленкаларының беткі морфологиясының СЭМ суреттері.

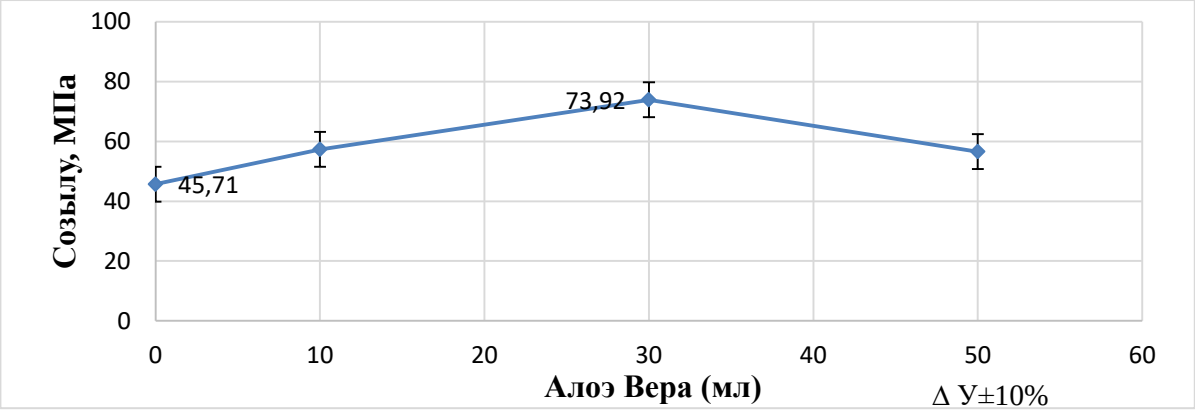
— 50% алоэ вера концентрациясы бар наноцеллюлоза. Талшықтардың диаметрлері 50–230 нм дейін ауытқиды, бұл талшық өлшемінің айтарлықтай өзгеруін көрсетеді. Алоэ вера концентрациясы 50% –ға дейін жоғарылағанда, бактериалды наноцеллюлозаның созылу күші өзгереді. Полисахаридтердің құрамының жоғарылауына байланысты беріктіктің аздап төмендеуі және бұл құрылымның ішінара бұзылуына әкелуі мүмкін. Алоэ вераның жоғары концентрациясы целлюлозаның иілгіштігі мен икемділігін арттырады, бірақ егер концентрация тым жоғары болса, бұл талшықаралық байланыстардың әлсіреуіне әкелуі мүмкін. Алоэ верасының таралуына байланысты қаттылықтың біршама төмендеуі болуы мүмкін, дегенмен материал өзінің бірегей қасиеттеріне байланысты әлі де көптеген қолданбаларға жарамды болуы мүмкін.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, 30% алоэ вера концентрациясы бар наноцеллюлозаның механикалық және физико–химиялық қасиеттердің оңтайлы теңгерімін көрсетеді, бұл оны көптеген медициналық және гигиеналық қолданбалар үшін тартымды етеді. Мұндай байқалатын ерекше өзгерістер НЦ–алоэ үлгілерінің микроқұрылымын салыстыру НЦ үлгілерімен бұрын да болған әдебиеттерде сипатталған [181,182]. Дегенмен, синтез процесін одан әрі оңтайландыру және қосымша зерттеулер құрылымдық кемшіліктерді азайтуға және материалдың сапасын жақсартуға көмектеседі.

НЦ және НЦ/АэВ **механикалық сипаттамаларының** өзгеруі пленканың орташа қалыңдығы 0,03 мм және өлшем негізінің 50 мм жылжуымен байқалады. Материалдың беріктігі алоэ вера концентрациясының 30 мл–ге дейін жоғарылауымен артады, содан кейін ол төмендей бастайды (сурет 33). НЦ/АэВ пленкалары бақылауға қарағанда жақсы созылу беріктігіне ие болды. 30% (көлем) сығындысын қосқанда сығындының НЦ талшықты торымен жақсы үйлесетіні анықталды, бұл пленкалардың созылу беріктігін 45,71–ден 73,92 МПа–ға дейін арттырады. Бұл өзгерістер НЦ–дегі аморфты фазаның ұлғаюымен байланысты; құрылымға қаттылық беретін молекулааралық әрекеттесулердің (сутектік байланыстар) саны азаяды [183,184]. Сонымен қатар, НЦ микроталшықтарі арасында аморфты фазаның болуы талшықтардың созылу күші әсер еткенде қозғалуына мүмкіндік береді, осылайша материалдың созылғыштығын арттырады.

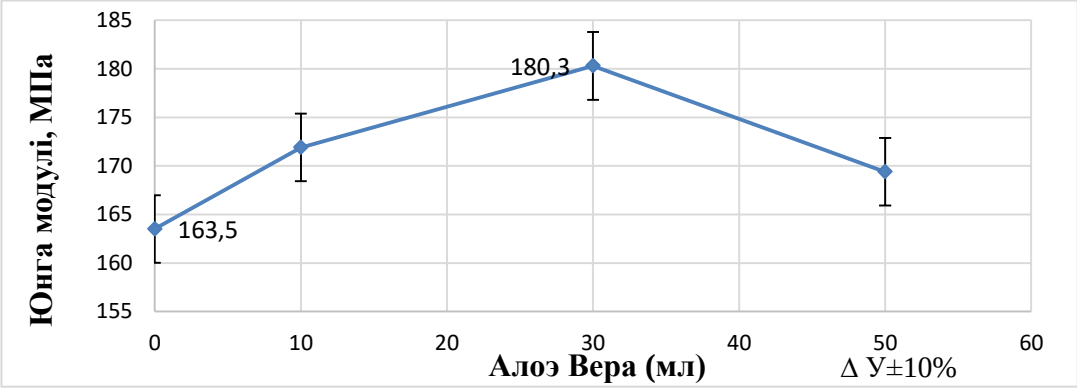
Наноцеллюлозаның гель пленкаларының серпімділігі немесе Юнг модулінің алоэ вера концентрациясына тәуелді (сурет 34) өзгереді. Юнг модулінің максималды мәні 30 мл алоэ вера концентрациясында қол жеткізіледі Алоэ Вераның ұұрамындағы ацеманнан целлюлоза талшықтарымен байланысқан кезде құрылымды нығайтуға және графикте көрсетілгендей белгілі бір концентрацияға (30 мл) дейін созылу беріктігін арттыруға көмектеседі.және 180,3 МПа құрайды. Юнг модулінің 30 мл алоэ вераға дейін ұлғаюы материалдың беріктігі мен серпімділігінің жоғарылауын көрсетеді. Ацеманнанның гидрофильді табиғаты целлюлоза талшықтарымен қосымша водородты байланыстар түзуге мүмкіндік береді. Бұл байланыстар материалдың механикалық қасиеттерін жақсартады, серпімділік пен беріктікке

ықпал етеді. 30 мл алоэ вераға дейін бұл байланыстардың саны артады, бұл Юнг модулінің өсуіне себеп болады.




Сурет 33. НЦ/АэВ пленкасының қоректік ортада алоэ веранының көлемдік құрамына сәйкес созылу беріктігіне тәуелді графигі.

30 мл–ден кейін Юнг модулінің төмендеуі байқалады, бұл құрылымның материалмен шамадан тыс қанықкандығын көрсете алады, оның механикалық қасиеттерінің төмендеуіне әкеледі. 30 мл–ден кейінгі концентрацияларда алоэ веранының артық мөлшері целлюлоза матрицасында біркелкі бөлінбеуі мүмкін. Бұл артық гельдің құрылымдық тұтастығын бұзуына және материалдың механикалық қасиеттерінің төмендеуіне әкеледі. Шамадан тыс қанықкан материалда ацеманнанның артық молекулалары целлюлоза талшықтарының арасындағы байланыстарды әлсіретуі мүмкін.

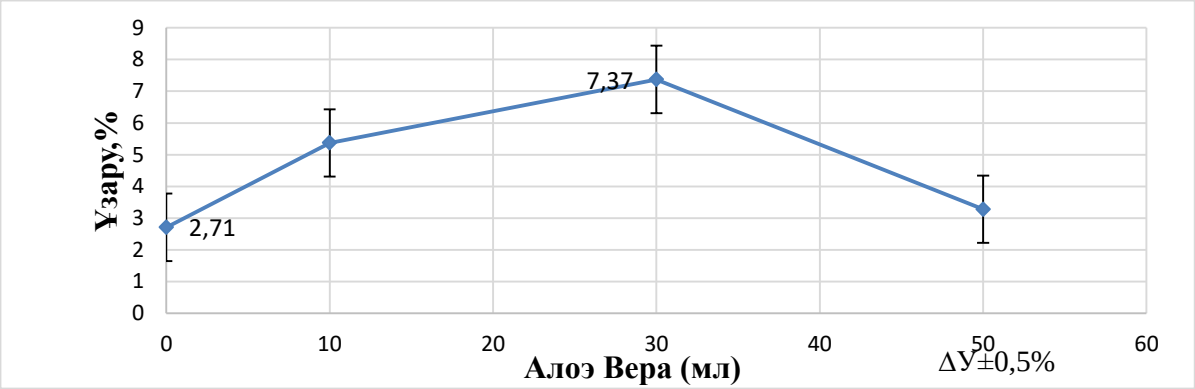



Сурет 34. НЦ/АэВ пленкасының қоректік ортада алоэ веранының көлемдік құрамына сәйкес серпімділік немесе Юнг модуліне тәуелді графигі.

Наноцеллюлозаның гель пленкаларының ұзару қасиеті алоэ вера концентрациясына тәуелді өзгереді (сурет 35). Суретте көрсетілгендей, ұзару қасиеті әртүрлі концентрацияларында айтарлықтай өзгерістер көрсетеді. Ұзару қасиеті (elongation) материалдың серпімділігін сипаттайды, яғни оның сынбай

созылу қабілетін көрсетеді. Алоэ вера концентрациясының жоғарылауы 30 мл–ге дейін материалдың серпімділігін арттырады, яғни максималды ұзарту 7,37% құрайды. Бұл ацеманнанның целлюлоза талшықтары арасында қосымша байланыстар түзуіне байланысты болуы мүмкін. 30 мл–ден кейінгі концентрацияларда серпімділіктің төмендеуі байқалады. Бұл шамадан тыс алоэ веранының целлюлоза құрылымына кедергі келтіруі және талшықтар арасында біркелкі бөлінбеуі мүмкін. 30 мл–ден асқан концентрацияларда ацеманнанның артық мөлшері целлюлоза құрылымында агрегация тудыруы мүмкін. Бұл талшықтар арасындағы байланыстардың әлсіреуіне және материалдың серпімділігінің төмендеуіне әкеледі.

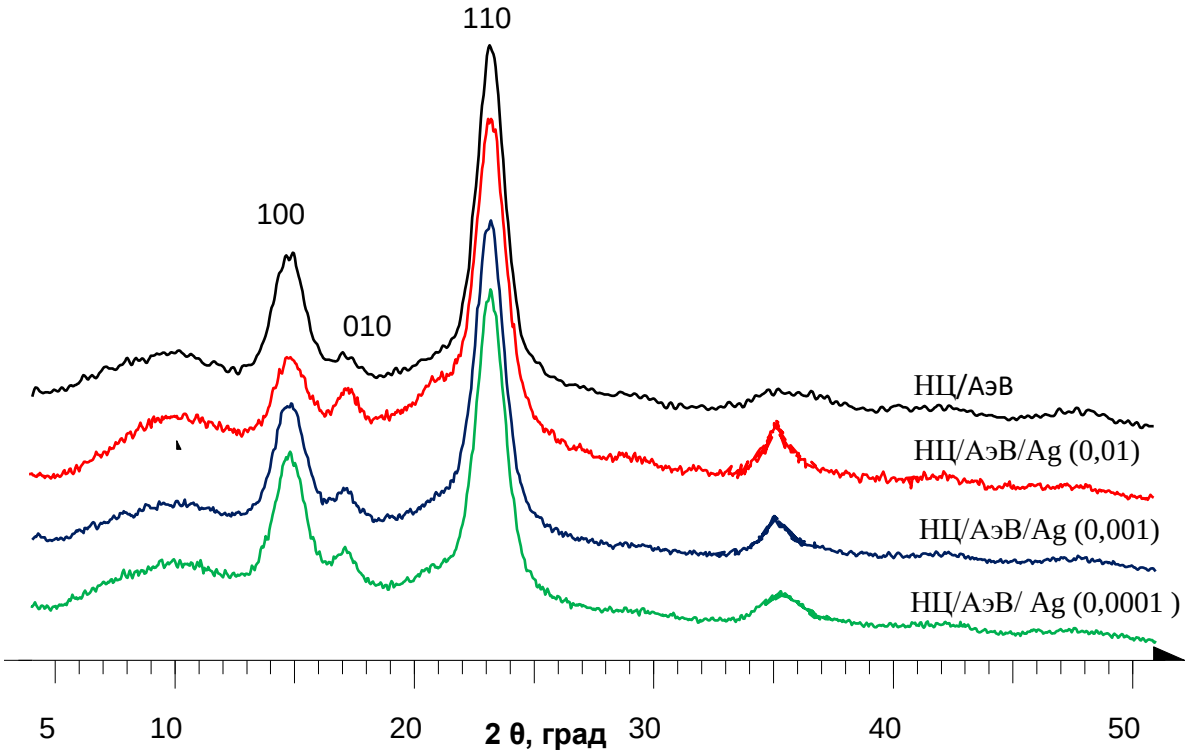
Алоэ вера (АэВ) қосылған наноцеллюлоза оның механикалық және физика–химиялық қасиеттерінің айтарлықтай жақсарғанын көрсетеді, бұл оны әртүрлі қолдану үшін, әсіресе медицина мен биотехнологияда перспективалы материал етеді.




Сурет 35. НЦ/АэВ пленкасының қоректік ортада алоэ веранының көлемдік құрамына сәйкес үзілу кезіндегі ұзаруға тәуелді графигі.

Алоэ вера сығындысымен өзгертілген наноцеллюлозаны **рентгендік дифракциялық талдау,** НЦ және НЦ/АэВ үш негізгі шыңды көрсетті, орталықтары 14,5, 16,7 және 22,5 (θ дифракция бұрышы) целлюлоза полиморфының типтік профиліне жатады (сурет 36, кесте 10). НЦ/АэВ–мен салыстырғанда НЦ үлгісінің дифрактограммасында кристалдық целлюлозаға сәйкес келетін интерференциялық шыңдардан басқа, кристалдық құрылымның қосымша затының болуын көрсететін үш сызық байқалады, мүмкін олар НЦ өндірісінің басқа аралық өніміне жатады.

Шыңдардың сипаттамасы бойынша Брегг бұрышында айтарлықтай ығысулар анықталмады, бірақ НЦ/АэВ –да кристалдылықтың және шыңның қарқындылығының жоғарылауы байқалды. Бұл жоғарылау биосинтез кезінде БНЦ–ға аморфты фазаларды енгізумен байланысты болуы мүмкін, мысалы, күріш кебегі немесе алоэ вера сығындысы. Нәтижелерге сәйкес барлық үлгілерде (110), (010) және (110) кристалдық жазықтықтарға сәйкес келетін 2θ = 14,7°, 16,8° және 22,7° үш негізгі кристалдық шыңдар көрсетілген, бұл целлюлоза I типтік кристалдық шыңдары [185, 186].




Сурет 36. НЦ және НЦ/АэВ пленкаларының рентгендік дифрактограммасы.
Кесте 9. НЦ, НЦ/АэВ 10%, НЦ/АэВ 30%, НЦ/АэВ 50%, кристалдар өлшемі

Кесте 10. НЦ және НЦ/АэВ биокомпозит пленканың бетіне қатысты рентген сәулесінің өтуі және шағылысуы кезінде алынған дифракциялық үлгілердің кристалдар өлшемі.

| Үлгілер | d, Å | | | Жартылай ені | Кристалдар өлшемі, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 010 | 110 | | |
| НЦ | 6,157 | 5,330 | 3,958 | 1,364 | 11,0 |
| НЦ/АэВ температура 28±2°С | | | | | |
| 10 % | 6,143 | 5,322 | 3,835 | 1,382 | 11,3 |
| 30% | 6,115 | 5,203 | 3,956 | 1,341 | 11,4 |
| 50% | 6,132 | 5,286 | 3,805 | 1,374 | 11,6 |

ΔКӨ = ±1 %; Δd = ±0,5 Å.

Алоэ вера сығындысы бар үлгінің рентгендік үлгісі бастапқы үлгіге ұқсас. Өлшенген жазықаралық қашықтықтарға қарағанда, өсімдік целлюлозалары моноклиникалық жасушамен (фазамен) сипатталады, алайда жазықаралық қашықтықтардың байқалатын қатынасы макромолекулярлық тізбектердегі кейбір өзгерістерді көрсетеді. Бұл айырмашылық целлюлозаның табиғатына да, целлюлоза шикізатының физикалық түріне де байланысты. Құрылымдық ұйымда байқалатын өзгерістер кристаллиттер мөлшеріне тікелей байланысты, олар тек супрамолекулалық құрылымға ғана емес, сонымен қатар

целлюлозаның физика–химиялық қасиеттеріне де тән. Өйткені, НЦ/АэВ дифракциялық заңдылықтарындағы шыңдардың қарқындылығының жо,арылауы целлюлоза құрылымының кристалдылық дәрежесінің немесе ішінара аморфизациясының жоғарылауын көрсетеді.

НЦ/АэВ биокомпозитінің беткі морфологиясын зерттеуге жоғарыда келтірілген тәсілді пайдалана отырып, кептірілген бастапқы НЦ және НЦ/АэВ биокомпозиттің бетінің ауданы мен орташа кеуек өлшемін **БЭТ арқылы** анықтауға болады [187, 188].

Графикте бейнеленген үлгілердің егжей–тегжейлі физикалық–химиялық сипаттамасын қамтамасыз ету үшін біз алоэ вера (АэВ) әртүрлі концентрациясы бар наноцеллюлоза үшін кеуектер көлемінің таралуы және сәйкес көлемдері талданды. Графикте алоэ верасының (10%, 30%, 50%) және таза наноцеллюлозаның әртүрлі концентрациясы бар наноцеллюлоза үшін кеуектер көлемінің таралу деректері көрсетілген. Мәліметтер негізінде байқалатын сипаттамалар (сурет 37, кесте 11):

Алоэ верасыз наноцеллюлоза: кеуектің шыңының диаметрі шамамен 245 Å, кеуектің максималды көлемі шамамен 11,42 $м^2/г$.

