

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS
TA‘LIM VAZIRLIGI
URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI**

Kimyo kafedrası

Qo‘lyozma huquqida

UDK:678.01;544.23.02/.03;544.25.02/.03

Eshchanov Xushnudbek Odilbekovich

**Tabiiy ipak tolasi chiqindisidan “metal-polimer kompleks” hosil qilish
va ular asosida nanometallar olish**

Mutaxassislik: Kimyo 5A 140501

Kimyo magistri akademik darajasini olish uchun

DISSERTATSIYA

Ilmiy rahbar: kimyo fanlari nomzodi, dotsent, M.M. Baltayeva

“Kimyo” kafedrası mudiri: k.f.n.,dots. M.M. Baltayeva

Urganch-2018

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I BOB.. ADABIYOTLAR SHARHI.....	7
1.1. Pilla tolasining tuzilishi.....	7
1.2. Ipak fibroinining kimyoviy tarkibi va strukturasi.....	9
1.3. Fibroinning fizik-kimyoviy xossalari.....	11
1.3.1. Fibroinning fizik xossalari	11
1.3.2. Tabiiy ipak va fibroinning sorbentlik xossalari.....	12
1.3.3. Fibroinning kimyoviy xossalari.....	14
1.4. Ipak qurti pilla tolasidan fibroinni ajratib olish usullari.....	16
1.5. Ipak fibroinini gidroliz qilish.....	18
1.6. Ipak fibroinning suvli eritmasi olish.....	21
1.6.1. Nanofibroin zarralarini olish.....	23
1.6.2. Ipak fibroinining molekulyar og'irligini aniqlash.....	24
1.7. Polimer-metall komplekslarning umumiy tasnifi.....	26
1.8. Nanozarrachalar va ularni olish usullari.....	30
1.8.1. Nanozarracha va nanozarrachalarning o'ziga xos xususiyatlari	30
1.8.2. Nanozarrachalarning fizik xossalari va nanozarrachalarda sirt yuzaning ahamiyati.....	35
1.8.3. Nanozarrachalarning sintezi va ularni stabillash usullari.....	38
1.8.4. Metall nanozachchalarini sintez qilish metodlari.....	41
II BOB. TAJRIBA QISM.....	52
2.1. Reaktivlar, qurilmalar, tahlil va tadqiqot usullar.....	52
2.2. Ipak tarkibidagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash.....	53
2.2.1. Xorazm vohasida yetishtirilgan pilla tarkibidagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash.....	53
2.2.2. Xorazm vohasida yetishtirilgan pilladan ipak olishda hosil bo'lgan chiqindi toladagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash	54
2.3. Vanna modulida gidrolizlangan fibroin olish.....	55

2.3.1.	Kislotali muhitda gidrolizlangan fibroin olish.....	55
2.3.2.	Ishqoriy muhitda(KOH bilan) gidrolizlangan fibroin olish.....	55
2.3.3.	O'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida ipak fibroin tolasida yoriq va g'ovakliklar hosil qilish	56
2.3.4.	O'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida ipak fibroinidan gidrolizlangan fibroin olish.....	57
2.4.	Ipak tolasidan olingan gidrolizlangan fibroin zarrachalarining o'lchamini aniqlash.....	58
2.5.	Gidrolizlangan fibroinning sorbsion xossasini o'rganish.....	61
2.5.1.	Gidrolizlangan fibroinning Cu^{2+} ionini sorbsiyalash xossasi aniqlash	61
2.5.2.	Fe^{3+} ionlarini GF ga sorbsiyalanish darajasini aniqlash	65
2.5.3.	Kislotali muhitda O'YCh nurlar va oddiy termik usulda ishlov berilgan ipak fibroin tolalariga vitamin- B_{12} ning sorbsiyasini o'rganish.....	66
2.6.	Gidrolizlangan fibroin asosida metall nanozarrachalarini sintezi.....	69
2.6.1.	Gidrolizlangan fibroin asosida mis nanozarrachalarini gidrazin qaytaruvchisi yordamida olish.....	69
2.6.2.	Gidrolizlangan fibroin asosida mis nanozarrachalarini O'YCh elektromagnit nurlar ta'sirida olish.....	69
2.6.3.	Gidrolizlangan fibroin asosida kumush nanozarrachalarini glyukoza qaytaruvchisi yordamida olish.....	70
2.6.4.	Gidrolizlangan fibroin asosida kumush nanozarrachalarini UB-nurlar ta'sirida olish.....	70
III BOB.	NATIJALAR TAHLILI VA UNING MUXOKAMASI.....	72
3.1.	Ipak chiqindi tolasidan gidrolizlangan fibroin olishning optimal sharoitini aniqlash tahlili.....	72
3.2.	Gidrolizlangan fibroinning sorbsion xossasining tahlili.....	76

3.2.1.	Gidrolizlangan fibroinga Cu^{2+} vs Fe^{3+} ionlarining sorbsiya tahlili.....	76
3.2.2.	Kislotali muhitda O`YCh nurlar va oddiy termik usulda ishlov berilgan ipak fibroin tolalariga vitamin- B_{12} ning sorbsiyasini tahlili.....	79
3.3.	Ipak chiqindi tolasidan olingan moddalarning IQ-spektroskopiya tahlili.....	83
3.4.	Gidrolizlangan fibroin asosida metall nanozarrachalarini sintezi tahlili.....	85
3.4.1.	Gidrolizlangan fibroin asosida mis nanozarrachalarini sintezi tahlili.....	85
3.4.2.	Gidrolizlangan fibroin asosida kumush nanozarrachalarini sintezi tahlili.....	88
	Xulosa.....	93
	Foydalanilgan adabiyotlar ro`yxati.....	95

KIRISH

Yoshlarimizning mustaqil fikrlaydigan yuksak intellektual va ma'naviy salohiyatga ega bo'lib, dunyo miqyosida o'z tengdoshlariga hech qaysi sohada bo'sh kelmaydigan insonlar bo'lib kamol topishi, baxtli bo'lishi uchun davlatimiz va jamiyatimizning bor kuch va imkoniyatlarini safarbar etamiz.

Sh.M.Mirziyoev

Davlatimiz tomonidan qilinayotgan qarorlarda iqtisodiyotning innovatsion rivojlanishida akademik fanning ahamiyatini yanada oshirish, Fanlar akademiyasining nufuzini yuksaltirish va faoliyatini takomillashtirish, ilmiy-tadqiqot va innovatsion faoliyatni boshqarish ularni tartibga solishning yagona tizimini shakllantirish, shuningdek, O'zbekiston Respublikasini ijtimoiy-iqtisodiy rivojlantirishda ilm-fanning munosib o'ringa ega bo'lishini taminlash zarurati Prezidentimiz Sh.M.Mirziyoev tomonidan aloxida qayd etilgan.