10% алоэ вера (НЦ/АэВ 10%) бар наноцеллюлоза: кеуектің шыңының диаметрі 153 Å, беттік ауданы 13,52 $м^2/г$,

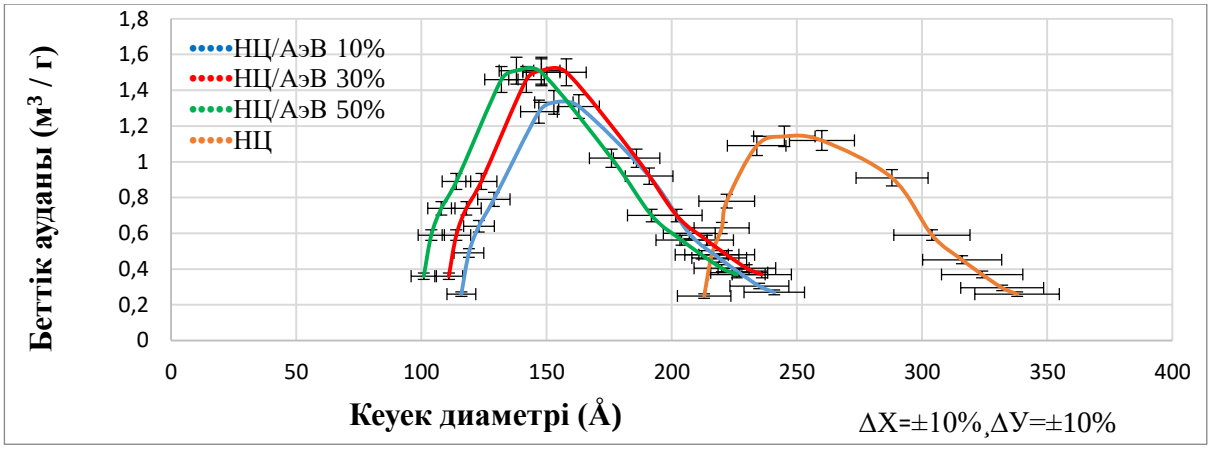
30% алоэ вера (БНЦ/АэВ 30%) бар наноцеллюлоза, кеуектің шыңының диаметрі: шамамен 148 Å, кеуектің максималды көлемі шамамен 15,1 $м^2/г$,

50% алоэ вера (БНЦ/АэВ 50%) бар наноцеллюлоза: кеуектің шыңының диаметрі шамамен 138 Å, кеуектің максималды көлемі шамамен 17,0 $м^2/г$,

Алоэ вера концентрациясы жоғарылаған сайын, кеуек диаметрлері диаметрі бірте–бірте төмендейді. Бұл ацеманнанның кішірек кеуектердің пайда болуына ықпал ететінін көрсетеді. Мысалы, 10% алоэ верада кеуек диаметрі 153 Å болса, 50% алоэ верада ол 138 Å дейін төмендейді. Алоэ вера қосылған кезде кеуектің максималды көлемі айтарлықтай азаяды. Таза наноцеллюлозаның максималды беттік ауданы 1142 $м^2/г$ болады, ол 10% алоэ вера қосылғанда 1352 $м^2/г$ дейін, ал 50% алоэ верамен 17,0 $м^2/г$ дейін төмендейді.

Таза наноцеллюлоза ең үлкен кеуек көлеміне және ең үлкен тесік диаметріне ие, бұл жоғары кеуектілік пен үлкен беттік ауданды көрсетеді. 10% алоэ вера (НЦ/АэВ 10%) бар наноцеллюлозаның беттік ауданы жоғарылап және кеуек диаметрінің айтарлықтай төмендеуін көрсетеді, бұл ацеманнанның целлюлоза талшықтарымен бастапқы әрекеттесуін көрсетеді. 30% алоэ вера (НЦ/АэВ 30%) бар наноцеллюлоза кеуектердің диаметрі төмендеп мен беттік ауданы артады, бұл ацеманнанның кеуектер құрылымына айтарлықтай әсерін көрсетті. 50% алоэ вера (БЦ/АэВ 50%) бар наноцеллюлоза кеуек диаметрі төмендеп мен беттік ауданы жоғарылайды, бұл құрылымның ацеманнанмен аса қаныққандығын және кеуектіліктің одан әрі төмендеуін көрсетуі мүмкін. Алоэ вера құрамындағы асеманнан наноцеллюлозаның физика–химиялық қасиеттерін айтарлықтай өзгертеді, бұл материалды арнайы талаптарға және

әртүрлі кеуектер өлшемдері мен беттік аудандарды қажет ететін қолданбаларға бейімдеуге мүмкіндік береді.




Сурет 37. НЦ/АэВ қабықшаларының кеуек өлшемдерінің таралуы

Наноцеллюлозаның алоэ верамен жақсартылған жоғары биоүйлесімділігі бұл материалдарды тері, шеміршек және басқа дәнекер тіндер сияқты тіндердің регенерациясында қолдануға өте ыңғайлы етеді. Алоэ вераның құрамындағы ацеманнан қосымша емдік қасиеттерге ие, соның ішінде қабынуға қарсы және микробқа қарсы әсерлері бар. Алоэ вераның әртүрлі концентрациясы бар бактериалды наноцеллюлоза тіндердің өсуін және денеге біртіндеп сіңуін қалпына келтіретін биологиялық ыдырайтын имплanttарды жасау үшін пайдаланылады.

Кесте 11. НЦ және НЦ/АэВ қабықшаларының кеуектерінің диаметрі және бетінің ауданы

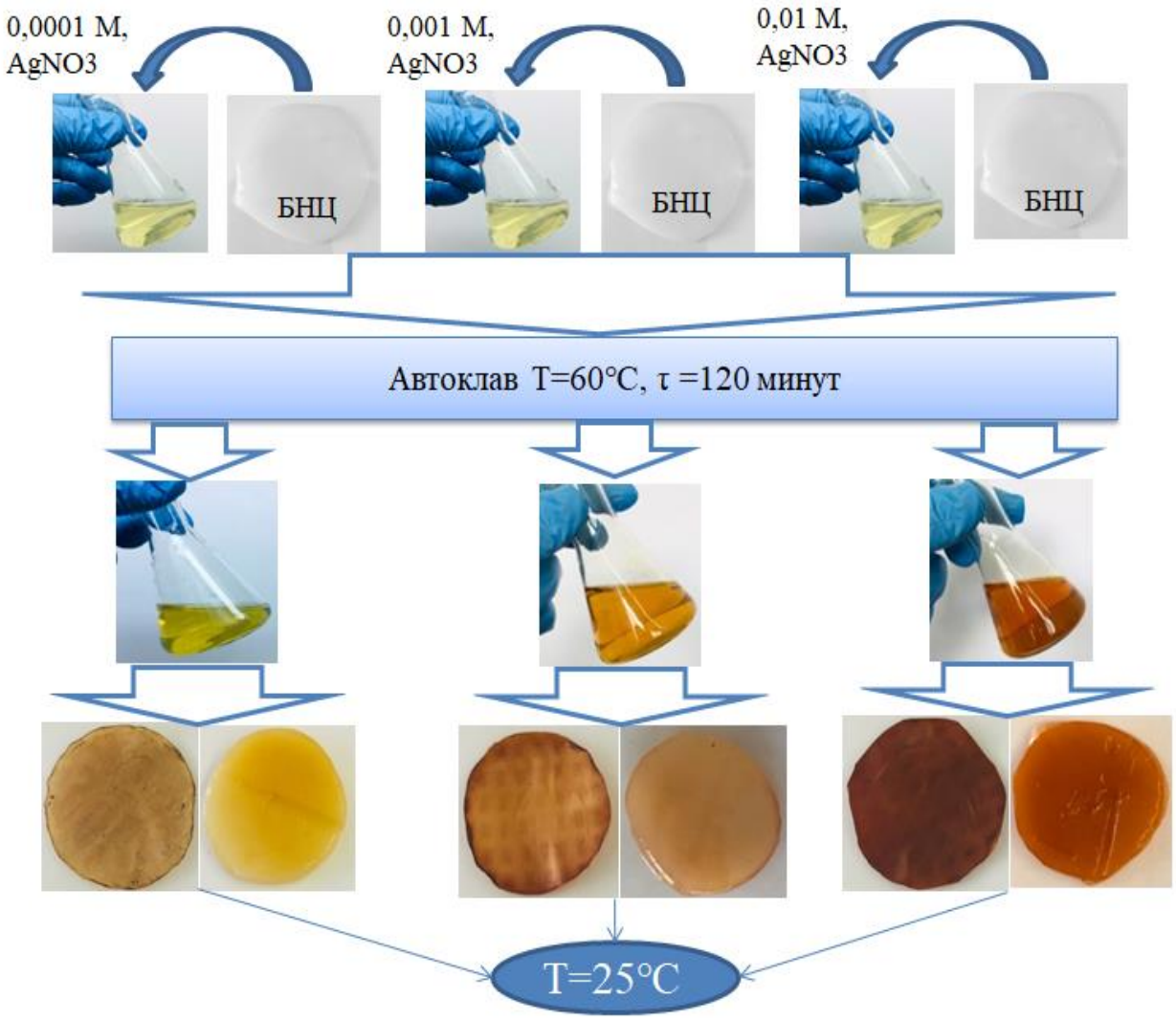
| Үлгілер | Кеуектердің орташа диаметрі, (Å) | Беттік ауданы ($м^2$/г) |
|---|---|---|
| НЦ | 245 | 1142 |
| НЦ/АэВ 10 % | 153 | 1332 |
| НЦ/АэВ 30 % | 148 | 1510 |
| НЦ/АэВ 50 % | 138 | 1700 |

Алоэ вера қосылған наноцеллюлоза биомедициналық қолдану үшін перспективті материал болып табылады. Алоэ вера концентрациясына байланысты материалдың физика–химиялық қасиеттері тіндік инженерияда, тіндердің регенерациясында және имплант жасауда арнайы қолданбалар үшін реттелуі мүмкін. Жоғары механикалық беріктік, биоүйлесімділік және бақыланатын кеуектілік бұл материалдарды жан–жақты және әртүрлі медициналық қолдану үшін тиімді етеді.

### 3.3 Модифицирленген биокомпозит НЦ/АэВ матрицасына күміс бөлшектерін енгізу арқылы антибактериалдық қасиеті бар биокомпозит алу.

Зерттеу жұмысы Қарағанды қаласы «Фитохимия» халықаралық ғылыми–өндірістік холдингі» АҚ бірлесіп жүргізілді. Модифицирленген биокомпозит НЦ/АэВ матрицасына күміс бөлшектерін 60°С гидротермиялық әдіс арқылы бактериалдық қасиет көрсететін биокомпозит алынды (сурет 38).

Бұл жағдайда күміс иондарының биокомпозит матрицасына әр түрлі концентрациямен тотықсыздандырылды. Тотықсызданудан кейінгі үлгілердің түсінің өзгеруі концентрацияның өсуімен ашық қоңыр түстен қою қоңыр түске енді. Биокомпозит НЦ/АэВ матрицасында күміс иондарының тотықсыздануы арнайы тотықсыздандырғыштарсыз орын алды, себебі биокомпозит құрамында күміс иондарының тотықсыздануына ықпал ететін кейбір функционалды топтар бар. Жоғары температура жағдайында күміс иондарының биокомпозит матрицасында тотықсызданады, сонымен қатар термиялық өңдеу күміс иондарының тотықсыздану реакцияларын жылдамдатады [189, 190].

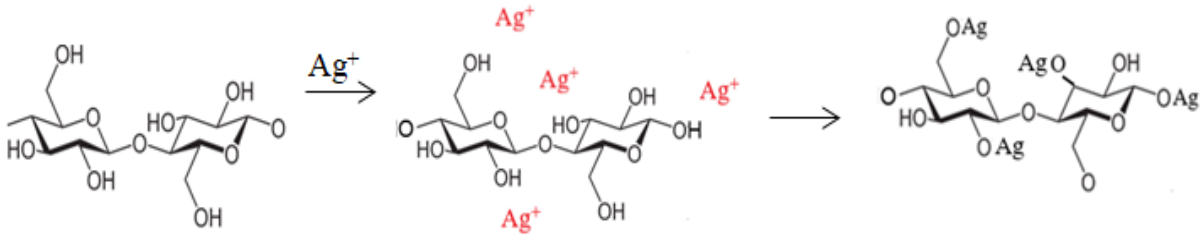



Сурет 38. НЦ /АэВ және күміс бөлшектерінің биокомпозиттерін алу схемасы

Тотықсыздандырғыштар болмаған кезде биокомпозит үлгілерін $AgNO_3$ сулы ерітіндісімен әр түрлі концентрациясымен өңдеу кезінде процесс күміс иондарының биокомпозит матрицасында диффузиялану жылдамдығымен анықталады.

Тотықсыздандыруды 60°С температурада жүргізгенде диффузия жылдамдығы төмен, тотықсыздану баяу жүреді және 120 минут ішінде реакциялық қоспаның және үлгілердің түсі айтарлықтай өзгереді. Концентрация тотықсыздану процесіне температураға сәйкес айтарлықтай әсер етеді.

Биокомпозит НЦ/АэВ матрицасына Ag+иондарымен координациялағаннан кейін пайда болған, целлюлоза макромолекуласының гидроксил топтарынан электрондардың Ag+ иондарына ауысуы нәтижесінде биокомпозит матрицасында біріншілік тотықсыздану Ag(0)n орталықтарының (n=4–10) пайда болуын көрсетеді.



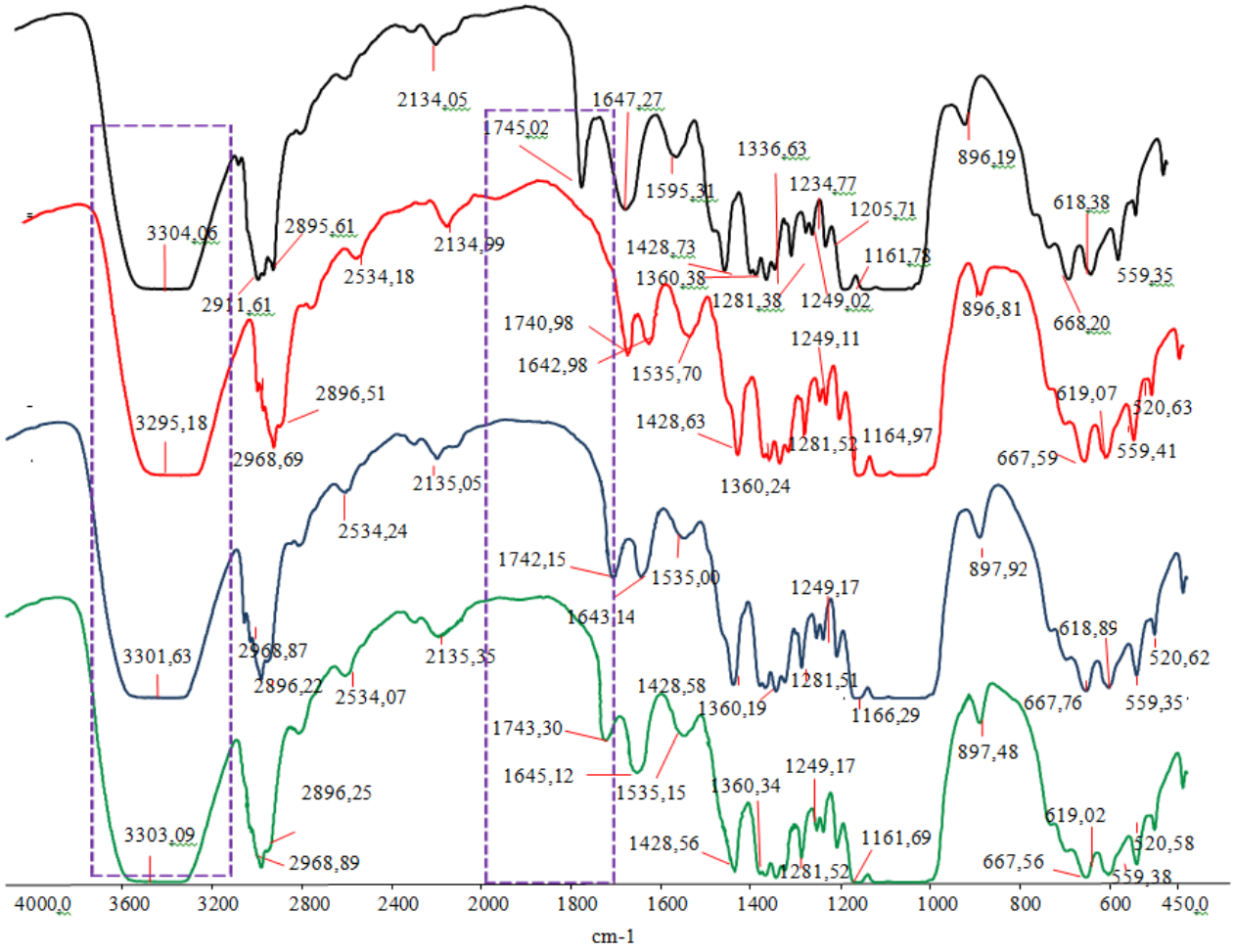

Тотықсыздандырудан кейін үлгілерді кептіру режимі де маңызды. Осылайша, тотықсыздандырудан кейін кейбір үлгілер бірден сары түстен қою сары түске ие болды, ал кептіруден кейін түс ашық–қоңыр немесе қоңырға өзгерді, яғни үлгіде әртүрлі мөлшердегі күміс бөлшектерінің қоспасы түзілді.

### 3.3.1 НЦ /АэВ/Ag композитінің физика–химиялық қасиеттері.

*Инфрақызыл спектрометриясы (ИҚ) көмегімен НЦ/АэВ/Ag композиттерін зерттеу.* ИҚ спектроскопиялық зерттеулер 4000–400 см–1 толқындар диапазонында жүргізілді [191, 192], бұл жоғары қарқынды целлюлозаның барлық сіңіру жолақтары НЦ/АэВ/Ag үлгілерінің спектрлерінде байқалатынын көрсетті (сурет 39).