Ayni paytda mamlakatimiz ilm-fani, ilmiy salohiyati, qo'lga kiritilayotgan fan va texnika yutuqlarini ommalashtirish hamda keng targ'ib qilish, xorijiy mamlakatlarning fanlar akademiyalari, ilmiy-tadqiqot tashkilotlari bilan mustahkam hamkorlik qilish, xalqaro ilmiy forum, konferentsiyalar tashkillashtirishning alohida ahamiyatga egaligi takidlangan. Kelajak manfaatlari yo'lida esa Fanlar akademiyasi muassasalarining ilmiy salohiyati va moddiy-texnik bazasidan foydalangan holda, yuqori malakali kadrlar tayyorlash masalasini hech qachon etibordan qochirmaslik talab etiladi [1].

Magistrlik dissertatsiyasi mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi:

Pillani qayta ishlash jarayonida olinadigan ipakning 20-25% qismi tolasimon chiqindiga aylanib, ularni qayta-kayta ishlash orqali tayyor maxsulot olishning bir necha usullari mavjud. Ammo ushbu tolali chiqindilar ko'pchilik xollarda past bahodalarda eksport qilinib kelinmoqda. Ipak chiqindi tolalari asosida qo'shimcha qiymatga ega bo'lgan va Respublika tibbiyoti, farmatsevtikasi uchun zarur bo'lgan etrosorbent va gemosorbentlar olish va ular asosida metall-polimer komplekslar, metall nanozarrachalarini sintezlash dolzarb masalalardandir.

Tadqiqot ob'ekti: Ipak chiqindi tolalari, gidrolizlangan fibroin(GF), mis va kumush nanozarrachalari.

Tadqiqot predmeti: Cu^{2+} va Ag^+ ionlarining GF moddasiga sorbsiyasi, Cu^{2+} va Ag^+ ionlarining GF bilan koordinatsion bog'lanishlari, GF asosida olingan mis va kumush nanozarralari.

Tadqiqot maqsadi va vazifalari: Ipak chiqindi tolalaridan GF olishning termik usulida va O'YCh nurlar ta'sirida olishning optimal sharoitlarini aniqlash. GF ga Cu^{2+} , Fe^{3+} va Ag^+ ionlarining sorbsiyalanish ko'rsatgichlariga konsentrasiya va vaqtning bog'liqligini aniqlash. Sorbsiyalangan Cu^{2+} va Ag^+ ionlarining GF tarkibidagi fibroin molekulari bilan qanday bog'lanishlar hosil bo'lganini aniqlash.

Cu^{2+} va Ag^+ ionlarini GF ning g'ovaklik matritsalarida qaytarib, metall nanozarrachalarini olish.

Oldimizga qo'yilgan maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni yechish kerak edi:

–Ipak chiqindi tolalaridan GF fibroin kukunlarini olishning kislotali va ishqoriy muhitda olishning optimal sharoitini aniqlash va kislotali muhitda O'YCh nurlar ta'sirida olish;

–Olingan GF zarralarining o'rtacha o'lchamlarini va zarralar yuzasidagi fizik o'zgarishlarni aniqlash;

–GF ga Cu^{2+} , Fe^{3+} va Ag^+ ionlarining sorbsiyalanish ko'rsatgichlariga konsentrasiya va vaqtning bog'liqligini aniqlash. Metall ionlari GF ning funksional guruhlarini o'rtasidagi kimyoviy bog'lanishlarni aniqlash;

- GF matritsalarida mis va kumush nanozarrachalarini sintezlash;
- Olingan moddalarni fizik usullarda tadqiq qilish.

Ilmiy yangiligi: Birinchi marta ipak chiqindi tolalaridan GF olishning yangi (O'YCh nurlar) va tezkor usuli aniqlandi va o'rganildi. GF olishning termik usuli uchun eng optimal sharoiti aniqlandi. GF ga Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ va vitamin- B_{12} sorbsiyasi o'rganildi. GF g'ovaklik matritsalarida mis va kumush nanozarrachalari olindi. Olingan nanozarrachalarni UB-spektrlari va elektron mikroskopda olingan tas'virlari o'rganilib, tahlil qilindi.

Tadqiqot gipotezasi: Ipak chiqindi tolasidan GF ni kislotali va ishqoriy muhitda termik qizdirish va O'YCh nurlar ta'sirida olish, Cu^{2+} , Ag^+ ionlari bilan fibroin molekulalari orsidagi kimyoviy bog'larni aniqlash, GF matritsasida mis va kumush nanometallarini olish.

Tadqiqot mavzusi bo'yicha adabiyotlar sharhi: L.A.Safonova, Hao Zhang, Ling Li, D.B.Taxtaganova, N.I.Semenovlarning ishlarida ipak tolasidan fibroin tolasini ajratib olish metodlari tog'risida ma'lumotlar berilgan. A.M.Karpov, R.X.Ochilova, N.I.Semenov, D.B.Taxtaganovalar ipak fibrion tolasidan GF kukunlarini olish usulari bo'yicha tadqiqot ishlarini olib borishgan.

A.A.Xolmo'minov, F.F.Nurgaliyeva, L.V.Kurinskiy, R.S.Tillayev tomonidan karboksimetilsellulozaning natriyli uzining fibroin bilan aralashmasi eritmalari o'rganilgan. N.T.Zokirova, X.I.Akbarov, R.S.Tillaevlar esa polimer kompleks triadalarini hosil qilishda poliakril kislota-polietilenimin sistemasiga Cu^{2+} ionlarini qo'shishni o'rganishgan. Y.A.Krutyakov, L.G.Kolyada, T.V.Sharipov, V.A.Burmistrov, A.D.Pugachyov, Y.S.Sashinalar kumush nanozarrachalarini sintezlash usulari bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borishgan. M.Y.Koroleva, T.V.Popovalar tomonidan mis nanozarrachalarini natriy dodetsilsulfat va PAV Tween 80 stabillashtiruvchi agentlari yordamida sintezlash usullari o'rganilgan.

Tadqiqot metodi va metodikasi: UB-spektroskopiya, IQ-spektroskopiya, sorbsiya sig'imi, Optik mikroskop va SEM tahlili.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati: Ipak chiqindi tolasidan olingan GF dan qo'shimcha qiymatli va tibbiyot, farmatsevtika uchun

muhim bo'lgan entrosorbent va gemosorbent, metall ionlarini va nanometallarni tutgan metall—polimer komplekslarini olish. Olib borilgan tadqiqot natijalaridan polimerlar kimyosi, koordinatsion va supramolekulyar kimyosi, nanokimyo fanlarining maxsus kurslarida qo'shimcha ma'lumot sifatida foydalanish mumkin.

Ishning aprobatsiyasi. Ishning asosiy natijalari Penza shahrida o'tkazilgan «Иновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы: сборник статей IV Международной научно-практической конференции», Urganch shahrida o'tkazilgan Kimyo sanoatida innovatsion texnologiyalar va ularni rivolantirish istiqbollari: Respublika ilmiy-amaliy anjumanining maqolalar to'plamlarida, Samarqand shahrida bo'lib o'tgan “Ta’lim, fan va ishlab chiqarish integratsiyasida innovatsion texnologiyalarni qo'llash-mamlakat taraqqiyotining muhim omili” mavzusidagi yosh olimlar, doktorantlar, magistrant va talabalarining an'anaviy XV respublika ilmiy-amaliy konferentsiyasi materiallarida, e'lon qilingan.

Dissertatsiya hajmi va strukturasi. Dissertatsiya ishi kirish, adabiyotlar sharxi, tajriba qismi, natijalar va ularni tahlili, xulosalar, ___ ta foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Material ___ sahifadagi kompyuter matnida bayon qilingan, ___ ta rasm va ___ ta jadvaldan iborat.

I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

1.1. Pilla tolasining tuzilishi

Pilla tolası—ingichka, pishiq, yaltiroq, tovlanib turadigan tola, ipak qurtining ipak ajratuvchi ikkita bezidan chiquvchi suyuqlikdan hosil boʻladigan tabiiy toʻqimachilik xom ashyosi.

Ipak—ipak qurti pillasini oʻragan uzunasiga bir-biriga yopishmagan, seritsin (ipak yelimi) bilan qoplangan va yelimlangan ikki toladan iborat. Bu tolada 70÷75% fibroin (oqsil modda), 20÷25% seritsin, 2÷3% turli mineral moddalar, 1÷1,5% mum va yogʻlar bor. Ipak qurtining turiga qarab, pilla tolasining uzunligi 400÷1500 m, ingichkaligini ifodalovchi koʻrsatkich—metrik nomeri №2500÷3500 yoki 0,4÷0,3 teks boʻladi. Pilladan olinadigan tola juda ingichka boʻlgani sababli yakka holatda sanoatda ishlatilmaydi.

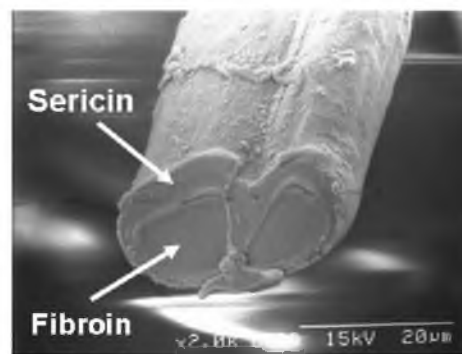
Pillakashlik fabrikasida pillani qaynatib, har bir pilladagi tola uchi chuvalanadi. Uchi topilgan tolalarning 5-10 tasi uzunasiga qoʻshib yigirilib, kalava holidagi xom ipak olinadi. Pilladan 100% tekstil sanoatining talabiga javob beruvchi ipak tolası olinmaydi: pilla tolasining 10÷15% gʻumbak bilan birga qoladi. Tolaning bu qismi pilla chiqindisi sifatida qoladi. Bundan tashqari ipak qurtidan nasl olish maqsadida saqlangan pilladan ipak qurti kapalaki chiqib ketib, ip yigirish uchun yaroqsiz boʻlib, chiqindiga aylanadi.

Ipak olish uchun katta mehnat sarf boʻladi. Shu sababli Ipak qimmatbaho toʻqimachilik xom ashyosiga kiradi. Ipakdan shoyi toʻqish, pishitilgan ip tayyorlash va texnika, aviatsiya, kosmonavtika, elektrotexnika maqsadlarida foydalaniladi [1]. Ishlab chiqarish texnologiyalarida tabiiy pilla asosida tolalar va plyonkalar tayyorlanadi. Ipak tolası jun va paxta tolalardan farqli oʻlaroq silliq boʻladi. Ipak oʻz ogʻirligiga nisbatan 30 % namni yutishi mumkin. Nam ipak tolasining pishiqligi 10—15% ga kamayadi. Ipak ultrabinafsha nurlar taʼsirida ham mustahkamligi kamaydi[2].

Pilla tolası tuzilishi 2-, 3-rasmlarda koʻrsatilgan. Pilla tolasining tashqi sirtini seritsin oqsili, ichki oʻrta qismi 2 ta fibroin tolalaridan iborat.

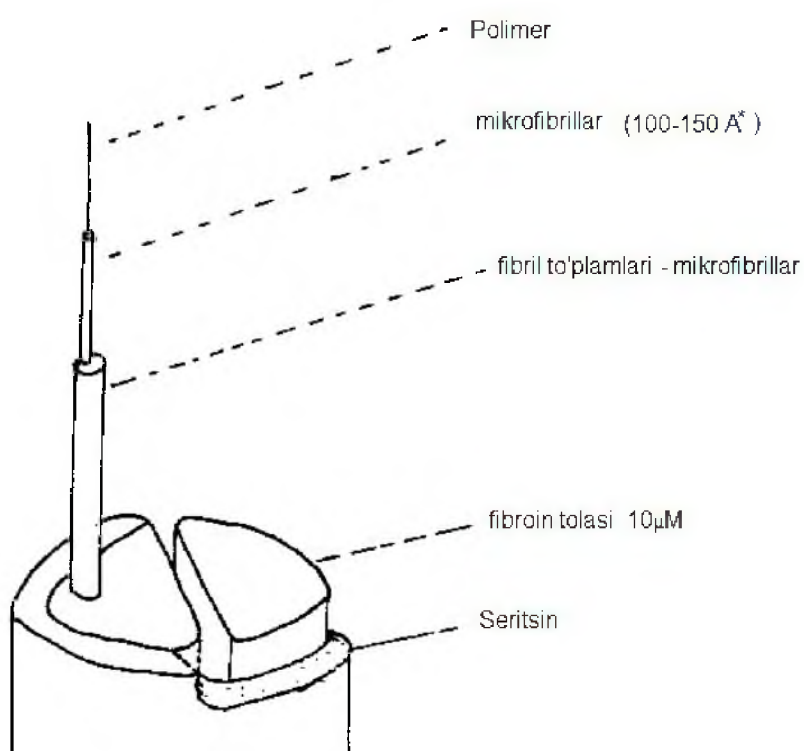


1-rasm. Ipak tolasining tuzilishi



2-rasm. Ipak tolasidagi fibroin va seritsin qismlarni ko'inishi

Quyidagi ipak fibroin tolasining strukturasi ko'rsatilgan (3-rasm).