Берілген ИҚ спектрі негізінде күміс нитратының ($AgNO_3$) әртүрлі концентрациясы бар биокомпозиттің физика–химиялық сипаттамаларын талдау үшін негізгі шыңдар және олардың мәндері: 3304–3295 $см^{-1}$: –ОН топтарының созылу тербелістері. Бұл аймақтағы айтарлықтай шыңдар 3304,06 $см^{-1}$–ден 3295,18 $см^{-1}$–ге дейін төмендейді, яғни күміс иондар сутегі атомын ығыстырып орнын басу реакциясы жүргеді. 2965–2895 $см^{-1}$: С–Н байланыстарының созылу тербелістері (алкандар топтары). Бұл аймақта шыңдардың болуы (мысалы, 2895,81 $см^{-1}$) целлюлозадағы көмірсутектік тізбектердің болуын растайды.

1700–1500 $см^{-1}$ (C=O және N–H деформациясы), функционалдық топтардың немесе құрылымдық өзгерістердің ықтималдылығын көрсетеді, 1745,02–1740,98 $см^{-1}$ сіңіру жолақтары төмендейді, себебі алоэ вера құрамындағы ацеманнанның сутектік байланыстарымен күміс бөлшектерінің иондары орналасады. 1650–1428 $см^{-1}$: –OH және C=C байланыстарының деформациялық тербелістерінде 1647,27 –1642,98 $см^{-1}$–ге дейін сіңіру жолақтарының шыңдары төмендеген, судың берік байланыстарын және целлюлозаға тән көмірсутектер тізбегінің өзара әрекеттесуін көрсетеді, яғни судың құрамындағы сутекпен де күміс бөлшектері байланыс түзеді деген болжам жасауға болады. 1250–1150 $см^{-1}$: C–O–C және C–OH топтарының созылу тербелістері. Бұл аймақтағы шыңдар (мысалы, 1249,11 $см^{-1}$) целлюлозаға тән күрделі эфирлердің немесе спирттік топтардың болуын көрсетеді. 900–700 $см^{-1}$: Арил топтарындағы C–H тербелістері. Бұл аймақтағы шыңдар (мысалы, 896,81 $см^{-1}$) целлюлоза тән құрылымын растайды.




•••НЦ, •••НЦ/АэВ/Ag (0,01М), ••• НЦ/АэВ/Ag (0,001М), ••• НЦ/АэВ/Ag (0,0001М)

Сурет 39. 4000–нан 800 см–ге дейінгі толқындық сандардағы НЦ/АэВ және НЦ/АэВ/Ag пленкаларының ИҚ–спектрлері

Күміс нитратының жоғары концентрациясы (0,01 моль/л) биокомпозиттің құрылымында айтарлықтай өзгерістерге әкеледі, ол ығысулар мен ең жоғары қарқындылықтың өзгеруімен көрінеді. Төмен концентрациялар (0,0001 моль/л) целлюлозаның негізгі сипаттамаларын сақтай отырып, өзара әрекеттесудің төмен дәрежесін көрсетеді. Жаңа шыңдардың пайда болуы немесе бар шыңдардың күміс иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын биокомпозит матрицасында күміс нанобөлшектерінің түзілуін көрсетті.

*Электрондық микроскопты сканерлеу (СЭМ) көмегімен НЦ/АэВ/Ag бикомпозиттерін зерттеу.*

Күміс нитратының концентрациясын салыстырмалы талдау:

Таза биокомпозит (қара түсті): НЦ/АэВ биокомпозитке тән 3304–3295 $см^{-1}$, 1700–1500 $см^{-1}$ және 1647–1428 $см^{-1}$ аймағындағы айқын шыңдар.

0,01 моль/л $AgNO_3$ (қызыл спектр) бар биокомпозит: Биокомпозиттің күміс иондарымен әрекеттесуінде 3304,06 $см^{-1}$– 3295,18 $см^{-1}$–ге, 1745,02–1740,98 $см^{-1}$–ге және 1647,27–1642,98 $см^{-1}$–ге дейін сіңіру жолақтары айтарлықтай төмендейді.

0,001 моль/л $AgNO_3$ (көк спектр) бар биокомпозит: биокомпозиттің күміс иондарымен әрекеттесуінде 3304,06 $см^{-1}$– 3295,18 $см^{-1}$–ге, 1745,02–1742,15 $см^{-1}$–ге және 1647,27–1643,14 $см^{-1}$–ге дейін сіңіру жолақтары да төмендейді.

0,0001 моль/л $AgNO_3$ (жасыл спектр) бар биокомпозит: биокомпозиттің күміс иондарымен әрекеттесуінде 3304,06 $см^{-1}$– 3303,09 $см^{-1}$–ге, 1745,02–1743,30 $см^{-1}$–ге және 1647,27–1645,12 $см^{-1}$–ге дейін сіңіру жолақтары да төмендейді. НЦ/АэВ/Ag биокомпозиті мен нөлдік валентті күміс композиттерінің үлгілерінің морфологиялық құрылымын зерттеу СЭМ көмегімен жүргізілді. Микрофотосуреттерде (40–сурет) құрамында нөлдік валентті күміс бар НЦ/АэВ/Ag композиттерінің бетінің фрагменттері көрсетілген.

Алынған нәтижелер күміс нанобөлшектерінің өлшемдері 75–тен 405 нм–ге дейінгі диапазонда екенін және нанобөлшектердің өлшемдерінің гетерогенді таралуын көрсетті. Күміс нитратының төмен концентрациялары (0,0001 моль/л) НЦ/АэВ/Ag матрицасындағы күміс бөлшектерінің мөлшері, күміс нитратының жоғары концентрациясынан (0,01 моль/л) айтарлықтай көп. Бұл күміс иондарының биокомпозит матрицасына енгізілу деңгейіне байланысты болуы мүмкін. Жоғары концентрацияда күміс иондарының саны көп болғандықтан, агломерация процесі артып, үлкен нанобөлшектердің түзілуіне әкеледі.

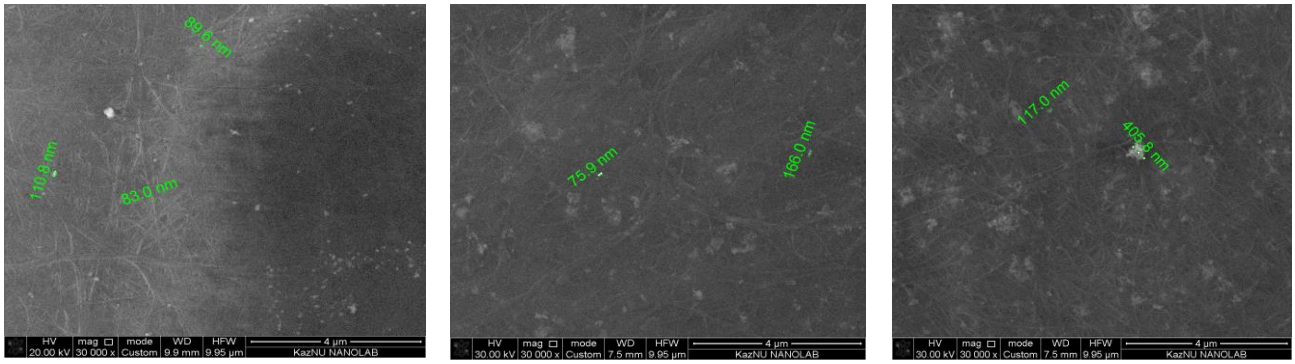
Күміс нанобөлшектерінің агломерациясы (бірігуі) олардың өлшемдерінің ұлғаюына және гетерогенді таралуына ықпал етеді. Агломерация жоғары концентрацияларда күміс нанобөлшектерінің арақашықтығының азаюынан және беткі кернеудің өзгеруінен туындауы мүмкін. Биокомпозит құрылымы мен оның беткі аймақтары күміс иондарының таралуына әсер етеді. Целлюлозаның микро– және нанопоралары күміс иондарының концентрациясына байланысты әртүрлі әсер етуі де мүмкін.

Күміс нанобөлшектерінің өлшемдері 75–тен 405 нм–ге дейін өзгеруі олардың гетерогенді таралуын көрсетеді. Бұл таралу матрицадағы күміс

иондарының концентрациясы мен агломерация процестеріне байланысты. Нанобөлшектердің сфералықтан жұлдыз тәрізді әртүрлі пішіндері күміс иондарының агломерациялануымен байланысты. Сфералық нанобөлшектер төмен концентрацияларда, ал жоғары концентрацияларда жұлдыз тәрізді немесе басқа күрделі пішіндер түзіледі.

Күміс нитратының жоғары концентрациясы кезінде күміс иондарының артық мөлшері биокомпозит матрицасында үлкен нанобөлшектердің түзілуіне ықпал етеді. Төмен концентрацияларда күміс иондары біркелкі таралады, бұл кішірек және біркелкі нанобөлшектердің түзілуіне әкеледі.

Күміс нитратының концентрациясы мен НЦ/АэВ/Ag матрицасының құрылымы күміс нанобөлшектерінің өлшемдері мен пішіндерінің гетерогенді таралуына әсер етеді [193].




НЦ/АэВ/Ag (0,0001М) НЦ/АэВ/Ag (0,001М) НЦ/АэВ/Ag (0,01М)

Сурет 40. AgNO3 әртүрлі концентрациялы орта алынған және 25℃ температурада кептірілген НЦ/АэВ/Ag биокомпозиттерінің беткі морфологиясының СЭМ суреттері

Осылайша, НЦ/АэВ/Ag матрицаларында күміс бөлшектерінің түзілу процесі көп сатылы болып табылады және келесі негізгі қадамдардан тұрады: күмістің күрделі формаларының целлюлоза матрицасына диффузиясы, күміс иондарының АҚ(0) дейін тотықсыздануы және целлюлоза матрицасында AG(0)n бөлшектерінің өсуі. НЦ/АэВ/Ag матрицаларында нульвалентті күйге дейін тотықсызданған күміс НЦ/АэВ/Ag бетінде де, қабаттар арасында да орналасады онда бөлшектердің өсуі олардың агломерациясы кезінде жүреді. Бөлшектер көлемде дисперсті түрде таралады, ал олардың өлшемдері нано диапазонында болады.

Элементтік анализ арқылы алынған мәліметтер күміс иондарының концентрациясының өзгеруіне байланысты НЦ/АэВ/Ag пленкаларындағы күмістің мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Рентген–спектрлік талдау жүйесімен жабдықталған растрлық электронды микроскопия (СЭМ) көмегімен жүргізілген зерттеулерде күмістің орташа атомдық саны өлшенді (кесте 12).

– төмен концентрация (0,0001 М): Күмістің орташа молеклалар саны 1,47 және атомдық саны 0,18, бұл күміс иондарының НЦ/АэВ/Ag пленкасында аз

мөлшерде орналасқанын көрсетеді. Төмен концентрацияда күмістің біркелкі таралуы байқалады, және нанобөлшектер негізінен сфералық пішінде болады.

− орташа концентрация (0,001 М): Күмістің орташа молеклалар саны 4,33 және атомдық саны 0,29 дейін артады, бұл концентрацияның жоғарылауымен бірге күміс нанобөлшектерінің санының артуын және олардың өлшемдерінің өсуін көрсетеді. Бұл жағдайда агломерация процесі басталады, нанобөлшектердің пішіндері әртүрлі бола бастайды.

− жоғары концентрация (0,01 М): Күмістің орташа молеклалар саны 9,67 және атомдық саны 0,71 дейін жетеді, бұл күміс иондарының көп мөлшерде жиналуын көрсетеді. Жоғары концентрацияда күміс нанобөлшектерінің үлкенірек және күрделі пішіндері, соның ішінде жұлдыз тәрізді құрылымдар пайда болады. Агломерация процесі күшейеді, бұл күміс нанобөлшектерінің өлшемдерінің және пішіндерінің әртүрлі болуына әкеледі.

Кесте 12. Күміс нанобөлшектері бар НЦ/АэВ/Ag биокомпозиттік пленкаларының элементтік құрамына синтез шарттарының әсері.

| Үлгілер | Элементтер | | | | | | Күмістің құрамы, мг/см$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Массалық үлесі, % | | | Атомдық үлесі, % | | | |
| | C | O | Ag | C | O | Ag | |
| НЦ/АэВ | 58,2±0,1 | 41,8±0,1 | — | 64,9±0,3 | 35,1±0,3 | — | |
| НЦ/АэВ/Ag (0,0001 М) | 57,7±0,1 | 39,1±0,1 | 1,47±0,1 | 64,4±0,3 | 33,1±0,3 | 0,18±0,1 | 0,05±0,1 |
| НЦ/АэВ/Ag (0,001 М) | 57,0±0,1 | 38,6±0,1 | 4,33±0,1 | 63,9±0,3 | 34,0±0,3 | 0,29±0,1 | 0,198±0,1 |
| НЦ/АэВ/Ag (0,01 М) | 56,9±0,3 | 36,01±0,3 | 9,67±0,01 | 64,7±0,3 | 33,06±0,3 | 0,71±0,01 | 0,401±0,01 |

$AgNO_3$ концентрациясының артуы НЦ/АэВ/Ag пленкасындағы күмістің орташа атомдық санының өсуіне әкеледі. Төмен концентрацияда күміс біркелкі таралып, нанобөлшектердің өлшемдері кіші және біркелкі болады. Орташа және жоғары концентрацияларда күміс нанобөлшектерінің өлшемдері мен пішіндері әртүрлі болады, агломерация процесі күшейеді. Бұл нәтижелер композиттегі күміс құрамының табиғи өсуімен және тұз концентрациясының өсуімен тікелей байланысты екенін көрсетеді.

*Рентгенофазалық талдау көмегімен* НЦ/АэВ/Ag био*композиттерін зерттеу.*

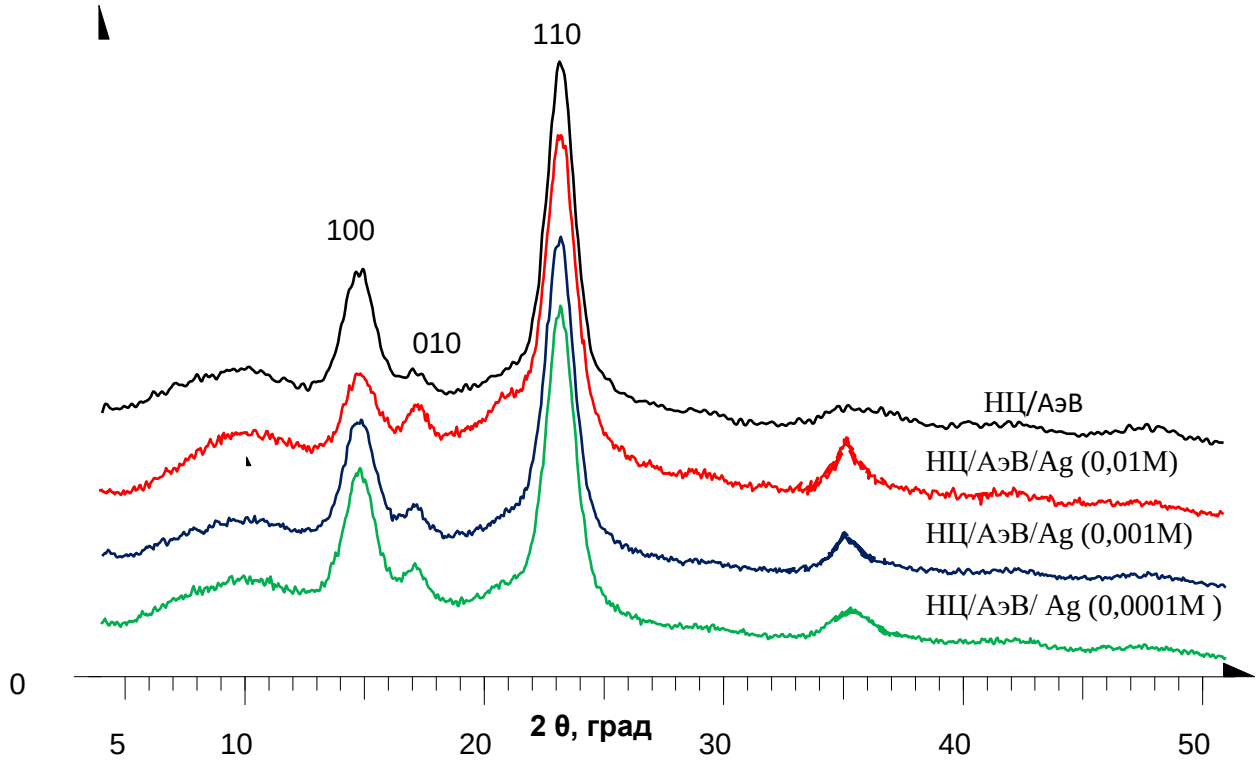
Берілген суретте рентгендік дифракция (XRD) үлгілерінің графигі көрсетілген, мұнда әртүрлі концентрациядағы күміс нитраты ($AgNO_3$) бар НЦ/АэВ/Ag биокомпозиттері зерттелген. Графиктегі пішіндер мен шыңдардың орналасуы үлгілердегі кристалдық құрылым мен күміс нанобөлшектерінің өлшемдерін көрсетеді (сурет 41).

Бастапқы НЦ/АэВ/Ag (қара спектр): Таза биокомпозит айқын дифракциялық шыңдар жоқ, бұл оның аморфты құрылымын көрсетеді.

0,0001 моль/л $AgNO_3$ (жасыл спектр): Бұл концентрацияда күміс нанобөлшектерінің дифракциялық шыңы 38 градус аймағында анық көрінеді, бұл күміс нанобөлшектерінің кішірек мөлшерін және кристалдық құрылымын көрсетеді.

0,001 моль/л $AgNO_3$ (көк спектр): Бұл концентрацияда күміс нанобөлшектерінің негізгі дифракциялық шыңы 38 градус аймағында айқын байқалады, сонымен қатар шыңның қарқындылығы артады, бұл нанобөлшектердің мөлшері мен санының артқанын көрсетеді.

0,01 моль/л $AgNO_3$ (қызыл спектр): Бұл концентрацияда күміс нанобөлшектерінің негізгі дифракциялық шыңы айқын көрінеді және оның қарқындылығы ең жоғары, бұл жоғары концентрациядағы нанобөлшектердің үлкен мөлшерін және олардың агломерациясын көрсетеді.




Сурет 41. Реакция ерітіндісіндегі AgNO3 әртүрлі концентрациясында алынған НЦ/АэВ/Ag биокомпозиттерінің рентгендік дифракциялық үлгілері.

Күміс нитратының концентрациясы артқан сайын, кристалдар өлшемі де артады. Бұл күміс иондарының НЦ/АэВ/Ag пленкасының құрылымына әсерін және олардың енгізілуін көрсетеді (кесте 12). Күміс нитратының концентрациясы артқан сайын жартылай ені де ұлғаяды, бұл кристалдардың өлшемінің ұлғаюымен байланысты.

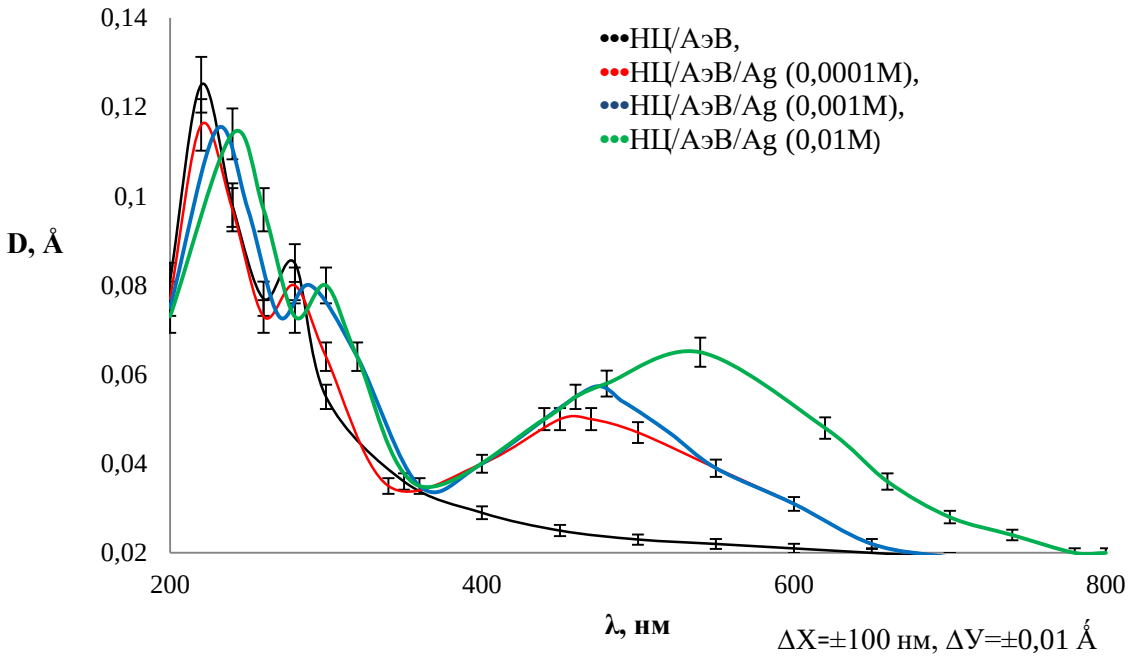
Кристалдық құрылымның параметрлері (d мәндері) күміс нитратының концентрациясына байланысты аздап өзгереді, бұл күміс иондарының НЦ/АэВ/Ag матрицасына енуін және оның кристалдық құрылымына әсерін көрсетеді. Бұл нәтижелер күміс нитратының әртүрлі концентрацияларының НЦ/АэВ/Ag кристалдық құрылымына және кристалдар өлшеміне әсерін

көрсетеді. Күміс иондарының жоғары концентрациялары (0,01 М) кристалдар өлшемінің ұлғаюына және жартылай енінің кеңеюіне әкеледі.

Кесте 12. Күміс нанобөлшектері бар НЦ/АэВ/Ag композиттік пленкаларының элементтік құрамына синтез шарттарының әсері.

| Үлгілер | d, Å | | | Жартылай ені | Кристалдар өлшемі, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 010 | 110 | | |
| НЦ/АэВ | 6,032 | 5,186 | 3,885 | 1,334 | 10,9 |
| НЦ/АэВ/Ag температура 60°С | | | | | |
| 0,0001 М | 6,103 | 5,256 | 3,904 | 1,435 | 11,4 |
| 0,001 М | 6,079 | 5,239 | 3,894 | 1,374 | 11,9 |
| 0,01 М | 6,032 | 5,186 | 3,885 | 1,354 | 12,1 |

*Ультра күлгін (УК) спектроскопиясы көмегімен* НЦ/АэВ/Ag био*композиттерін зерттеу.* Берілген УК спектроскопиясының нәтижелерін талдай отырып, НЦ/АэВ/Ag және күміс нитратының ($AgNO_3$) әртүрлі концентрацияларымен өңделген БНЦ үлгілерінің сипаттамаларын көрсетілген (сурет 42).




Сурет 42. Ультракүлгін–көрінетін жұтылу спектроскопиясын қолданып НЦ/АэВ/Ag композиттерінің оптикалық қасиеттері.

***200–300 нм аймағы*:** барлық үлгілерде бұл аймақта анық шыңдар байқалады. Бұл шыңдар НЦ/АэВ және күміс нанобөлшектерінің электрондық өтулеріне сәйкес келеді.

- НЦ/АэВ (қара сызық): Ең жоғары шың шамамен 0,12 D, бұл таза НЦ/АэВ биокомпозиттің абсорбциясын көрсетеді.
- НЦ/АэВ/Ag (0,0001 М, қызыл сызық): Шыңдар шамамен 0,12 D, бұл төмен концентрациядағы күміс нитратының енгізілуінен кейін абсорбцияның аздап өзгеруін көрсетеді.
- НЦ/АэВ/Ag (0,001 М, көк сызық): Шың шамамен 0,11 D, бұл концентрацияның жоғарылауымен абсорбцияның аздап төмендегенін көрсетеді.
- НЦ/АэВ/Ag (0,01 М, жасыл сызық): Шың шамамен 0,12 D, бұл жоғары концентрацияда күміс нитратының айтарлықтай әсерін көрсетеді.

***400–500 нм аймағы*:** Бұл аймақта абсорбция шыңдары аз байқалады.

- НЦ/АэВ (қара сызық): абсорбция шамамен 0,03 D, бұл таза целлюлозаның абсорБНЦия деңгейін көрсетеді. НЦ/АэВ/Ag (0,0001 М): Абсорбция шамамен 0,04 D, бұл күміс нитратының төмен концентрациясында абсорбцияның сәл артуын көрсетеді.
- НЦ/АэВ/Ag (0,001 М): абсорбция шамамен 0,05 D, бұл орташа концентрациядағы күміс нитратының әсерін көрсетеді.
- НЦ/АэВ/Ag (0,01 М): абсорбция шамамен 0,06 D, бұл жоғары концентрациядағы күміс нитратының әсерін көрсетеді.

***600–700 нм аймағы:*** Бұл аймақта абсорбцияның өзгерісі айқынырақ байқалады.

- НЦ/АэВ (қара сызық): абсорбция шамамен 0,03 D.
- НЦ/АэВ/Ag (0,0001 М): абсорбция шамамен 0,04 D.
- НЦ/АэВ/Ag (0,001 М): абсорбция шамамен 0,05 D.
- НЦ/АэВ/Ag (0,01 М): абсорбция шамамен 0,07 d.

Күміс нитратының концентрациясы артқан сайын, абсорбция деңгейі де артады. Бұл күміс нанобөлшектерінің мөлшері мен олардың концентрациясының артуына байланысты. Төмен концентрацияларда (0,0001 М) абсорбция деңгейі аз өзгереді, бірақ жоғары концентрацияларда (0,01 М) абсорбция айтарлықтай артады.

УФ аймағында (200–300 нм) абсорбция шыңдары барлық үлгілерде анық байқалады, бұл целлюлоза мен күміс нанобөлшектерінің өзара әрекеттесуін көрсетеді. Бастапқы 200 және 300 нм арасындағы шыңдарға, бұл НЦ /АэВ үшін пайдаланылатын бактерияларға байланысты. Жарияланған әдебиеттерге [194] сәйкес, ақуыздардың көпшілігі 200–300 нм диапазонында оптикалық тығыздықты көрсетеді.Көрінетін аймақта (400–700 нм) абсорбцияның біртіндеп артуы байқалады, бұл күміс нанобөлшектерінің үлгілерге енгізілу деңгейінің жоғарылауын көрсетеді.

Күміс нанобөлшектерінің мөлшері мен концентрациясы артқан сайын, БНЦ матрицасының абсорбция спектрінде айтарлықтай өзгерістер байқалады. Бұл күміс нанобөлшектерінің жарық сіңіру қабілетінің артуымен түсіндіріледі. Бұл УФ спектроскопиясының нәтижелері НЦ/АэВ және күміс

нанобөлшектерінің биокомпозиттерінің құрылымдық өзгерістерін және олардың жарық сәулелерән жұту қасиеттерін түсінуге мүмкіндік береді.

*НЦ/АэВ/Ag композиттерін ісіну дәрежесі.* НЦ/АэВ биокомпозиті және күміс нитратының әртүрлі концентрациялары бар НЦ/АэВ композиттерінің ісіну дәрежесін уақыт тәуелді көрсетеді (сурет 43). Графикте БНЦ және НЦ/АэВ биокомпозиттерінің ісіну дәрежесі (%) уақыт бойынша (минуттар) өзгерісі көрсетілген.

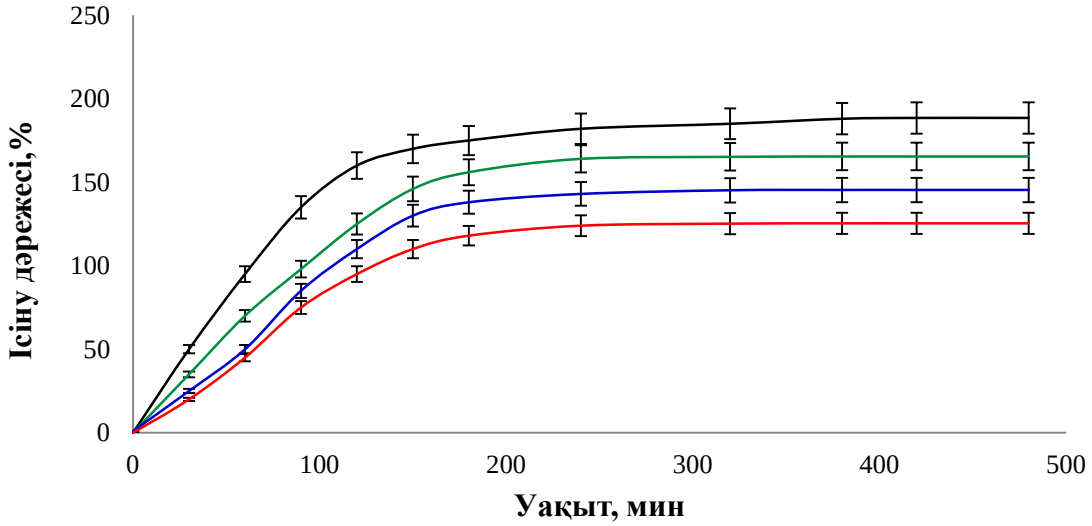
Ісіну дәрежесі ең жоғары болып табылады, шамамен 200% деңгейінде тұрақтанады. Бұл таза биокомпозиттің суды жақсы сіңіретінін көрсетеді.

НЦ/АэВ/Ag (0,0001 М, жасыл сызық): Ісіну дәрежесі шамамен 170% деңгейінде тұрақтанады. Төмен концентрациядағы күміс нитратының қосылуы целлюлозаның суды сіңіру қабілетін аздап төмендетеді.

НЦ/АэВ/Ag (0,001 М, көк сызық): Ісіну дәрежесі шамамен 150% деңгейінде тұрақтанады. Орташа концентрациядағы күміс нитратының қосылуы суды сіңіру қабілетін одан әрі төмендетеді.

НЦ/АэВ/Ag (0,01 М, қызыл сызық): Ісіну дәрежесі шамамен 130% деңгейінде тұрақтанады. Жоғары концентрациядағы күміс нитратының қосылуы целлюлозаның суды сіңіру қабілетін айтарлықтай төмендетеді.

Күміс нитратының концентрациясы артқан сайын, НЦ/АэВ/Ag ісіну дәрежесі төмендейді. Бұл күміс иондарының целлюлоза матрицасына енуі және оның суды сіңіру қабілетін шектеуімен түсіндіріледі. Таза НЦ/АэВ биокомпозит суды ең көп сіңіреді, бұл оның құрылымының суды жақсы сіңіретінін көрсетеді.




•••НЦ/АэВ •••НЦ/АэВ/Ag (0,0001М), •••НЦ/АэВ/Ag (0,001М), •••НЦ/АэВ/Ag (0,01М),

Сурет 43. НЦ/АэВ пленкасының және НЦ/АэВ /Ag композитінің ісінгіштігі %.

Күміс нитратының концентрациясы артқан сайын, НЦ/АэВ биокомпозиттің суды сіңіру қабілеті азаяды. Бұл күміс иондарының целлюлоза құрылымына еніп, оның гидрофильді қасиеттерін төмендетуімен байланысты. Төмен концентрациядағы күміс нитраты (0,0001 М) аздап әсер етеді, ал жоғары концентрация (0,01 М) биокомпозиттің ісіну дәрежесін айтарлықтай төмендетеді. Бұл нәтижелер НЦ/АэВ және күміс нанобөлшектерінің биокомпозиттерінің ісіну қасиеттерін және олардың гидрофильділігін түсінуге мүмкіндік береді. Күміс иондарының қосылуы биокомпозиттің суды сіңіру қабілетін төмендетеді, бұл олардың концентрациясына байланысты.

*НЦ/АэВ /Ag композиттерін жанасу бұрышы.*

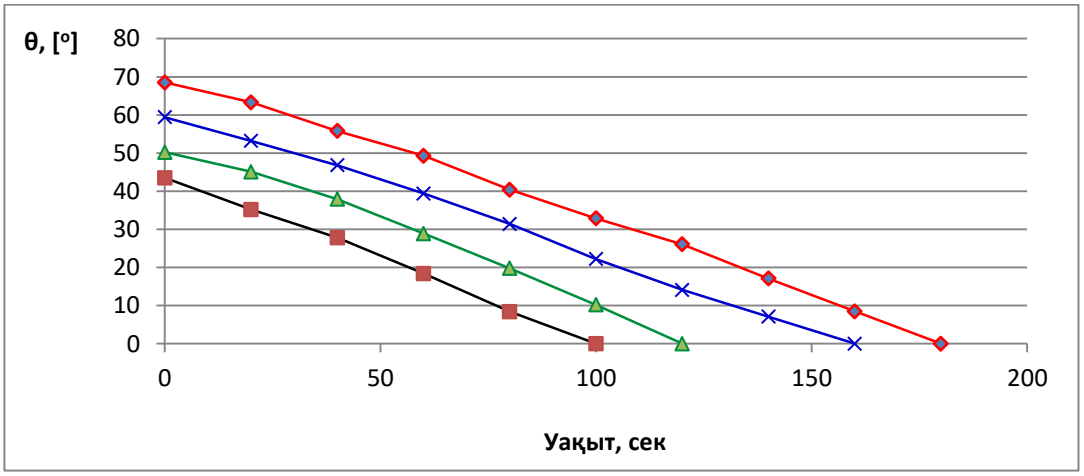
Берілген графикте НЦ/АэВ және күміс нитратының әртүрлі концентрациялары бар биокомпозиттерінің сулану бұрыштарының өзгерісі көрсетілген (сурет 45). Сулану бұрышы материалдың гидрофобтылық немесе гидрофильділік дәрежесін көрсетеді.

Таза НЦ/АэВ (қара сызық): Уақыт өте келе сулану бұрышы біртіндеп төмендейді, бірақ бастапқы деңгейі ең жоғары болып қалады. Бұл таза биокомпозиттің жоғары гидрофильділігін көрсетеді. Бастапқы сулану бұрышы шамамен 60°–тан басталады және біртіндеп төмендейді.

НЦ/АэВ /Ag (0,0001 М, қызыл сызық): Сулану бұрышы орташа деңгейде, бірақ таза БНЦ–ға қарағанда төмен. Уақыт өте келе сулану бұрышы біртіндеп төмендейді. Бастапқы сулану бұрышы шамамен 70°–тан басталады.

НЦ/АэВ/Ag (0,001 М, көк сызық): Сулану бұрышы орташа деңгейден төмен, күміс нитратының орташа концентрациясы гидрофильділікті айтарлықтай төмендетеді. Уақыт өте келе сулану бұрышы біртіндеп төмендейді. Бастапқы сулану бұрышы шамамен 80°–тан басталады.

НЦ/АэВ /Ag (0,01 М, жасыл сызық): Сулану бұрышы ең төменгі деңгейде, бұл күміс нитратының жоғары концентрациясы гидрофильділікті айтарлықтай төмендететінін көрсетеді. Уақыт өте келе сулану бұрышы біртіндеп төмендейді. Бастапқы сулану бұрышы шамамен 90°–тан басталады.




Сурет 45. НЦ/АэВ пленкасының және НЦ/АэВ /Ag биокомпозитінің сулану бұрыштары.

Гидрофильділік пен гидрофобтылық: Таза НЦ/АэВ жоғары гидрофильділікке ие, себебі оның сулану бұрышы ең төмен. Күміс нитратының концентрациясы артқан сайын, НЦ/АэВ гидрофобтылығы артады, бұл сулану бұрышының өсуімен көрінеді. 0,0001 М концентрациядағы күміс нитраты гидрофильділікті аздап төмендетеді, бірақ әлі де гидрофильді қасиет сақталады. 0,001 М концентрациядағы күміс нитраты гидрофильділікті айтарлықтай төмендетеді. 0,01 М концентрациядағы күміс нитраты гидрофильділікті өте төмен деңгейге түсіреді, материал гидрофобтық қасиеттерге ие болады.

Сулану бұрышының ұлғаюы материалдың бетінің гидрофобтық қасиеттерінің күшейгенін көрсетеді. Бұл күміс иондарының целлюлоза құрылымына еніп, оның беткі қасиеттерін өзгертуімен түсіндіріледі. Күміс нитратының жоғары концентрациялары целлюлозаның гидрофильділігін төмендетеді, нәтижесінде материалдың сулану бұрышы артады және ол гидрофобтық қасиеттерге ие болады.

НЦ/АэВ/Ag композиттерінің беттік энергиясы төмен молекулалы заттардың сорбциясына ылғалдылығын анықтады. НЦ/АэВ /Ag биокомпозиттерінің беттері (гидрофобтылығы және гидрофильділігі) құрылымның құрамдас бөлігі болып табылады, суланған кезде өзгеріп, беткі энергия мен оның құрамдас бөліктерінің өзгеруіне ықпал етеді. Беттік энергия әдетте екі компоненттен тұратын шама болып саналады – дисперсиялық және полярлық, сондықтан ылғалдандырудың шеткі бұрышы қолданылатын белгілі Оуэнс пен Вендт теңдеуі [196] бойынша бұл компоненттер және сәйкесінше жиынтық беттік энергия анықталды.