3-rasm. Ipakdagi fibroin tolasining strukturasi

Pilla tolasining oʻrtcha diametri $10\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ boʻlib, fibroin tolalari fibril tolachalaridan iborat boʻladi. Fibrillar mikrofibrillardan tashkil topgan. Mikrofibrillarning diametri oʻrtacha $100\text{-}150\text{ \AA}$ boʻladi. Mikrofibrillar fibroin oqsil molekulalaridan tashkil topgan. Fibroin makromolekularining 20-30 tasi birgalikda bitta mikrofibril tolachasini hosil qiladi va ular birlashib fibrillarni vujudga keltiradi [3,4].

Pilla ipaki suvda erimaydi. Issiq suvda tola ustki qismini qoplab turuvchi siritsin oqsil eriydi, fibroin oqsil qismi esa erimaydi. Ipak tolasi 140°C temperaturagacha bardosh beradi. Harorat $140\text{--}170^{\circ}\text{C}$ ga koʻtarilganda toladagi oqsillar bir daniga tarkibiy oʻzgarishga uchraydi.

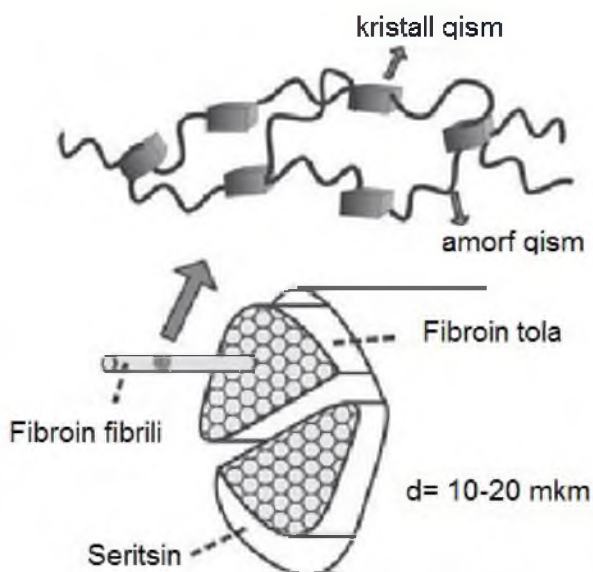
Tolaning zichligi ipakning turiga bogʻliq boʻldi. Masalan, Mulbery va Tussah ipaklari zichliklari mos ravishda $1,33$ va $1,32\text{ gr/sm}^3$ ga teng. Boshqa turdagi ipaklarning zichliklari esa oʻrtacha $1,6\text{gr/sm}^3$ boʻladi.

Tashqi omillar ipak fibroin tolasining xossasiga taʼsir koʻrsatadi. Masalan, ipak tolasiga ishlov berilgandan keyin (tabiiy ipak)–tola dastlabki tolaga nisbatan gidrofob boʻladi va bunday tola quritilgandan keyin tekstil-texnologik xarakteristikalariga ega boʻladi. Toladan nam toʻlaligicha ajratilsa, tola moʻrt boʻlib qoladi [5,6].

1.2. Ipak fibroinining kimyoviy taʼrkibi va strukturasi

Fibroin tabiiy ipakning polimer asosini tashkil qiluvchi fibrill oqsil hisoblanadi. Fibroinning oʻrtacha molekulyar massasi $M_w=(2,5\div 3,8)\cdot 10^5$ ga teng. Bu oqsillarning birlamchi strukturasi tabiiy pilla tabiati, ipak qurtining ovqatlanish mahsuloti, vaqtiga va boshqa biologik faktorlarga bogʻliq. Fibroin makromolekulasidagi eng koʻp massa miqdori (90%) *Gly*, *Ala*, *Tyr*, *Ser* aminokislota qoldiqlariga toʻgʻri keladi. Bundan tashqari fibroin makromolekulasiga juda kam miqdorda ($<1\%$) *Cys* ham bor. Fibroinning polipeptid zanjiri $6,3:1$ nisbatda gidrofil va gidrofob aminokislota guruhlarini oʻz

ichiga oladi. Fibroin molekulasi polimer zanjiri ketmaket joylashgan kristall(β -struktura) va amorf(α -spiral) qismlardan iborat.



4-rasm. Fibril qismlardagi kristallik va amorf qismlar

Kristall qismda fibroin molekulasi qatlam-qatlam tuzilgan ikkilamchi β -strukturaga ega va molekula zanjirlari antiparallel holda bo‘ladi. Molekulyar zanjir qatlamlar orasidagi masofalar 0,35-0,57 nm ko‘rinishida takrorlanadi.

Fibroin makromolekulasidagi kristal qismlardagi aminokislota guruhlarini ketma – ketligi quyidagi tartibda tuzilgan[7,8]:



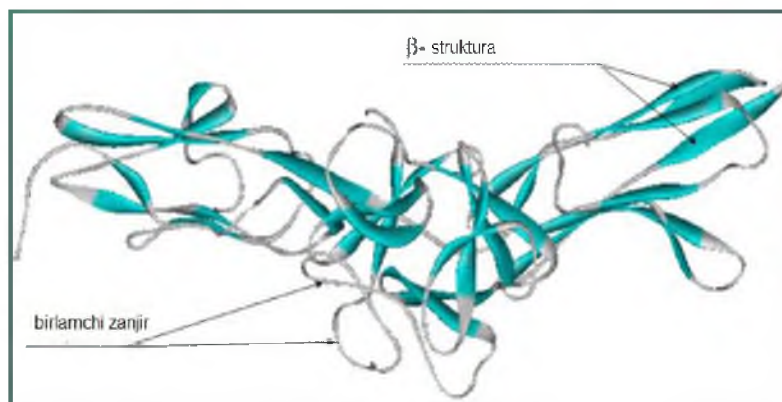
Fibroin molekulasining amorf qismi birlamchi α -spiral sturukturaga ega. Amorf qismda Gly, Tyr, Val, Ala aminokislota qoldiqlari mavjud.

Tabiiy ipak tarkibida oltingugurtli aminokislotalar bo‘lmaganligi sababli, ipak tolasida to‘lqinlar paydo bo‘lmaydi. Tabiiy ipak rentgenogrammasi shuni ko‘rsatadiki, bu oksil kristallik oblastlar—fibrillardan tashkil topilgan, shu sababli fibroin deb atalgan.

Fibrion–suvda eruvchanligi yomon oqsil. Bo‘kkan holatda makromolekularining yuqori harakatchanligi ta’minlangan sharoitda bir-biriga aylanuvchi quyidagi komformatsiyaga o‘tishlari kuzatiladi.