Кесте 14. НЦ/АэВ /Ag композиттерінің беттік энергиясы

| Үлгілер | Судың жанасу бұрышы θ, [°] | Дисперсті құрамдас $\sigma^{д}$, мДж/м 2 | Полярлы құрамдас $\sigma^{п}$, мДж/м 2 | Беттік энергия σ, мДж/м 2 |
|---|---|---|---|---|
| НЦ/АэВ | 43,5±3 | 29,2±0,7 | 21,9±0,7 | 51,1±0,7 |
| НЦ/АэВ/Ag температура 60°С | | | | |
| 0,0001 М | 50,2±3 | 39,1±0,7 | 21,1±0,7 | 60,2±0,7 |
| 0,001 М | 59,4±3 | 44,3±0,7 | 21,5±0,7 | 65,8±0,7 |
| 0,01 М | 68,5±3 | 46,5±0,7 | 21,8±0,7 | 68,3±0,7 |

### 3.3.2 НЦ/АэВ/Ag композиттерінің микробқа қарсы белсенділігін анықтау

10~100нм күміс нанобөлшектері қоздырғышқа еніп, бактериялық фермент протеиніндегі –SH байланыстарымен оңай интеграцияланатын бірегей өлшем мен беттік әсерге ие. Бактериялардағы ферменттер күмістің қосылуына

байланысты белсенділігін жоғалтуы мүмкін, бұл бактериялардың өлуіне, тіндердің қалпына келуіне және жараның тез жазылуына әкеледі [197]. Бұл зерттеуде күміс нанобөлшектері бар НЦ/АэВ биокомпозиттерінің үлгілерінің микробқа қарсы белсенділігін сыналатын микробтық дақылдарға қатысты бағалау үшін үш анықтамалық штамм алынды (екі грам теріс: *Escherichia coli, Candida albicans* және бір грам–оң *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis*) (14–кесте). Антимикробтық қасиеттер диаметрі тежелу аймағы әдісімен анықталды; тежеу аймағы неғұрлым үлкен болса, микробқа қарсы қасиет соғұрлым күшті болады. Ингибирлеу тиімділігі тежелу аймағының өлшеміне байланысты; пленка айналасындағы таза аймақ неғұрлым үлкен болса, тежеу тиімділігі соғұрлым жоғары болады. Ингибирлеудің бақылау аймағы ретіндегі бастапқы НЦ/АэВ салыстырғанда, үш микроорганизмде микробқа қарсы белсенділік байқалмады, бұл НЦ/АэВ микробқа қарсы қасиеттерге ие емес екенін көрсетеді. Жоғары температурада және $AgNO_3$ ерітіндісінің концентрациясында алынған композиттер және НЦ/АэВ биокомпозит пленкаларына енгізілген күміс деңгейі бактерияларға анағұрлым айқын ингибиторлық әсер көрсететіні анықталды. Бұл нәтижелер күміс нанобөлшектері бар НЦ/АэВ пленкаларының *Bacillus subtilis Candida albicans* және *S. aureus* екеуіне қарсы жақсы микробқа қарсы белсенділігі бар екенін көрсетті, ал *Escherichia coli* антибактериалдық белсенділік көрсетілген жоқ. Ag нанобөлшектерінің белсенділігі олардың композиттегі мөлшері мен мөлшеріне байланысты екені белгілі және Ag нанобөлшектерінің ең аз ингибиторлық концентрациясы 0,05–тен 0,1 мг/мл аралығында болады деп есептелінеді [197].

Кесте 15. Күміс нанобөлшектері бар НЦ/АэВ биокомпозиттік пленкалары арқылы микробтарыдың өсуін тежеу аймақтарының диаметрі.

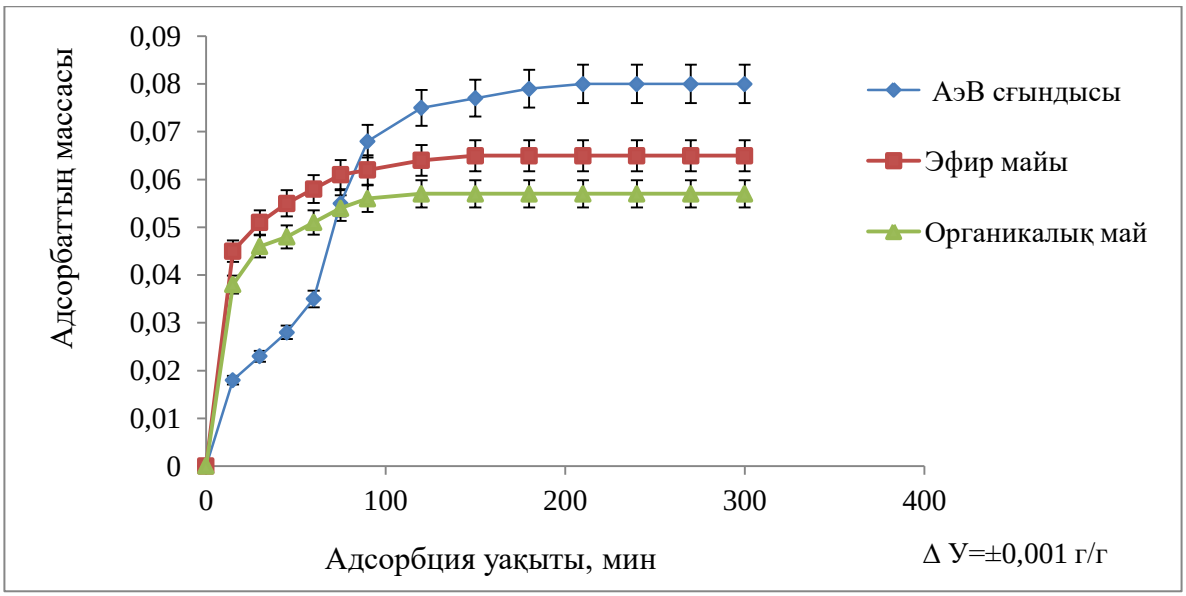
| № | Үлгілер | *S. aureus* | *Bacillus subtilis* | *Escherichia coli* | *Candida albicans* |
|---|---|---|---|---|---|
| НЦ/АэВ/Ag температура 60°С | | | | | |
| 7 | НЦ | – | – | – | – |
| 8 | НЦ/АэВ (0,0001М) | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,1 | – | 10 ± 0,2 |
| 9 | НЦ/АэВ (0,001М) | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,2 | – | 11 ± 0,1 |
| 10 | НЦ/АэВ (0,001М) | 12 ± 0,1 | 13 ± 0,1 | – | 11 ± 0,1– |
| 11 | НЦ/АэВ | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,1 | – | 10 ± 0,2 |
| Гентамицин | | 24±0,1 | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,2 | – |
| Нистатин | | | 12 ± 0,1 | 13 ± 0,1 | – |

### 3.4 НЦ/АэВ/Ag пленкаларының адсорбциялық және десорбциялық қасиеттері

Сұйық және қатты фазаның қатынастары 1÷25 болды. Диаметрі 5 мм және қалыңдығы 7 мкм болатын диск тәрізді НЦ/АэВ/Ag үлгілері 70% салыстырмалы ылғалдылықта және 20–25℃ температурада 3 сағат бойы кондиционерленді, 0,0001 г дәлдікпен өлшенді және 25℃ температурада 5 сағат бойы адсорбатқа орналастырылды (кесте . Ұсталу уақыты аяқталғаннан кейін НЦ/АэВ/Ag биокомпозитің гель пленкалары алынып, Петри табақшаларына 30 минутқа қойылды, содан кейін бөлме 25℃ температурада тұрақты массаға дейін ұсталды. Адсорбаттың мөлшері адсорбцияға дейінгі сіңдірілген НЦ/АэВ/Ag және тасымалдаушы массаларының айырмашылығы ретінде есептелді. Үлгінің адсорбцияға дейінгі массасы 0,01 г, кейін 0,0578 г. НЦ/АэВ/Ag адсорбция жылдамдығын анықтау үшін 3–суретте көрсетілген кинетикалық зерттеу жүргізілді. Процесс 3 сағат ішінде толықтай дерлік аяқталады, ал НЦ/АэВ/Ag адсорбция мәнінің өзгеру сипаты бетіндегі көпқабатты адсорбциясын көрсетеді. Адсорбат молекулаларының НЦ/АэВ/Ag бетімен байланысу беріктігін анықтау үшін pH 2–8 аралығындағы буферлік ерітінділердің әсерінен осы заттардың десорбциясы зерттелді. Үлгілер pH 2 болатын буферлік ерітінділерге орналастырылды; 3.5; 6; 7.2; 8 қатты және сұйық фазалардың қатынасы 40℃ температурада 1:50 тең. pH 2 және 3,5 ерітінділер глицин буферімен, pH 7,2 және 8 ерітінділермен фосфатты буфермен, ал pH 6 ерітінді ретінде дистилденген су пайдаланылды. Айта кету керек, буферлік ерітіндінің компоненттерінің адсорбатпен әрекеттесуі үлкен гидромодульге және химиялық реакциялар үшін төмен температураға байланысты болмайды. Алынған үлгілер буферлік ерітіндісі бар ыдысқа орналастырылды, экспозицияның соңында олар алынып тасталды және кеуекті пластинаға 30 минутқа қойылды, содан кейін олар тұрақты салмаққа дейін 23℃ пеште кептірілді (сурет 46,47,48. 49).

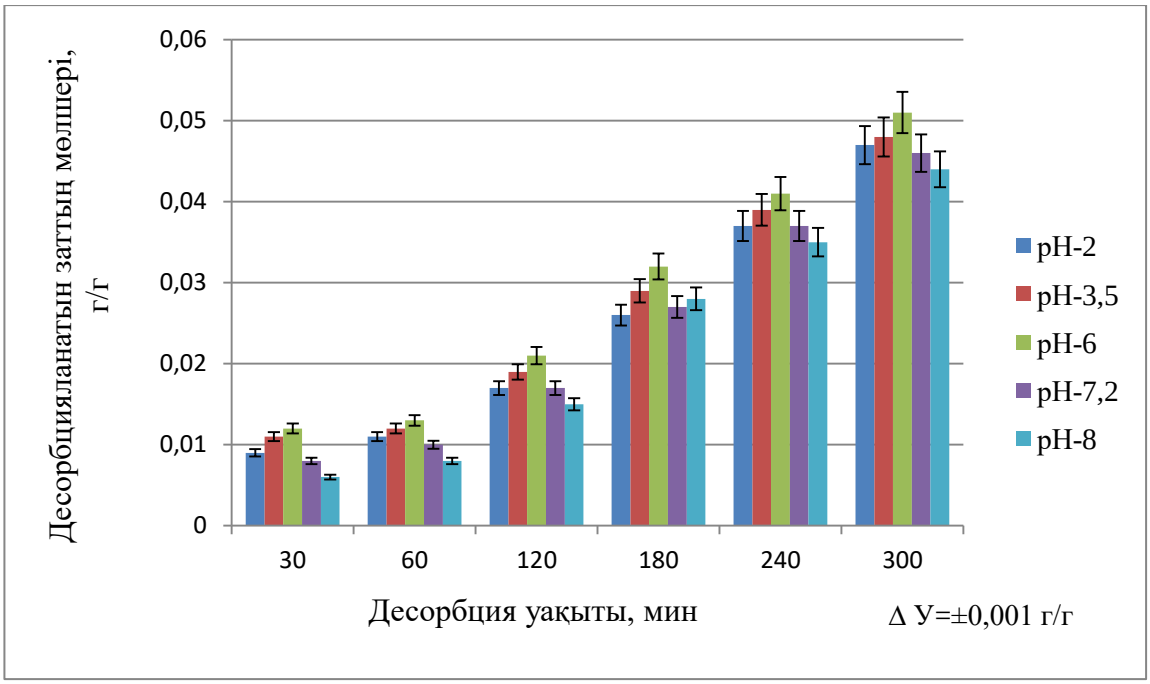
Кесте 16. НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пленкаларының адсорбциялық сыйымдылық

| Адсорбат | Адсорбциялану уақыты, мин | Үлгінің адсорцияға дейінгі массасы, г | Үлгінің адсорцияға кейінгі массасы, г | Адсорбция г/г |
|---|---|---|---|---|
| АэВ сығындысы | 5 | 0,1000 | 1,0800 | 0,0800 |
| Аяни эфир майы | 5 | 0,1000 | 1,0650 | 0,0650 |
| Органикалық май | 5 | 0,1000 | 1,0570 | 0,0570 |

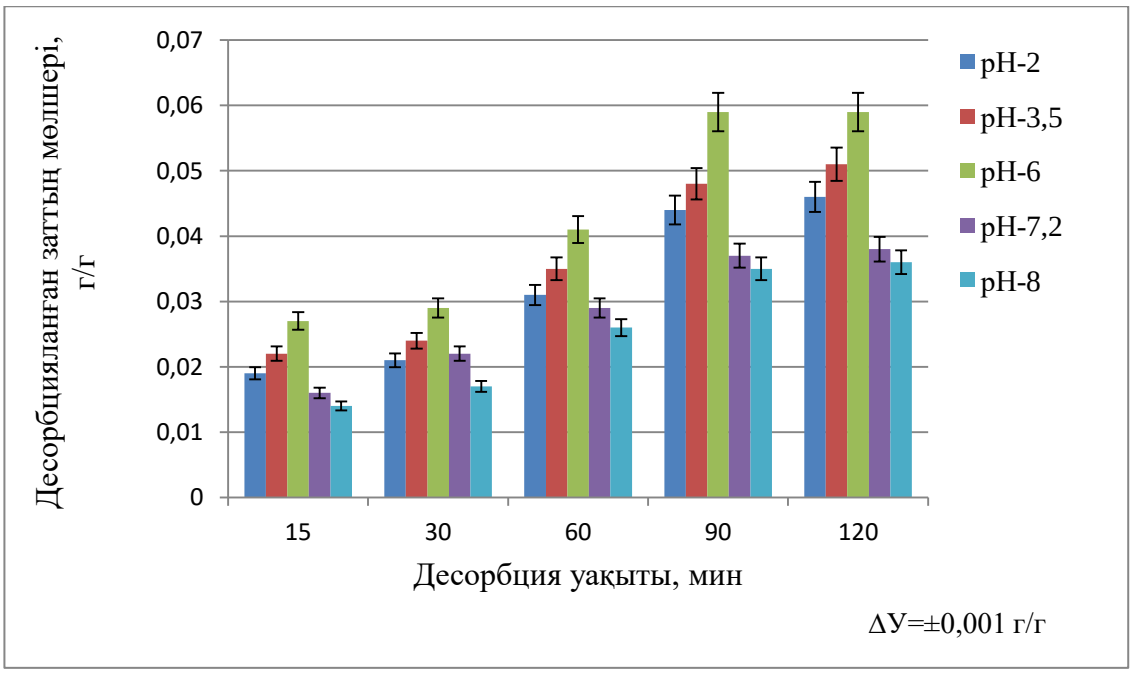



Сурет 46. НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пленкасының адсорбия кинетикасы

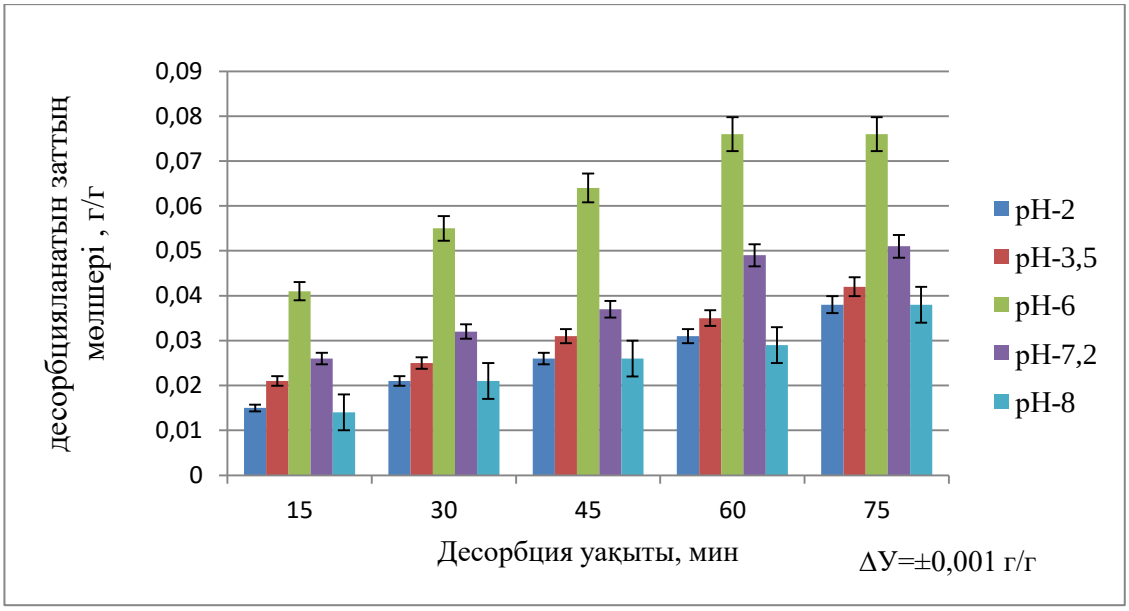
Десорбциялық заттың мөлшері десорбциядан кейінгі сіңдірілген НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пен үлгінің массалық айырмашылығы және параллель өлшеулердің орташа арифметикалық мәні ретінде 10 рет есептелді.




Сурет 47. НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пленкасынан майлы компоненттің десорбциялану кинетикасы.




Сурет 48. НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пленкасынан аяни эфир майларының десорбциялану кинетикасы




Сурет 49. НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пленкасынан алоэ вера сығындысының десорбциялану кинетикасы

НЦ/АэВ/Ag биокомпозит пленкасынан десорбциялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері pH 6 ерітіндіде адсорбаттың тезірек десорбцияланатынын көрсетті. Пленкадан органикалық майының буферлік ерітіндіде десорбциялау процесі 5 сағаттан кейін аяқталады, бұл ұзақ әсер ету, атап айтқанда, күйікке қарсы қолдану үшін оңтайлы десорбция жылдамдығын көрсетеді.

Эфир майы аянии буферлік ерітіндіден бөліну процесі 2 сағаттан кейін толығымен дерлік аяқталады, бұл ұзақ әсер етуді қолдану үшін оңтайлы

десорбция жылдамдығын көрсетеді, атап айтқанда тері қатерлі ісігін емдеуге қолдану үшін оңтайлы десорбция жылдамдығын көрсетеді.