α -spiral $\leftrightarrow$ g'ujanak $\leftrightarrow$ β -struktura

α -spiral- takrorlanuvchi aminokislota guruhlaridan tuzilgan. Spiraldagi birturdagi atomlar (spiral qadami) orasidagi masofa 1,5Å ni tashkil etadi. Spiral orasidagi burchak esa 26° ga teng. Spiralning bitta o'rami 3,6 qism aminokislota qoldig'idan iborat. Agar bu qoldiqlarni spiral holatdan chiziqli ko'rinishga o'tkazilsa, bu masofa 5,4Å ga teng bo'ladi. Agar oqsilga tashqi deformatsion kuchlar ta'sir qildirilsa qatma-qatlangan β -struktura hosil bo'ladi. Fibroin polipeptid zanjirlarning tartibli joylashuvi (kristallanishi) undagi nam miqdorining kamayishi bilan ortadi. Bundan tashqari inert muhitda tolani termik qizdirish ham kristallanish darajasining oshishiga olib keladi [9].



5-rasm. Fibroin molekulasiining strukturasi

Polipeptid zanjirlar o'zaro har bir lentada qavatlararo-intensiv malekulalararo bog'lar bilan bog'langan. Ushbu lentalar tabiiy ipakning fibroin asosining elementar tarkibi hisoblanadi va spiralsimon shaklda o'ralgan.

1.3. Fibroinning fizik-kimyoviy xossalari

1.3.1. Fibroinning fizik xossalari

Fibroin—rangsiz qattiq kristall modda. Suvda eruvchanligi yomon oqsil hisoblanadi.

Fibroin spirtida, efirda, benzolda, atsetonda, uglerod(IV)sulfidda va boshqa organik erituvchilarda erimaydi. Kalsiy, stronsiy, bariylarning neytral muhitli

eritma hosil qiladigan tuzlari va vodorodgallogenid kislotalari, Shveytser reaktivi, ishqoriy eritmalarda kolloid sistemalar hosil qiladi. Past temperaturada (9—11°C orasida) kontsentrlangan fosfat, sulfat, xlorid kislotalar va suyuq holatdagi ammiakda eriydi [10]. Bundan tashqari kontsentrlangan $ZnCl_2$ eritmasida va nikel (II) gidroksidning ammiakdagi eritmalarida ham eriydi [11]. Fibroin mis(II) glitserati va etilendiamin mis(II)dixlorsirka va chumoli kislotalar eritmalarida yaxshi eriydi [10].

Eritmalarda fibroinning 0,7% dan 1% gacha bo'lgan konsentratsiyali zollarini tayyorlash mumkin. N-metilmorfolin-N-oksidda $74\div 76^\circ C$ da fibroin eritmasini hosil qilish mumkin [5].

Fibroinning shishalanish harorati $173\div 175^\circ C$, suvga moylligi—50,9 kJ/mol, ga teng. Fibroin gidrotron erituvchilarda eriydi, masalan, Li^+ , K^+ , Na^+ ning yodidlari va rodanidlari; Ca^{2+} , Zn^{2+} ning gologenidlari va rodanidlari; di va trixlor (yoki fluor) sirka kislotalarda eriydi. Fibroinni NaCNS ning 56 foizli suvli eritmasida 10 foizli eritmasi $25^\circ C$ haroratda qovushqoqligi juda yaxshi o'rganilgan va bu eritma uchun quyidagi ifoda tegishlidir [9]:

$$[\eta] = 0,4 \cdot 10^{-4} M_w^{0,58}$$

1.3.2. Tabiiy ipak va fibroinning sorbentlik xossalari

Noorganik sorbent moddalardan tashqari tabiiy polimer sorbent moddalar ham mavjud. Bularga misol qilib tabiiy paxta tolasidan olingan mikrokristallik sellyuloza, tabiiy ipak va tabiiy ipak tolasini gidrolizidan olingan GF moddalarini ko'rsatish mumkin.

Tabiiy ipak tolasini o'z og'irligiga nisbatan 30% gacha nam yutishi aniqlangan. Bundan tashqari [12] adabiyotda ipakga turli gazlarning sorbsiyalanishi ko'rsatilgan. Quyidagi 1-jadvalda tabiiy ipak tolasiga adsorbsiyalangan gazlar miqdori ifodalangan.

1-jadval

1kg ipakga adsorbtsiyalangan gaz ko'rsatgichlari

Gazlar	Ipakga yutilgan gaz miqdori.[litrda]	Gazlar	Ipakga yutilgan gaz miqdori.[litrda]
NH ₃	30	CO ₂	10
HCl	25	CO	2
SO ₂	25	N ₂	1
H ₂ S	15	H ₂	0,5

Fibroin tolasi ham har xil moddalarni yutish xossasiga ega. Jumladan tuzlar eritmasidan rux, qo'rg'oshin, temir, qalay, xrom ionlarini, kraxmal, shakar, yelimlar, tannin sovun moddalarini o'ziga sorbsiyalaydi.

Fibroin suvda o'ziga nam yutish imkoniyatiga ega-natijada cheklangan bo'kishi 30-40% ga teng. Sof fibroinning namlikni saqlashi ipakka nisbatan 1,2 % ga kam.

Quyidagi jadvallarda fibroinning havoda 18°C va suvda 20°C temperaturalarda bo'kish ko'rsatgichlari keltirilgan.

2-jadval.

18°C temperaturada fibroinning bo'kishi

Bo'kish	Havoda solishtirma namlik 60% da	Havoda solishtirma namlik 30% da	18°C haroratda suvda
Ko'ndalang kesimini kattalashishi, % da	3,8 %	8,9 %	18,7 %
Tolaning uzunligini kattalashishi, % da	-	-	1,3

20°C temperaturada ipak tolasini boʻkishi(Z.Zommer koʻrsatgichlari boʻyicha).

Tola parametrlari	kattalashishi, % da
Tolaning uzunligini	1,3-1,7
Qalinligi	8-9
Koʻndalang kesim yuzasi	19-46
Hajmi	43
Massasi	35-54

Pilla qobigʻiga, ipak xom ashyosida va fibroinga 50% namlikni havoda va 25°C temperaturada namlikni bir xil taqsimlanishini A.I.Lyuminovich va X.U.Usmonovlar oʻrganishgan va koʻrsatgichlarni quyidagicha ifodalashgan.

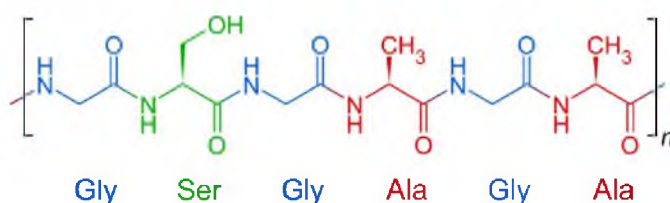
Ipak xom ashyosi	8,4
Fibroin	7,6
Pilla qobigʻida	8,8

Tabiiy ipakning amorf qismlari 70% namlikni, kristall qismlar esa 30% namlikni yutadi. Kislotalar va ayniqsa ishqorlar eritmalarida fibroinning boʻkishi ortadi. Fibroinning ishqorlarda boʻkishi qaytmas xarakterli boʻlishi mumkin. Fibroin NaCl va NaNO₃ tuzlarining suyultirilgan eritmalarida suvdagi kabi boʻkadi [13].

1.3.3. Fibroinning kimyoviy xossalari

Fibroin oqsil molekulasida amino va karbosil guruhlarini mavjud boʻlishi unda asos va kislota xossalari ega boʻlishini taʼminlaydi. Bunday xossa amfolitlik deyiladi. Fibroin oqsil molekulasida $(C_{15}H_{23}N_5O_6)_n$ umumiy formulaga mos keladi. U tipik oqsil moddalarga va aminokislotalarga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Fibroinga ishqorlar taʼsir qildirilsa, u aminokislotalargacha

gidrolizlanadi. Gidrolizda polipeptid bog‘lar uziladi. Ishqoriy muhitda fibroinni destruksiyalash metodlaridan birini Sobiq Ittifoq olimi Korchagin M.V ishlab chiqqan. Bu metodda fibroin Shveytser reaktivida eritiladi. Temperatura o‘zgarishi va kontsentrangan ishqor eritmasi ta’sirida destruksiyaga uchraydi. Fibroin tarkibidagi aminokislotalar joylashuvining ketma-ketligi quyidagicha ko‘rinishda bo‘lishi aniqlangan [10].



Kristall qismdagi aminokislota qoldiqlari



Amorf qismdagi aminokislota qoldiqlari

Fibroin sulfat kislota eritmasi bilan qaynatilib, keyin ishqor ta’sir qildirilsa, uning molekulasida zanjirida uzilishlar kuzatilib, kichik bo‘lak qismlar, misol uchun alanin, tirozin va boshqa dipeptid, tripeptidlar hosil bo‘lishi mumkin. [11].

Fibroinni H_2O_2 bilan ishlanganda H_2O_2 asosan, Gly- Ser, Gly va Met bilan ta’sirlashadi. Agar oksidlash d-metallar ishtirokida olib borilsa, Tyr ning ham yon o‘rinbosarlari ham oksidlanishi mumkin. H_2O_2 ning 3% li eritmasida 60°C da 72 soat mobaynida ta’sirlashtirilganda polipeptid zanjiridagi gidrolitik jarayoni tezlashadi va fibrion oxirigacha eriydi. Boshqa noorganik peroksidlar (persulfat, perkarbonat, perborat va boshqalar) ta’sirida ham aminokislota guruhlarining qutbli o‘rinbosarlarida parchalanish kuzatiladi, bundan tashqari polipeptid zanjirining qisman destruksiyasi ham kuzatiladi.

Optimal sharoitlarda kislotali gidrolizda polipeptid zanjirining elementar aminokislota gacha parchalanishi kuzatiladi.

Fibroinning gidroliz jarayonidan ularning bo‘kishi va erish gidratlanishi ustun turadi. Polimer substratining ionlangan guruhlarining gidratlanishi elektr maydonida orentatsiyalangan suv molekulari dipollarining ($-\text{COO}^-$; NH^{3+} va boshqa) guruhlariga ionlanishi; qutbli o‘rinbosarlarning gidratlanishi esa vodorod bog‘larini hosil bo‘lishi natijasida suv molekularining orentatsiyasi evaziga boradi. Fibroin bilan gidrat-bog‘langan suv molekulasini polipeptidning qutbli va ionlangan guruhlarining atrofdagi monoqatlam ko‘rinishda faraz qilish mumkin. Bunda gidrofob radiqallar “gidrofob ta’sirlar” effektini hosil qilib, suvdan erkin holatda qolishadi. Shunday qilib, fibroin makromolekulasidagi gidrat qatlamida o‘ziga hos tuzulgan “orolchalar” namoyon bo‘ladilar. Fibroin bilan bog‘langan suv, asosan, 15—35% (massa) ni tashkil qiladi. Polipeptidlar bilan ta’sirlar natijasida suvning dipolar orentatsiyasi (yo‘nalishi) sistema entropiysi ΔS ni kamayishiga olib keladi. Fibroin oqsilning gidratatsiya jarayonining termodinamik karakteristiklari 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval

“Fibroin oqsil-suv” sistemasining termodinamik xossalari
(298°K temperaturada, kJ/mol)

Oqsil	ΔG^r	ΔH^r	$-T\Delta S^r$
Fibroin	2748	5336	2588

Suv miqdorining oshirilishi ΔG ning qiymatini ΔH ga qaraganda ancha ko‘tarilishiga olib keladi.

1.4. Ipak qurti pilla tolasidan fibroinni ajratib olish usullari

Pilla tolasidan ipak fibroinini ajratib olish uchun toladagi seritsin va boshqa moddalarni yuvib tashlash zarur. Tolani yuvish ishqoriy muhitli qaynoq eritmada amalga oshiriladi. Qaynatilgan tola distillangan suv bilan yaxshilab yuvib tashlanadi va quritgich shkafda 70°C da 1,5 soat quritiladi.

Ipak fibroinini ajratib olishning bir necha metodlari mavjud. Ular quyidagi misollarda berilgan [14,15, 16, 17, 18, 19].

Bombyx mori ipaki fibroini birinchi bosqichda seritsindan tozalashga to'g'ri keldi. 1g vazndagi tayyorlangan ipak parchasi 500 ml li bidistillangan suvga solinib, ustiga 1260 mg soda solib eritilib, 40 minut hammomida qaynatildi. Keyin 3,6 litr distillangan suv bilan yuviladi. Bundan tashqari 500 ml bidistillangan suvda 30 min davomida qaynatiladi. Oxirgi amaliyot 3 marta takrorlandi. Tozalangan fibroin ipak xona haroratida havoda quritiladi.

Bombyx mori pilla tolasi 30 daqiqa davomida 98 °C da natriy dodetsil sulfat (NDS, 0,25%, w/v) va natriy karbonat (0,25%, w/v) aralashmasida qizdiriladi. Tolalar va eritma nisbati 1:100 (w/v) bo'ladi. Na'munalar keyinchalik xona haroratiga qadar sovutildi, uch marta suv bilan yuvildi va sutka davomida 65 °C da quritildi.