Алоэ вера сығындысын практикалық буферге десорбциялау процесі 1 сағаттан кейін аяқталады. Дәстүрлі түрде алоэ вера сығындылары бактерияға қарсы агент ретінде пайдаланылады, сондықтан бұл десорбция жылдамдығы тері қабаттарынан токсиндерді шығару үшін оңтайлы деп санауға болады.

Бұл нәтижелер НЦ/АэВ/Ag биокомпозитінің әртүрлі медициналық және косметикалық қосымшаларда қолдану мүмкіндіктерін көрсетеді. Әрбір адсорбаттың физико–химиялық қасиеттеріне байланысты олардың адсорбция және десорбция жылдамдықтары өзгереді, бұл әртүрлі терапиялық мақсаттар үшін де тиімділікті арттырады.

# ҚОРЫТЫНДЫ

1. Глюкоза концентрациясы 20 г/л және күріш кебегі 5 г/л 30 °С температурада, 7–9 тәулікте наноталшық диаметрінің орташа мәні – 95,5 нм болатын бактериалды наноцеллюлоза синтезделді. Рентген спектроскопиясының нәтижесінде кристалдану дәрежесі 87% құрайды, ал α–целлюлоза мөлшері–93,9%, яғни наноцеллюлоза құрылымында триклинді Iα екендігі дәлелденді. ИҚ спектроскопия зерттеу әдісі көмегімен алынған наноцеллоза құрамында аминоқышқыл топтарының сіңіру жолақтары анықталды, Аминқышқыл топтарының болуы материалдың биологиялық белсенділігін және басқа биомолекулалармен әрекеттесу мүмкіндігін арттырады.

2. Құрамында 30% алоэ вера сығындысы бар наноцеллюлоза негізінде температурасы 30°С, синтез уақыты 7–9 тәулікте модифицирленген биокомпозит алынды. СЭМ нәтижесінде алынған модифицирленген биокомпозит құрылымындағы талшықтардың диаметрлері 20–145 нм аралығында болады. ИҚ–спектроскопияның нәтижесінде модифицирленген биокомпозит құрамында 1750–1500 $см^{-1}$ ацетил топтарының сіңіру жолақтары бар екендігі байқалды, яғни алоэ вера құрамындағы ацеманнанның болуын дәлелдейді. Ол өз кезегінде биокомпозиттің эластикалқ және беріктік қасиетін арттыра отырып, табиғи пластификатор ретінде әрекет ете алады. Ацеманнанның болуы материалдың тірі тінмен әрекеттесуін жақсарта алады, бұл биомедициналық қолдану үшін маңызды.

3. Биокомпозит матрицасына концентрациясы 0,01 М, 0,001 М, 0,0001 М, күміс иондары, 60°С температурада гидротермиялық әдіспен тікелей тотықсыздандыру арқылы енгізілді. Диаметрі ~80– нм күміс нанобөлшектерін алу үшін күміс иондары ертінідісінің тиімді концентрациясы 0,0001 М. ИҚ–спектроскопияның нәтижесінде сіңіру жолақтары шыңдарының қарқындылығы 3304,06 $см^{-1}$– 3295,18 $см^{-1}$–ге, 1745,02–1740,98 $см^{-1}$–ге және 1647,27–1642,98 $см^{-1}$–ге дейін сіңіру жолақтары айтарлықтай төмендейді, яғни күміс иондар сутегі атомын ығыстырып орнын басу реакциясы жүреді. Диско–диффузиялық әдісті қолдану арқылы *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis, Escherichia coli* және *Candida albicans* патогендік микроорганизміне қатысты бактериялар санының азаюымен *Bacillus subtilis* тест–штамдарының өсуінің тежелу аймағының диаметрі – 12±1 мм–ге тең.

4. Бактериялық наноцеллюлозаның негізінде алынған антибактериялдық қасиеті бар модифицирленген биокомпозиттің органикалық майларға қатысты сорбциялау уақыты 120 мин, десорбциялау уақыты алоэ вера сығындысы 75 минут, эфир майы 90 мин, органикалық май 300 мин буфер ерітіндісінің pH 6 болып табылады. Олар адсорбция және десорбция процестеріне негізделе отырып, зақымдалған тіндерді қалпына келтіруде, тері регенерациясында және дәрілік заттарды жеткізуде тиімді құрал ретінде ұсынуға болады.

## ҚОЛДАНЫЛДҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ


1. Y. Habibi, L.A., Lucia, and O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self–assembly, and applications. Chem. Rev.,– 2010.– Vol. 110. – P. 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w.
2. R. J. Moon , A. Martini , J. Nairn , J. Simonsen , and J. Youngblood , Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites . Chemical Society Reviews. – 2011 –Vol. 40. – P. 3941–3994.
3. Rajwade, J. M.; Paknikar, K. M.; Kumbhar, J. V. Applications of Bacterial Cellulose and Its Composites in Biomedicine. Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2015, – Vol. 99, – P. 2491–2511. DOI: 10. 1007/s00253–015–6426–3.
4. Fontana J.D., Fontana J.D., Koop H.S., Tiboni M. New insights on bacterial cellulose // Food Biosynthesis. – 2017. – Vol. 7. – P. 213–249.
5. Zhu, H.; Luo,W.; Ciesielski, P.N.; Fang, Z.; Zhu, J.Y.; Henriksson, G.; Himmel, M.E.; Hu, L.Wood–derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. Chem. Rev. – 2016, – Vol. 116, – P. 9305–9374.
6. Nainggnon H., Beil J. Mechanical and thermal properties of bacterial–cellulose– fibre–reinforced Mater Bibionanocomposite // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 4. – P. 325–329.
7. Revin V.V., Liyas'kina E.V., Sapunova N.B., Bogatyreva A.O. Isolation and characterization of the strains producing bacterial cellulose // Microbiology. – 2020. – Vol. 89. – P. 86–95.
8. Zhao H., Kwak J.H., Zhang Z.C., Brown H.M., Arey B.W., Holladay J.E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. Carbohydrate Polymers. – 2007. – Vol.68. – P.235–241.
9. Azredo H.M.C., Barud H., Farinas C.S., Vasconcellos V.M. Bacterial Cellulose as a Raw Material for Food and Food Packaging Applications // Frontiers in Sustainable Food Systems. – 2019. – Vol. 3. – P. 45–57.
10. Kim S.Y., Kim J.N., Wee Y.J. Production of bacterial cellulose by Gluconacetobacter sp. RKY5 isolated from persimmon vinegar // Applied biochemistry and biotechnology. – 2006. – Vol. 121. – P. 705–715.
11. Blanco Parte F.G., Santoso S.P., Chou C.C., Verma V., Wang H.T., Ismadji S., Cheng K.C. Current progress on the production, modification, and applications of bacterial cellulose // Critical Reviews in Biotechnology. – 2020. – Vol. 40(3), – P. 397–414. doi: 10.1080/07388551.2020.1713721.
12. Б.У.Рахимова, К.К.Кудайбергенов, З.А.Мансуров, С.Х.Акназаров, И.С.Савицкая, М.И.Тулепов,Г.Т.Смагулова. Бактериальные нанокомпозиты на основе целлюлозы: получение, структура, свойств и применения. Промышленность Казахстана. 2019– № 2. (103)– С. 106–109
13. Thompson D.N., Hamilton M.A. Production of bacterial cellulose from alternate feedstocks // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2001. – Vol. 93, № 5. – P. 13–18.
14. Б.У.Рахимова, К.К.Кудайбергенов, З.А.Мансуров, С.Х.Акназаров, И.С.Савицкая, М.И.Тулепов,Г.Т.Смагулова. Бактериальные нанокомпозиты на

основе целлюлозы: получение, структура, свойств и применения. Промышленность Казахстана. 2019– № 2. (103)– С. 106–109

15. Habibi, Y.; Lucia, L.A.; Rojas, O.J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self–assembly, and applications.Chem. Rev. – 2010, – Vol. 110, – P. 3479–3500.

16. Bras, J.; Viet, D.; Bruzzese, C.; Dufresne, A. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. Carbohydr. Polym. – 2011, – Vol. 84, – P. 211–215.

17. Алешина Л.А., Глазкова С.В. Современные представления о строении целлюлоз // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5–36.

18. Баклагина Ю.Г., Лукашева Н.В., Хрипунов А.К. Взаимодействие между наноразмерными кристаллическими компонентами композита на основе целлюлозы Acetobacter xylinum и фосфатов кальция // Химия высокомолекулярных соединений. – 2010. – № 4. – С. 15–27.

19. Ford, Z. Determining the Crystal Structure of Cellulose III by Modeling / Z. Ford // University of New Orleans Theses and Dissertations. – 2005. – Vol. 340(5): – P. 827–33. doi: 10.1016/j.carres.2005.01.028.

20. Duchemin B., Newman R., Staiger M. Structure–property relationship of all–cellulose composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009;69:1225–1230. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.02.027.

21. Torgbo S., Sukyai P. Bacterial cellulose–based scaffold materials for bone tissue engineering // Applied materials today. – 2018. – Vol. 11. – P. 34–49.

22. Blanco Parte F.G., Santoso S.P., Chou C.C., Verma V., Wang H.T., Ismadji S., Cheng K.C. Current progress on the production, modification, and applications of bacterial cellulose // Critical Reviews in Biotechnology. – 2020. – Vol. 20. –P. 1–18.

23. Коваленко В.И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи / В.И. Коваленко // Успехи химии. – 2010. – № 79 (3). – С. 261 – 272.

24. Mazeau, K. Structural micro–heterogeneities of crystalline Iα cellulose / K. Mazeau // Cellulose. – 2005. – V. 12. – P. 339 – 349.

25. Мелех Н.В., Алешина Л.А Применение метода Ритвельда к уточнению структуры порошковой мерсеризованной целлюлозы // Естественные и технические науки. – 2011. – №3. – с. 37– 43.

26. Алешина Л.А. Рентгенография целлюлоз// «Структура и физико–химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе». – 2016. – № 1. – С. 14–18. http://cell.scilink.ru

27. Гладышева Е.К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы // Фундаментальные исследования. – 2015. – №7 (часть 2) – с. 240 – 244

28. Campano C., Balea A., Blanco A., Negro C. Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose: a review // Cellulose. – 2015. – Vol. 23. – I. 1. – P. 57–91.

29. Мелех Н. В. Природные и технические целлюлозы / Изд–во LAP Lambert Academic Publishing. – 2014. – 104 с.

30. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Сакович Г.В. //Химия в интересах устойчивого развития. 2010.Т. 18. С. 587.

31. Festucci–Buselli R.A., Otoni W.C., Joshi C.P. // Braz. J. Plant Physiol. 2007. Vol. 19. P. 1.

32. Gromovykh T.I., Feldman N.B., Tikhonova O.A., Lutsenko S.V. // Int. J. Nanotechnol. 2018. Vol. 15. P. 288.

33. Embuscado M.E., Bemiller J.N., Marks J.S. // Food Hydrocoll. 1996. V. 10. P. 75.

34. Nishi Y., Uryu M., Yamanaka S. et al. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 2997.

35. Gea S., Reynolds C.T., Roohpour N. et al. // Bioresour. Technol. 2011. Vol. 102. P. 9105.

36. Kondo T. Hydrogen bonds in regioselectively substituted cellulose derivatives //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1994. – Vol. 32. – P. 1229–1236.

37. Huang L., Yang Z., He Y., Chai L., Yang W., Deng H., Crittenden J. Adsorption mechanism for removing different species of fluoride by designing of core–shell boehmite // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – Vol. 394. – P. 1–10.

38. Fontana J.D., Fontana J.D., Koop H.S., Tiboni M. New insights on bacterial cellulose // Food Biosynthesis. – 2017. – Vol. 7. – P. 213–249.

39. Machado R.T.A., Gutierrez J., Tercjak A. Komagataeibacter rhaeticus as an alternative bacteria for cellulose production // Carbohydrate Polymers. – 2016. – Vol. 152. – P. 841–849.

40. Cannon R.E., Anderson S.M. // Crit. Rev. Microbiol. 1991. V. 17. P. 435.

41. Vandamme E. J., De Baets S., Vanbaelen A. et al. // Polym. Degrad. Stab. 1998. Vol. 59. P. 93.

42. Watanabe K., Tabuchi M., Morinaga Y., Yoshinaga F. //Cellulose. 1998. Vol. 5. P. 187.

43. Хань Ф.М. Биотехнология бактериальной целлю–лозы с использованием штамма–продуцента Gluconacetobacter hansenii GH–1. 2008. Автореферат дис. … канд. биол. наук. М.: МГУ, 2013.

44. Chawla P.R., Bajaj I.B., Survase S.A. et al. // Food Technol. Biotechnol. 2009. V. 47. P. 107.

45. Zogaj X., Nimtz M., Rohde M. et al. // Mol. Microbiol. 2001. V. 39. P. 1452.

46. Ryngajłło M., Kubiak K., Jędrzejczak–Krzepkowska M., Jacek P., Bielecki S. Comparative genomics of the Komagataeibacter strains – Efficient bionanocellulose producers // Microbiologyopen – 2018. – Vol. 46. – P. 1–12.

47. Singh O., Panesar P.S., Chopra H.K. Isolation and characterization of cellulose producing bacterial isolate from rotten grapes // Bioscience Biotechnology Research Asia. – 2017. – Vol. 14. – I. 1. – P. 373–380.

48. Krystynowicz A., Koziołkiewicz M., Wiktorowska–Jezierska A. Molecular basis of cellulose biosynthesis disappearance in submerged culture of

Acetobacter xylinum // Institute of Technical Biochemistry – 2005. – Vol. 52(3). – P.691–698.

49. Revin V.V., Dolganov A.V., Liyaskina E.V., Nazarova N.B., Balandina A.V., Devyataeva A.A.; Revin V.D. Characterizing bacterial cellulose produced by Komagataeibacter sucrofermentans H–110 on molasses medium and obtaining a biocomposite based on it for the adsorption of fluoride // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 1–16.

50. F. P. Gomes , N. H. C. S. Silva, E. Trovatti, L. S. Serafi m, M. F. Duarte, A. J. D. Silvestre, C. P.Neto, and C. S. R. Freire, Biomass Bioenergy – 2013– Vol. 55, – P. 205 .

51. C. S. R. Freire, S. C. M. Fernandes, A. J. D. Silvestre, and C. P. Neto, Novel cellulose–based composites based on nanofibrillated plant and bacterial cellulose: recent advances at the University of Aveiro – a review. Holzforschung – 2013. – Vol. 67(6). – P. 603–612 DOI 10.1515/hf–2012–0127

52. Z. Shi, Y. Zhang, G. O. Phillips, and G. Yang, Food Hydrocoll. –2014– Vol. 35, – P. 539.

53. G. Serafi ca, R. Mormino, and H. Bungay, Appl. Microbiol. Biotechnol. –2002. Vol. 58, – P. 756.

54. M. Hornung, M. Ludwig, and HH. –P. Schmauder, Eng. Life Sci. –2007. – Vol. 7, – P. 35.

55. K. –C. Cheng, J. M. Catchmark , and A. Demirci , J. Biol. Eng. –2009. – Vol. 3, – P. 1 .

56. Y. Hu, and J. M. Catchmark , Biomacromolecules –2010– Vol. 11. – P.1727.

57. Chawla, P.R., Bajaj I.B., Survase S.A., Singhal R.S. Microbial cellulose: fermentative production and applications // Food Technology and Biotechnology. – 2009. – № 47 (2). – P. 107–124

58. Aydogdu M.O., Altun E., Crabbe–Mann M., Brako F. Cellular interactions with bacterial cellulose: Polycaprolactone nanofibrous scaffolds produced by a portable electrohydrodynamic gun for point–of–need wound dressing // Wiley. – 2018. – Vol. 121. – P. 1–9.

59. Brown E.E., Hu D., Abu Lail N., Zhang X. Potential of nanocrystalline cellulose–fibrin nanocomposites for artificial vascular graft applications // Biomacromolecules. – 2013. – Vol. 14. – P. 1063–1071.

60. Brown E. Bacterial cellulose/thermoplastic polimer nanocompositeies // Washington state university. – 2007. Vol. 14. – P. 109.

61. Bae S., Sugano Y., Shoda M. Improvement of bacterial cellulose production by addition of agar in a jar fermentor // Journal of Bioscience and bioengineering. – 2003. – Vol. 97, № 1. – P. 33–38.(a)

62. Retegi A., Gabilondo N. Bacterial cellulose films with controlled microstructure–mechanical property relationships // Cellulose. – 2010. – № 17. – P. 661–669.

63. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 94. – P. 154–169.

64. Castro C., Zuluaga R., Álvarez C., Putaux J.L. Bacterial cellulose produced by a new acid–resistant strain of Gluconacetobacter genus // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 89. – I. 4. – P. 1033–1037.

65. Ishihara M., Matsunaga M., Hayashi N., Tisler V. Utilization of D–xylose as carbon source for production of bacterial cellulose // Enzyme and Microbial Technology. – 2002. – Vol. 31 (7). – P. 986–991.

66. Son H.J., Kim H.G., Kim K.K., Kim H.S., Kim Y.G., Lee S.J. Increased production of bacterial cellulose by Acetobacter sp. V6 in synthetic media under shaking culture conditions // Bioresource technology. – 2003. – Vol. 86 (3). – P. 215–219.

67. Keshk S., Sameshima K. Evaluation of different carbon sources for bacterial cellulose production // African Journal of Biotechnology. – 2005. – Vol. 4 (6). – P. 478–482.

68. Mikkelsen D., Flanagan B.M., Dykes G.A.,.Gidley M.J. Influence of different carbon sources on bacterial cellulose production by Gluconacetobacter xylinus strain ATCC 53524 // Journal of Applied Microbiology. – 2009. – Vol. – P. 576–583.

69. Jung H.–I., Jeong J.–H., Lee, O.M., Park G.–T., Kim K.–K., Park H.–C.; Lee S.–M., Kim Y.–G., Son H.–J. Influence of glycerol on production and structuralphysical properties of cellulose from Acetobacter sp. V6 cultured in shake flasks // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101 (10). – P. 3602–3608.

70. Ruka D.R., Simon G.P., Dean K.M. Altering the growth conditions of Gluconacetobacter xylinus to maximize the yield of bacterial cellulose // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 89 (2). – P. 613– 622.