Ipak tolasidan seritsin va boshqa moddalarni yuvib chiqarish uchun 0,03 M li NaHCO₃ eritmada 1 soat qaynatiladi va suv bilan yuviladi, keyin yaxshilab quritiladi.

Tabiiy ipak chiqindisini tayyorlash uchun sovun-sodali eritmada foydalanib, unda 0,5%-soda va 20%-sovun bo'ladi. Tola massasi vanna modulida (1:50) 365÷368 K temperatura 1 soat qo'yiladi. Olingan tola 1g/l 25% li NH₄OH eritmasida 313 K da 1:50 vanna nisbatda 15 min qizdiriladi. So'ng issiq suvda 313 K da 15 min va oxirida 1,5 g/l konsentrasiyali sirka kislotada 5 min qaynatiladi. Qoldiq havoda quritiladi. Na'munada 1,5 % seritsin qoladi.

Xom ipak tolasidan 10g natriy karbonatning 6 N li eritmasidan 50 ml quyiladi va 110°C da 70 min qaynatiladi. Olingan qoldiq 100 ml suv bilan yuviladi. 10 g xom ipak tolasi natriy karbonatning 7 N li 50 ml eritmasida, 105 °C da 60 min qaynatiladi. Qoldiq 100 ml suv bilan yuviladi.

1.5. Ipak fibroinini gidroliz qilish

Ipak tolasidan kukunsimon fibroin olishning ochiq vanna modulida kislotali va ishqoriy sharoitlarda termik qizidirib olish usullari [18, 19, 20, 21] o'rganilgan.

Ipak qurti ipakidan 10 g va eman ipak kuyasi xom ipakidan 10 g alohida-alohida 1,2 N li xlorid kislota eritmasiga solinadi va 24 soat davomida 70°C haroratda ushlanadi, keyin 30 daqiqa davomida aralashtiriladi va cho'kma Byuxner vorokasida filtrlanadi va qoldiqqa 400 ml suv asta-sekin aralashtirgan holatda quyiladi. Qoldiqqa 120 ml suv quyiladi va 12 soat o'tib, 2n li ishqorning suvli eritmasi bilan muhit pH i 7,0 bo'lguncha ishlov beriladi va 120 ml suv bilan yuviladi, unda ipak kukuni qoladi.

Cho'kma suv bilan uch marta, vakuum ostida Byuxner vorokasida filtrlash orqali har safar yuviladi. Olingan cho'kmaga 96% etanol quyiladi 2 soat tutiladi va keyin etanol filtrdan o'tkazib yuboriladi. Tut ipaki tolalari 10 g dan 5,5 g oq kukun va eman ipaki 10 g dan 9,5 g tolasimon qoldiq olinadi.

10 g ipakni 100 ml 5% suvli oksalat kislota eritmasidan quyiladi va 115°C da 3 soat davomida ushlab turiladi. Keyinchalik eritma dekantatsiya qilinadi va tolalar uch marta suv bilan yuviladi va xona haroratida 2 soat davomida suvda saqlanadi. Shundan so'ng, suvli natriy gidroksidi eritmasi bilan pH i 7ga kelguncha ishlov beriladi, qoldiq suv bilan uch marta yuviladi va tolalar 700 ayl/min tezlikda sentrifugalanadi suv qoldiqlaridan ozod qilinadi. Qoldiq xona haroratida quritiladi va maydalanadi. Og'irligi 8 gramm bo'lgan, oq rangli kukun olinadi.

10 g ipak kurtaklari sovun va soda eritmasidan ifloslangan qismlari yuviladi, filtr qog'ozlari orasida siqiladi va stakanga qo'yiladi. 120 °C haroratda 3% suvli oksalat kislota eritmasi va 5 soat vaqt davomida saqlanadi. Eritma dekantatsiya qilinadi, tolalar uch marta suv bilan yuviladi, keyin yana 2 soat xona haroratida suvda saqlanadi. Natijada natriy gidroksid bilan pH 7 ga neytralizatsiya qilinadi, uch marta suv bilan yuvib tashlanadi. Qoldiq 700 ayl/min tezlikda sentrifugalanadi. Olingan qoldiq xona haroratida quriting. Qoldiq xona haroratida

quritiladi va maydalanadi. Og'irligi 7,5 gramm bo'lgan, oq rangli yumshoq kukun olinadi.

10 kg tozalangan pilla 1,68 kg 2,8% kaliy gidroksid eritmasida 103-105°C da 3 soat tutib, har doim aralashtiriladi. 3 soat tugaganidan keyin, reaksiya aralashma sovutiladi va oziq-ovqat kislotalari (sirka yoki limon) bilan neytrallanadi. Neytrallash tugagach aralashma 0,10 mikron o'lshamli filtdan vakkumda 30 °C da haroratda o'tkaziladi. Na'muna quritgichda quritiladi(80°C).

Tozalangan pilla 10 kg si KOH ning 1,32 kg (2.2%) eritmasida 4 soatgacha gidroliz qilinadi. Shunday qilib seritsin hosil bo'lishi 34% va fibrion moddasining 60% bo'ladi.

Tozalangan pilla 10 kg si KOH ning 2,1 kg (3.5%) eritmasida 2,5 soatgacha gidroliz qilinadi. Shunday qilib seritsin hosil bo'lishi 49% va fibrion moddasining 41% bo'ladi.

Tozalangan pilla 10 kg si KOH ning 1,32 kg (2,6%) eritmasida 3,5 soatgacha gidroliz qilinadi. Shunday qilib seritsin hosil bo'lishi 30% va fibrion moddasining 44,5% bo'ladi.

Tozalangan pilla 10 kg sini 1,8% li kaliy gidroksid eritmasining 50 l eritmasida 4,5 soatlik gidrolizdan so'ng, tolalarning gidrolizlanmagan iplari qoladi. Bu gidroliz notekis borganini bildiradi. Hosil bo'lish unumlari seritsin 31% va fibrion-41%.

10 kg tozalangan pilla, 2-misoldagi kabi gidrolizlanadi, lekin KOH o'rniga NaOH ishlatiladi. Natijada, gidroliz to'liq emas va gidroizlanmagan tolalar qoladi. Hosil bo'lishlari sericin - (26%) va fibrion - 39% ni tashkil qiladi.