71. Coban E. P., Biyik H. Effect of various carbon and nitrogen sources on cellulose synthesis by Acetobacter lovaniensis HBB5 // African Journal of Biotechnology. – 2011. – Vol. 10 (27). – P. 5346–5354

72. Masaoka S., Ohe T., Sakota N. Production of cellulose from glucose by Acetobacter xylinum // Journal of Fermentation and Bioengineering. – 1993. – № 75 (1). – P. 18–22

73. Jung J.Y., Park J.K., Chang H.N. Bacterial cellulose production by Gluconacetobacter hansenii in an agitated culture without living non–cellulose producing cells // Enzyme and Microbial Technology. – 2005. – Vol. 37 (3). – P. 347–354.

74. Santos, S. M., Carbajo, J. M., and Villar, J. C. "The effect of carbon and nitrogen sources on bacterial cellulose production and properties from Gluconacetobacter sucrofermentans CECT 7291 focused on its use in degraded paper restoration," BioResources – 2013.– Vol. 8(3), – P. 3630–3645. DOI: 10.15376/biores.8.3.3630–3645

75. Cragg, G. M., and Newman, D. J. "Nature as source of medicines; novel drugs from nature; screening for antitumor activity," in: Comprehensive Natural

Products II, H.–W. Liu, L. Mander (eds.), Elsevier, Oxford, – 2010. Vol. 79, – P. 135–175

76. Sutanto, S., Go, A. W., Chen, K. H., Nguyen, P. L. T., Ismadji, S., and Ju, Y. H.. "Release of sugar by acid hydrolysis from rice bran for single cell oil production and subsequent in–situ transesterification for biodiesel preparation" Fuel Processing Technology – 2017. Vol. 167, – P. 281–291. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.014

77. Patil, S. S., Kar, A., and Mohapatra, D. (). "Stabilization of rice bran using microwave: Process optimization and storage studies," Food and Bioproducts Processing –2016. Vol. 99, – P. 204–211. DOI: 10.1016/j.fbp.2016.05.002

78. Rosentrater, K. A., and Evers, A. D. "Feed and industrial uses for cereals," in: Kent's Technology of Cereals, Fifth Edition, K. A. Rosentrater, A. D. Evers (eds.), Woodhead Publishing, Cambridge, UK, – 2018. Vol. 17 – P. 785–837.

79. Braghini, R., Pozzi, C. R., Aquino, S., Rocha, L. O., and Corrêa, B. (). "Effects of γ– radiation on the fungus Alternaria alternata in artificially inoculated cereal samples," Applied Radiation and Isotopes – 2009 Vol. 67(9), – P. 1622–1628. DOI: 10.1016/j.apradiso.2009.03.004

80. Faccin, G. L., Miotto, L. A., Vieira, L. d. N., Barreto, P. L. M., and Amante, E. R. "Chemical, sensorial and rheological properties of a new organic rice bran beverage," Rice Science – 2009. Vol. 16(3), – P. 226–234. DOI: 10.1016/S1672–6308(08)60083–9

81. Gul, K., Yousuf, B., Singh, A. K., Singh, P., and Wani, A. A. "Rice bran: Nutritional values and its emerging potential for development of functional food – A review," Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre – 2015. Vol. 6(1). – P. 24–30. DOI:10.1016/j.bcdf.2015.06.002

82. Cervantes–Elizarrarás, A., Piloni–Martini, J., Ramírez–Moreno, E., Alanís–García, E., Güemes–Vera, N., Gómez–Aldapa, C. A., Zafra–Rojas, Q. Y., and Cruz–Cansino, N.D. S. "Enzymatic inactivation and antioxidant properties of blackberry juice after thermoultrasound: Optimization using response surface methodology," Ultrasonics Sonochemistry –2017. Vol. 34, – P. 371–379. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.009

83. Rafe, A., and Sadeghian, A. "Stabilization of Tarom and Domesiah cultivars rice bran: Physicochemical, functional and nutritional properties," Journal of Cereal Science –2017. Vol. 74. – P. 64–71. DOI: 10.1016/j.jcs.2017.01.019

84. Malik, M. A., and Saini, C. S. "Gamma irradiation of alkali extracted protein isolate from dephenolized sunflower meal," LWT – Food Science and Technology –2017. Vol. 84, – P. 204–211. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.05.067

85. Wang, L., Ding, Y., Zhang, X., Li, Y., Wang, R., Luo, X., Li, Y., Li, J., and Chen, Z. "Effect of electron beam on the functional properties and structure of defatted wheat germ proteins," Journal of Food Engineering –2017a Vol. 202, – P. 9–17.DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.01.024

86. Zhu, Z., Zhang, F., Wei, Z., Ran, W., and Shen, Q. "The usage of rice straw as a major substrate for the production of surfactin by Bacillus

amyloliquefaciens XZ–173 in solid–state fermentation," Journal of Environmental Management –2013. Vol. 127, – P. 96–102. DOI:10.1016/j.jenvman.2013.04.017

87. Matano, C., Meiswinkel, T. M., and Wendisch, V. F. "Amino acid production from rice straw hydrolyzates," in: Wheat and Rice in Disease Prevention and Health, R. R. Watson, V. R. Preedy, S. Zibadi (eds.), Academic Press, San Diego, USA, – 2014. – P. 493–505.

88. I. Shahabi–Ghahfarrokhi, F. Khodaiyan, M. Mousavi, and H. Yousefi,Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound. Fibers Polym., (2015). doi:10.1007/s12221–015–0529–4.

89. C. Seo, H.W. Lee, A. Suresh, J.W. Yang, J.K. Jung, and Y.C. Kim, Improvement of fermentative production of exopolysaccharides from aureobasidium pullulans under various conditions. Kore. J. Chem. Eng., –2014. –Vol. 31 – P. 1433–1437. doi:10.1007/s11814–014–0064–9.

90. I. Shahabi–Ghahfarrokhi, F. Khodaiyan, M. Mousavi, and H. Yousefi, Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound. Fibers Polym., 2015. doi:10. 1007/s12221–015–0529–4.C.

91. H. Ahrem, D. Pretzel, M. Endres, D. Conrad, J. Courseau, H. Müller, R. Jaeger, C. Kaps, D.O. Klemm, and R.W. Kinne, Laser–structured bacterial nanocellulose hydrogels support ingrowth and differentiation of chondrocytes and show potential as cartilage implants. Acta Biomater., –2014. Vol. 10 –P. 1341–1353. doi:10.1016/j.actbio.2013.12.004.

92. Ullah H, Santos HA, Khan TJC. Applications of bacterial cellulose in food, cosmetics and drug delivery. Cellulose. 2016;23(4):2291–2314

93. Ross P et al. Cellulose biosynthesisand function in bacteria. MicrobiologicalReviews. 1991;55(1):35–58

94. Iguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Bacterial cellulose—A masterpiece of nature's arts. Journal of Materials Science. —2000, Vol. 35(2) — P.261–270

95. S. Taokaew, S. Seetabhawang, P. Siripong, and M. Phisalaphong, Biosynthesis and characterization of nanocellulose–gelatin films. Mater. (Basel)., 2013. doi:10.3390/ma6030782.

96. M. Ul–Islam, S. Khan, M.W. Ullah, and J.K. Park, Bacterial cellulose composites: Synthetic strategies and multiple applications in bio–medical and electro–conductive fields. Biotechnol. J.,—2015, Vol. 10 – P.1847–1861. doi:10.1002/biot.201500106.

97. Y. Kim, M.W. Ullah, M. Ul–Islam, S. Khan, J.H. Jang, and J.K. Park, Selfassembly of bio–cellulose nanofibrils through intermediate phase in a cellfree enzyme system. Biochem. Eng. J., —2019.—Vol. 142 – P.135–144. doi:10.1016/j. bej.2018.11.017.

98. M.W. Ullah, M. Ul–Islam, S. Khan, Y. Kim, and J.K. Park, Structural and physico–mechanical characterization of bio–cellulose produced by a cellfree

system. Carbohydr. Polym., —2016. —Vol. 136 – P. 908–916. doi:10.1016/j. carbpol.2015.10.010.

99. Lin S–P et al. Biosynthesis,production and applications of bacterial cellulose. Cellulose. —2013; —Vol 20(5): – P. 2191–2219

100. Vadanan, S.V.; Basu, A.; Lim, S. Bacterial cellulose production, functionalization, and development of hybrid materials using synthetic biology. Polym. J. 2022, 54, 481–492.

101. Jacek, P.; Dourado, F.; Gama, M.; Bielecki, S. Molecular aspects of bacterial nanocellulose biosynthesis. Microb. Biotechnol. —2019, —Vol 12, –P. 633–649.

102. Gregory, D.A.; Tripathi, L.; Fricker, A.T.; Asare, E.; Orlando, I.; Raghavendran, V.; Roy, I. Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications. Mater. Sci. Eng. R Rep. —2021, —Vol 145, – P. 100623.

103. Son, J.; Lee, K.H.; Lee, T.; Kim, H.S.; Shin, W.H.; Oh, J.–M.; Koo, S.–M.; Yu, B.J.; Yoo, H.Y.; Park, C. Enhanced Production of Bacterial Cellulose from Miscanthus as Sustainable Feedstock through Statistical Optimization of Culture Conditions. Int. J. Environ. Res. Public Health —2022, —Vol 19, – P. 866.

104. Stumpf, T.R.; Yang, X.Y.; Zhang, J.C.; Cao, X.D. In situ and ex situ modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. —2018, —Vol 82, – P. 372–383.

105. Gao, M.H.; Li, J.; Bao, Z.X.; Hu, M.D.; Nian, R.; Feng, D.X.; An, D.; Li, X.; Xian, M.; Zhang, H.B. A natural in situ fabrication method of functional bacterial cellulose using a microorganism. Nat. Commun. —2019, —Vol 10, – P. 437

106. Viljoen AM, van Wyk BE. The chemotaxonomic significance of the phenyl pyrone aloenin in the genus Aloe. Biochem Syst Ecol —2000; —Vol 28: – P. 1009–1017.

107. Eshun K, He Q. Aloe vera: a valuable ingredient for the food, pharmaceutical and cosmetic industries—a review. Crit Rev Food Sci Nutr —2004; —Vol 44: – P. 91–96.

108. Takahashi M, Konaka D, Sakamoto A, Morikawa H. Nocturnal uptake and assimilation of nitrogen dioxide by C3 and CAM plants. Z Naturforsch [C] — 2005; —Vol 60: – P. 279–284.

109. Ni Y, Turner D, Yates KM, Tizard I. Isolation and characterization of structural components of Aloe vera L. leaf pulp. Int Immunopharmacol —2004; — Vol 4: – P. 1745–1755.

110. Б.У.Рахимова, К.К. Кудайбергенов, С.Х. Акназаров, З.А. Мансуров, И.С. Савицкая, О.Ю. Головченко, Г.Т. Смагулова, Наноцеллюлоза: характеристика, модификация и биосовместимость// Новости науки Казахстана. – 2019. –№ 4. (142)– С. 72–92.

111. Saccu D, Bogoni P, Procida G. Aloe exudate: characterization by reversed phase HPLC and headspace GC–MS. J Agric Food Chem —2001; —Vol 49: – P. 4526–4530.

112. Yaron A. Characterization of Aloe vera gel before and after autodegradation, and stabilization of the natural fresh gel. Phytother Res —1993; —Vol 7: – P. 11–13.

113. Paez A, Gebre GM, Gonzalez ME, Tschaplinski TJ. Growth, soluble carbohydrates, and aloin concentration of Aloe vera plants exposed to three irradiance levels. Environmental and Experimental Botany —2000; —Vol 44: – P. 133–139.

114. Joanna F. Godinho. Fernanda V. Berti . Daliana Muller. Carlos R. Rambo . Luismar M. PortoIncorporation of Aloe vera extracts into nanocellulose during biosynthesis. Cellulose —2016. —Vol 23. – P.545–555 DOI 10.1007/s10570–015–0844–3

115. Piaia, L., Pittella, C. Q. P., Souza, S. S., Berti, F. V., & Porto, L. M. Incorporation of Aloe vera extract in bacterial nanocellulose membranes. Polímeros: Ciencia e Tecnologia, —2022.— Vol 32(1), e2022002. https://doi.org/10.1590/0104–1428.210062

116. Ong–ard Saibuatong, Muenduen Phisalaphong. Novo aloe vera–bacterial cellulose composite film from biosynthesis. Carbohydrate Polymers —2010.—Vol 79. – P.455–460

117. Trindade, T. Biofunctional Composites of Polysaccharides Containing Inorganic Nanoparticles / T. Trindade, A. L. Daniel–Da–Silva // Advances in Nanocomposite Technology. – InTech. Edit. Abb. Hashim. – 2011. – P. 275–298.

118. Ravindran, A. Biofunctionalized silver nanoparticles: advances and prospects / A. Ravindran, P. Chandran, S. S. Khan // Colloids Surf. B: Biointerfaces. – 2013. – T. 105. – P. 342–352.

119. Jeong, S. H. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers / S. H. Jeong, S. Y. Yeo, S. C. Yi // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40. – № 20. – P. 5407–5411.

120. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи хим. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 242–269.

121. Егорова, Е.М. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е.М. Егорова, А.А. Ревина, Т.Н. Ростовщикова, О.И. Киселева // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2001. –Т. 2.– С. 332–338.

122. Varner, K. State of the science literature review: everything nanosilver and more // US Environmental Protection Agency, Washington DC. – 2010. – V. 363.

123. Kotelnikova, N. Novel Approaches to Metallization of Cellulose by Reduction of Cellulose–Incorporated Copper and Nickel Ions / N. Kotelnikova, U. Vainio, K. Pirkkalainen, R. Serimaa // Macromolecular symposia. – WILEY–VCH Verlag, 2007. – V. 254. – № 1. – P. 74–79.

124. Gorup, L. F. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi–monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich

method / L.F. Gorup, E. Longo, E. R. Leite, E. R. Camargo // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 360. – № 2. – P. 355–358.

125. Вальднер В.О., Дроздова Н.М., Евдокимов А.А., Ершова Н.И., Ежов А.А., Жданов А.Г., Лускинович П.Н., Мишина Е.Д., Паньков В.В., Свитов В.И., Стогний А.И., Федянин А.А., Шерстюк Н.Э. Под общей редакцией А.С. Сигова. Получение иисследования наноструктур: Лабораторный практикум по нанотехнологиям / Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)» М., МИРЭА – 2008. – 116 с.

126. Pillai, Z.S. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? / Z.S. Pillai, P.V. Kamat // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – № 3. – P. 945–951.

127. Turkevich, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold / J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier // Discuss. Faraday Soc. – 1951. – V. 11. – P. 55–75.

128. Sindhu KA, Prasanth R, Thakur VK. Medical applications of cellulose and its derivatives: Present and future.Nanocellulose Polymer Nanocomposites. Wiley Blackwell; –2014; – V. 20: – P. 437–477

129. MAS KS. Bacterial cellulose production and its industrial applications. Journal of Bioprocessing & Biotechniques. –2014; – V 4(2): – P. 1

130. Dahman Y. Nanostructured biomaterials and biocomposites from bacterial cellulose nanofibers. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. –2009. – V 9(9). – P. 5105–5122

131. Moniri M et al. Production and status of bacterial cellulose in biomedical engineering. Nanomaterials (Basel). –2017; – V 7(9): – P. 257

132. Abrigo M, McArthur S.L, Kingshott P. Electrospun nanofbers as dressings for chronic wound care: advances, challenges, and future prospects. Macromol Biosci –2014, – V 14: – P. 772–792

133. Frone A.N, Panaitescu D.M, Nicolae C.A, Gabor A.R, Trusca R, Casarica A, Stanescu PO, Baciu DD, Salageanu A. Bacterial cellulose sponges obtained with green cross–linkers for tissue engineering. Mater Sci Eng C – 2020,– V 110:110740

134. de Lima F, d M T, Pinto F.C.M, da Silveira Andrade–da BL, da Silva JGM, Júnior OC, de Andrade Aguiar JL Biocompatible bacterial cellulose membrane in dural defect repair of rat. J Mater Sci Mater Med –2017,– V 28: – P. 37

135. Dourado F, Gama M, Rodrigues A.C. A review on the toxicology and dietetic role of bacterial cellulose. Toxicol Rep –2017,– V 4: – P. 543–553

136. Guo Y, Zhang X, Hao W, Xie Y, Chen L, Li Z, Zhu B, Feng X. Nano–bacterial cellulose/soy protein isolate complex gel as fat substitutes in ice cream model. Carbohydr Polym –2018. – V 198: – P. 620–630

137. Samyn P, Barhoum A, Öhlund T, Dufresne A. nanoparticles and nanostructured materials in papermaking.J Mater Sci – 2018,– V 53: – P. 146–184

138. Urbina L, Corcuera MA, Gabilondo N, Eceiza A, Retegi A. A review of bacterial cellulose: sustainable production from agricultural waste and applications in various felds. Cellulose – 2021b ,– V 1.–P. 25

139. Yordshahi AS, Moradi M, Tajik H, Molaei R. Design and preparation of antimicrobial meat wrapping nanopaper with bacterial cellulose and postbiotics of lactic acid bacteria. Int J Food Microbiol (2020) —Vol 321:108561

140. Xie Y, Niu X, Yang J, Fan R, Shi J, Ullah N, Feng X, Chen L. Active biodegradable flms based on the whole potato peel incorporated with bacterial cellulose and curcumin. Int J Biol Macromol (2020) —Vol 150: – P. 480–491

141. Yang L, Chen C, Hu Y, Wei F, Cui J, Zhao Y, Xu X, Chen X, Sun D. Three–dimensional bacterial cellulose/ polydopamine/TiO2 nanocomposite membrane with enhanced adsorption and photocatalytic degradation for dyes under ultraviolet–visible irradiation. J Colloid Interface Sci (2020) —Vol 562: – P. 21–28

142. Song L, Shu L, Wang Y, Zhang X–F, Wang Z, Feng Y, Yao J. Metal nanoparticle–embedded bacterial cellulose aerogels via swelling–induced adsorption for nitrophenol reduction. Int J Biol Macromol (2020) —Vol 143: – P. 922–927

143. Wang J, Tavakoli J, Tang Y Bacterial cellulose production, properties and applications with diferent culture methods–A review. Carbohydr Polym (2019) —Vol 219: – P. 63–76

144. He J, Zhao H, Li X, Su D, Zhang F, Ji H, Liu R. Superelastic and superhydrophobic bacterial cellulose/silica aerogels with hierarchical cellular structure for oil absorption and recovery. J Hazard Mater (2018) —Vol 346: – P. 199–207

145. Hou Y, Duan C, Zhu G, Luo H, Liang S, Jin Y, Zhao N, Xu J. Functional bacterial cellulose membranes with 3D porous architectures: conventional drying, tunable wettability and water/oil separation. J Membr Sci (2019) —Vol 591:117312

146. Galdino CJS Jr, Maia AD, Meira HM, Souza TC, Amorim JD, Almeida FC, Costa AF, Sarubbo LA. Use of a bacterial cellulose flter for the removal of oil from wastewater. Process Biochem (2020) —Vol 91: – P. 288–296

147. Amorim, de Souza KC, Duarte CR, da Silva Duarte I, de Assis Sales Ribeiro F, Silva GS, de Farias PMA, Stingl A, Costa AFS, Vinhas GM. Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. Environ Chem Lett (2020) —Vol 18: – P. – P. 851–869

148. Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H. Optically transparent nanofber paper. Adv Mater (2009) —Vol 21: – P. 1595–1598

149. Zhu H, Fang Z, Preston C, Li Y, Hu L. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. Energy Environ Sci(2014) 7: – P. 269–287

150. Kotatha D, Morishima K, Uchida S, Ogino M, Ishikawa M, Furuike T, Tamura H. Preparation and characterization of gel electrolyte with bacterial cellulose coated with alternating layers of chitosan and alginate for electric double–layer capacitors. Res Chem Intermed (2018) —Vol 44: – P. 4971–4987

151. Wan Y, Li J, Yang Z, Ao H, Xiong L, Luo H. Simultaneously depositing polyaniline onto bacterial cellulose nanofbers and graphene nanosheets toward electrically conductive nanocomposites. Curr Appl Phys (2018) —Vol 18: – P. 933–940

152. Phruksaphithak N, Kaewnun C, Sompong O. Bacterial cellulose production and applications. Sci Eng Health Stud (2019) 1–7

153. Shah N, Ul–Islam M, Khattak WA, Park JK. Overview of bacterial cellulose composites: a multipurpose advanced material. Carbohydr Polym (2013) Vol. 98: – P. 1585–1598

154. Caponetto R, Di Pasquale G, Graziani S, Murgano E, Pollicino A. Realization of green fractional order devices by using bacterial cellulose. Int J Electron Commun (2019) Vol. 112:152927

155. Hosseini H, Teymouri M, Saboor S, Khalili A, Goodarzi V, Hajipoor FP, Khonakdar HA, Shojaei S, Asefnejad A, Bagheri H. Challenge between sequence presences of conductive additives on fexibility, dielectric and supercapacitance behaviors of nanofbrillated template of bacterial cellulose aerogels. Eur Polym J (2019) Vol. 115: – P. 335–345

156. Urbina L, Corcuera MA, Gabilondo N, Eceiza A, Retegi A. A review of bacterial cellulose: sustainable production from agricultural waste and applications in various felds. Cellulose(2021a) Vol. 28: – P. 8229–8253

157. Hasan N, Biak DRA, Kamarudin S. Application of bacterial cellulose (BC) in natural facial scrub. Int J Adv Sci Eng Inf Technol(2012) Vol. 2: – P. 1–4

158. Darbre PD, Harvey PW. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. J Appl Toxicol (2008) Vol. 28: – P. 561–578

159. Martins D, Rocha C, Dourado F, Gama M. Bacterial Cellulose–Carboxymethyl Cellulose (BC: CMC) dry formulation as stabilizer and texturizing agent for surfactant–free cosmetic formulations. Colloids Surf a: Physicochem Eng Asp. 617:126380 Cellulose (2020) —Vol 27: – P. 6505–6520 https://doi.org/10.1007/s10570-020-03211-9(0123456789().,-volV)( 01234567

160. Ullah H, Santos HA, Khan T. Applications of bacterial cellulose in food, cosmetics and drug delivery. Cellulose (2016) Vol. 23: – P. 2291–2314

161. Stasiak–Różańska L, Płoska J. Study on the use of microbial cellulose as a biocarrier for 1, 3–dihydroxy2–propanone and its potential application in industry. Polymers (2018) Vol. 10: – P. 438

162. Wang X, Tang J, Huang J, Hui M. Production and characterization of bacterial cellulose membranes with hyaluronic acid and silk sericin. Colloids Surf B(2020) Vol. 195: – P. 111273

163. Trovatti E, Freire CS, Pinto PC, Almeida IF, Costa P, Silvestre AJ, Neto CP, Rosado C. Bacterial cellulose membranes applied in topical and transdermal delivery of lidocaine hydrochloride and ibuprofen: in vitro diffusion studies. Int J Pharm (2012) Vol. 435: – P. 83–87

164. Wei B, Yang G, Hong F. Preparation and evaluation of a kind of bacterial cellulose dry flms with antibacterial properties. Carbohydr Polym (2011) Vol. 84: – P. 533–538

165. Bianchet RT, Cubas ALV, Machado MM, Moecke EHS. Applicability of bacterial cellulose in cosmetics–bibliometric review. Biotechnol Rep (2020) Vol. 27:e00502

166. Mbituyimana B, Liu L, Ye W, Boni BOO, Zhang K, Chen J, Thomas S, Vasilievich RV, Shi Z, Yang G. Bacterial cellulose–based composites for biomedical and cosmetic applications: research progress and existing products. Carbohydr Polym (2021) Vol. 273: – P. 118565

167. Purwadaria, T., Irayati, R., Sinurat, A. P., and Susana, I. W. R."The activity of phytase and phosphorus content of fermented drypalm oil mill effluent (POME) and rice bran with Aspergillus oryzae GS–66," Jurnal Bioteknologi Pertanian. (2003). Vol. 8(2), – P. 46–51.

168. Supriyati, Haryati, T., Susanti, T., and Susana, I. W. R. "Nutritional value of rice bran fermented by Bacillus amyloliquefaciens and humic substances and its utilization as a feed ingredient for broiler chickens," Asian–Australasian Journal of Animal Sciences (2015). Vol. 28(2), – P. 231–238. DOI: 10.5713/ajas.14.0039

169. Hong–Joo Son, Moon–Su Heo, Yong–Gyun Kim, Sang–Joon Lee. Optimization of fermentation conditions for the production of bacterial cellulose by a newly isolated Acetobacter. Biotechnology and Applied Biochemistry. 2001. Vol. 33(1). – P. 1–5. https://doi.org/10.1042/BA20000065

170. Yurkevich D.I., Kutyshenko V.P. Meduzomitset (Chainyi grib): nauchnaya istoriya, sostav, osobennosti fiziologii i metabolizma. Biofizika [Biophysics]. 2002, no. 6, pp. 1116–1129. (in Russian).

171. Paavo A. Penttila, Junji Sugiyma, Tomoya Imai. Effects of reaction conditions on cellulose structures synthesized in vitro by bacterial cellulose synthases // Carbohydrate Polymers. – 2016. – № 136. – P. 656–666.

172. Koon–Yang Lee, Gizem Buldum, Anthanasios Mantalaris, Alexander Bismarck. More than Meets the Eye in Bacterial Cellulose: Boisynthesis, Bioprocessing, and Applications in Advanced Fiber Composites // Macromolecular Bioscience. – 2014. – № 6. – P. 10–32.

173. Xueqiong, Yin. Comparison of succinylation methods for bacterial cellulose and adsorption capacities of bacterial cellulose derivatives for Cu2+ ion / Xueqiong Yin, Changjiang Yu, Xiaoli Zhang, Jianxin Yang, Qiang Lin, Jinbang Wang, Qingmei Zhu // Polymer Bulletin. – 2011. – № 67. – C. 401–412.

174. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrom T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5438.

175. 139. Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г, Синяев В.А., Шустикова Е.С., Парамонов Б.А., Романов Д.П., Смыслов Р.Ю., Ткаченко А.А. Исследование нанокомпозитов на основе гидратированных фосфатов кальция и целлюлозы Acetobacter xylinum // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – С. 248–258.

176. Femenia, A., García–Pascual, P., Simal, S., & Rosselló, C. Effects of heat treatment and dehydration on bioactive polysaccharide acemannan and cell wall

polymers from Aloe barbadensis Miller. Carbohydrate Polymers, (2003). Vol. 51(4), – P. 397–405.

177. Femenia, A., Sánchez, E. S., Simal, S., & Rosselló, C. Compositional features of polysaccharides from Aloe vera (Aloe barbadensis Miller) plant tissues. Carbohydrate Polymers, (1999). Vol. 39(2), – P. 109–117.

178. El–Sayed, S. M., & El–Sayed, H. S. Aloe vera as a functional ingredient in food products. In Food Bioconversion (2021). (pp. 287–313). Academic Press.

179. Hamman, J. H. Composition and applications of Aloe vera leaf gel. Molecules, (2008). Vol. 13(8), – P. 1599–1616.

180. Lopes, M. S., Silva, M. A., & Oliveira, R. S. Aloe vera: a versatile plant for biotechnological and pharmaceutical applications. Journal of Pharmacy and Pharmacology, (2015). Vol. 67(12), – P. 1387–1399.

181. Tokoh C, Takabe K, Sugiyama J, Fujita M CP/MAS (13)C NMR and electron diffraction study of bacterial cellulose structure affected by cell wall polysaccharides. Cellulose (2002b) Vol. 9: – P. 351–360

182. Whitney SEC, Brigham JE, Darke AH, Reid JSG, Gidley MJ. Structural aspects of the interaction of mannanbased polysaccharides with bacterial cellulose. Carbohydr Res (1998) Vol. 307: – P. 299–309

183. Mu¨ller D, Mandelli JS, Marins JA, Soares BG, Porto LM, Rambo CR, Barra GMO. Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PAni)–coated bacterial cellulose nanofibers (BC). Cellulose (2012) Vol. 19: – P. 1645–1654

184. Bozzi, A., Perrin, C., Austin, S., & Vera, F. A. Quality and authenticity of commercial aloe vera gel powders. Food Chemistry, (2007). Vol. 103(1), – P. 22–30.

185. Б.У.Рахимова, К.К.Кудайбергенов, С.Х.Акназаров З.А. Мансуров. И.С.Савицкая, Г.А. Получение и изучение физико–химических свойств нанокомпозита бактериальной целлюлозы с экстрактом алоэ вера. XVIII Международной научно–практической конференции«Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» 3–6 июль 2022 г. С.296–97

186. B.U.Rakhimova, K.K.Kudaibergenov, M.I. Tulepov, L.R.Sassykova G.A.Spanova, Z.A.Mansurov,, I.S.Savickaya. Preparation and determination of the physical and chemical properties of the nano–gel film of bacterial cellulose// Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2021\ Vol. 16\4 Pages 1587–1597. (https://www.scopus.com/sourceid/19200156941)

187. Pailler–Mattei C, Bec S, Zahouani H. In vivo measurements of the elastic mechanical properties of human skin by indentation tests. Med Eng Phys (2008) Vol. 30:599–606

188. Nı´ Annaidh A, Bruye`re K, Destrade M, Gilchrist MD, Otte´nioM. Characterization of the anisotropic mechanical properties of excised human skin. J Mech Behav Biomed Mater (2012) Vol. 5: – P. 139–148

189. Bibigul Rakhimova, Kenes Kudaibergenov, Larissa Sassykova Galya Spanova, Sestager Aknazarov and M.I. Tulepov. Preparation of Composites of Antibacterial Materials Based on Bacterial Celulose and Silver Nanoparticles for

Wound Healing. Int.J. Nanosci. Nanotechnol. 2022, Vol.18, No.2, June pp. 123–133. (https://www.scopus.com/sourceid/21100913762)

190. Баймухан А.С., Рахимова Б.У. Кудайбергенов КК. Наноцеллюлоза негізіндегі композитті материалдар алу және оның физика–химиялық қасиеттерін зерттеу // Студенческий: электрон. научн. журн. 2021. № 20(148).С.99-102. URL: https://sibac.info/journal/student/148/215157

191. 0. Fu L.H., Gao Q.L., Qi C., Ma M.G., Li J.F. Microwave–Hydrothermal Rapid Synthesis of Cellulose/Ag Nanocomposites and Their Antibacterial Activity // Nanomaterials. 2018. Vol. 8(12). Article 978. DOI: 10.3390/nano8120978.

192. Shaheen T.I., Abd El Aty A.A. In–situ green myco–synthesis of silver nanoparticles onto cotton fabrics for broad spectrum antimicrobial activity // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 118. Pp. 2121–2130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.062.

193. Wua J., Zhenga Y., Song W., Luana J., Wena X., Wuc Z., Chend X., Wanga Q., Guoa S. In situ synthesis of silver–nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow–released antimicrobial wound dressing. Carbohydrate Polymers, (2015) Vol. 102: – P. 762–771

194. Sajjad, W., Khan, T., Ul–Islam, M., Khan, R., Hussain, Z., Khalid, A., et al. Development of modified montmorillonite–bacterial cellulose nanocomposites as a novel substitute for burn skin and tissue regeneration. Carbohydr. Polym. (2019). Vol. 206, – P. 548–556. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.11.023

195. Shao, W., Wang, S., Wu, J., Huang, M., Liu, H., and Min, H. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticle loaded regenerated bacterial cellulose membranes. RSC Adv. (2016). Vol. 6, – P. 65879–65884. doi: 10.1039/c6ra07984a

196. Krupina K.A., Smirnova D.N., Bogacheva N.V., Darmov I.V.Development of methods for producing colloidal gold witha nanoparticle size of 30 nm. Paper coll...: Vseross.ye–zhegod.nauch.–prakt. konf. «Obshchestvo, nauka, inno–vatsii». Kirov: VyatG, –2016. P. 246–252 (in Russian).

**ҚОСЫМША**

**УТВЕРЖДАЮ**
Генеральный директор АО
«АНПХ «Фитохимия»,
академик НАН РК,
д-р хим. наук, профессор
_____ С.М. Адекенов
«06» 06 2021г.

**АКТ**
**испытаний на антимикробную активность**

**Объекты исследования**

1 НЦ +AgNO3 №1 (30°С) 0,001
2 НЦ +AgNO3 №2 (60°С) 0,001
3 НЦ +AgNO3 №3 (90° С) 0,001
4 НЦ+Ag0 №1 (30°С) 0,001
5 НЦ+Ag0 №2 (60°С) 0,001
6 НЦ+Ag0 №3 (90° С) 0,001
7 НЦ
8 НЦ/АэВ/Ag №1 (60°С) 0,001
9 НЦ/АэВ/Ag №2 (60°С) 0,01
10 НЦ/АэВ/Ag №3 (60°С) 0,1
11 НЦ/АэВ №1
12 НЦ/АэВ №2

**Задача исследования**

Оценить антимикробную активность 12-ти образцов в отношении к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis* к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* и к дрожжевому грибку *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок) *[Новиков С.М Рациональная антибиотикотерапия / С.М Новиков, И.П. Фомина//Справочник-М.: Медицина,-1982 - 496с.].*

**Материалы и методы.**

Изучение антимикробной активности вышеуказанных 12-ти образцов проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis,* к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* и к дрожжевому грибку *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок). Препараты сравнения - гентамицин для бактерий и кислатин для дрожжевого гриба *C. albicans.*

Культуры выращивали на жидкой среде pH 7,3 ± 0,2 при температуре от 30 до 35°С в течение 18-20 часов. Культуры разводили 1:1000 в стерильном 0,9% растворе натрия хлорида изотоническом, вносили по 1 мл в чашки с соответствующими элективными, питательными средами для изучаемых тест-штаммов и засевали по методу «сплошного газона». После подсушивания на поверхности агара формировали лунки размером 6,0 мм, в которые вносили растворы исследуемых образцов, гентамицина, кислатина. В контроле использовали этиловый спирт в эквиобъемных количествах. Посевы инкубировали при 37°С, учет растущих культур проводили через 24 часа.

Антимикробная активность образцов оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм). Диаметр зон задержки роста меньше 10 мм и сплошной рост в чашке оценивали как отсутствие антибактериальной активности, 10-15 мм - слабая активность, 15-20 мм - умеренно выраженная активность, свыше 20 мм - выраженная. Каждый образец испытывался в трех параллельных опытах. Статистическую обработку проводили методами параметрической статистики с вычислением средней арифметической и стандартной ошибки.

Результаты исследования антимикробной активности образцов приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Антимикробная активность образцов**

| № | Образцы | *S. aureus* | *Bac. subtilis* | *E coli* | *C. albicans* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | НЦ +Ag№0 №1 (30°C)0,001 | - | 13 ± 0,2 | - | - |
| 2 | НЦ +Ag№0 №2 (60°C)0,001 | 13 ± 0,1 | 11 ± 0,1 | - | 14 ± 0,1 |
| 3 | НЦ +Ag№0 №3 (90° C) 0,001 | - | 12 ± 0,2 | 13 ± 0,1 | 12 ± 0,1 |
| 4 | НЦ+$Ag^0$ №1 (30°C)0,001 | - | 14±0,1 | - | 13 ± 0,2 |
| 5 | НЦ+$Ag^0$ №2 (60°C)0,001 | 11±0,2 | 14±0,1 | - | 11 ± 0,3 |
| 6 | НЦ+$Ag^0$ №3 (90° C)0,001 | 12 ± 0,2 | - | - | - |
| 7 | НЦ | - | - | - | - |
| 8 | НЦ/АзВ/Ag №1 (60°C) 0,0001 | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,1 | - | 10 ± 0,2 |
| 9 | НЦ/АзВ/Ag №2 (60°C) 0,001 | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,2 | - | 11 ± 0,1 |
| 10 | НЦ/АзВ/Ag №3 (60°C) 0,01 | 12 ± 0,1 | 13 ± 0,1 | - | 11 ± 0,1- |
| 11 | НЦ/АзВ №1 | - | - | - | - |
| 12 | НЦ/АзВ №2 | - | - | - | - |
| Гентамицин | | 24±0,1 | 21±0,1 | 26±0,1 | |
| Нистатин | | | | | 22±0,2 |

Примечание - *- достоверность различий p<0,05 по сравнению с группой сравнения

Заключение. В результате исследования установлено, что представленные образцы проявляют слабую антибактериальную активность в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Escherichia coli* и слабое антигрибковое действие в отношении дрожжевого гриба *Candida albicans*. При этом, образцы НЦ, НЦ/АзВ №1 и НЦ/АзВ №2 не показали антимикробную активность в отношении представленных тест-микроорганизмов.

Исполнитель:

Зав. ЛФ, к.м.н. _____ Сейтказинова Р.Б