Xom ipak tolasidan 10 g natriy karbonatning 6 N li eritmasidan 50 ml quyiladi va 110 °C da 70 min qaynatiladi. Olingan qoldiq 100 ml suv bilan yuviladi. Olingan tola 50 ml 5N li suvli vodorod peroksid eritmasiga qo'shiladi va 17 daqiqa davomida 95 °C da qizdiriladi. Hosil bo'lgan cho'kma 100 ml suv bilan aralashtirib, Byuxner vorokasida filtrlanadi. Olingan cho'kma xona haroratida filtr qog'ozida quritilishi kerak. Quruq tola osongina maydalanadi. 7,5g ipak oq kukuni olinadi. Umumiy jarayonlar vaqti 87 min,

10 g xom ipak tolasi natriy karbonatning 5N li 50 ml eritmasida, 120 °C da 80 min qaynatiladi. Qoldiq 100 ml suv bilan yuviladi. Shundan so'ng, tola vodorod peroksidning 50 ml 4N li suvli eritmasi ichiga solib, 20 min davomida 45 va 100 °C da jarayon olib boriladi. Hosil bo'lgan cho'kma Byuxner vorokasida yuvib va xona haroratida quritiladi. 7,5g quruq oq rangga ega ipak kukuni olinadi. Jarayonning davomiyligi 100 minut.

10 g xom ipak tolasi natriy karbonatning 7N li 50 ml eritmasida, 105 °C da 60 min qaynatiladi. Qoldiq 100 ml suv bilan yuviladi. Shundan so'ng, tola vodorod peroksidning 50 ml 6N li suvli eritmasi ichiga solib, 15 min davomida 90 °C da jarayon olib boriladi. Hosil bo'lgan cho'kma Byuxner vorokasida yuvib va xona haroratida quritiladi. 7,5 g quruq oq rangga ega ipak kukuni olinadi. Jarayonning davomiyligi 75 minut.

Tabiiy ipak chiqindisini tayyorlash uchun sovun-sodali eritmada foydalanib, unda 0,5%-soda va 20%-sovun bo'ladi. Tola massasi vanna modulida (1:50) 365÷368 K temperatura 1 soat qo'yiladi. Olingan tola 1 g/l 25% li NH_4OH eritmasida 313K da 1:50 vanna nisbatda 15 min. qizdiriladi. So'ng issiq suvda 313 K da 15 min va oxirida 1,5g/l konsentrasiyalı sirka kislota eritmasida 5 min qaynatiladi. Qoldiq havoda quritiladi. Na'munada 1,5 % seritsin qoladi[18].

Gidrolizlovchi agent sifatida HCl eritmalarining turli xil konsentratsiyali ishlatiladi. Tabiiy ipak fibroini gidrolizlovchi agent eritmasida 2÷48 soat davomida 368±2K haroratda qaynatiladi.

Olingan mahsulot filtrlanadi va distillangan suv yordamida to neytral holatga kelgunicha yuviladi. Na'muna havoda quritiladi.

Gidrolizlovchi agentning turli konsentrasiyalı eritmalarida olingan gidrolizgan fibroinning kristallik darajalari va zarralar o'lchamlari quyidagi jadvalda berilgan.

6-jadval

HCl da olingan zarralar	KD, %	zarrachalarning minimal o'lchami	zarrachalarning maksimal o'lchami	zarrachalarning o'rtacha o'lchami
Ipak fibroin tola	55	-	-	-
2 N lida	62	30,0	385	108,8
4 N lida	50	7,7	54	27,0
6N lida	44	7,7	38	18,0

1.6. Ipak fibroinning suvli eritmasi olish

Ipak fibroin tolalarini kalsiyl, litiyli tuzlari va chumoli kislota eritmalarida eritish usullari o'rganilgan [14, 15, 16, 17, 22, 23, 24]. Fibroinning suvli eritmalarini olishning usullari quyidagi misollarda berilgan.

130 mg yuvilgan ipak tarkibida 389 mg CaCl_2 , 388 mkl $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ va 544 mkl H_2O o'z ichiga olgan 1 ml eritmaga solinadi. Aralash suvli hammom ichida 5 soat davomida isitiladi, bunda ipak butunlay eritiladi. Olingan eritma 12 100 g da 7 minut davomida sentrifugalanadi. Supernatant 500 ml bidistillangan suvga nisbatan diyaliz qilindi, 5 marta 30 daqiqa davomida dializlash o'zgartiladi. Fibroin eritmasi 7 daqiqa davomida sentrifugalanagan fibroin kontsentratsiyasi spektrofotometrik usulda aniqlandi, to'liq uzunliklari 280 nm bo'lib, molyar ekstinksiv koeffitsienti $473480 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ qabul qilingan bo'lib, aminokislota ketma-ketligida ipak fibrion og'ir zanjirning ekstinksiv koeffitsienti nazariy hisoblangan (raqamiga muvofiq keluvchi qiymat, UniProt: P05790 ma'lumotlar bazasida).

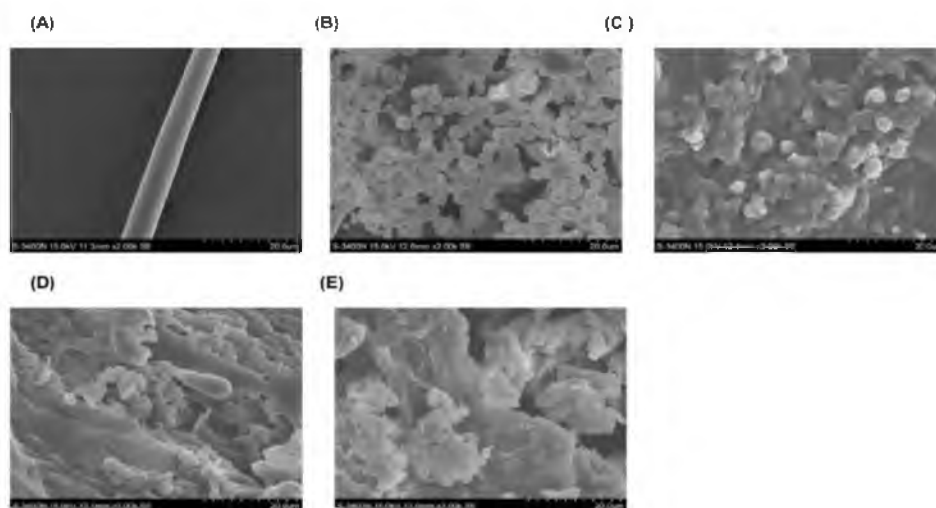
Chumoli kislotada ipak fibroin eritmasini tayyorlash

Yuvilgan ipakning bir qismi bilan chumoli kislotada 20 mg/ml nisbatda 30 min davomida suv hammomida 40°C isitilganda eriydi. Olingan eritma 5 minut davomida sentrifugalanadi.

Ipak tolalarini kalsiy-spirtli eritgichlarida qayta ishlash

Yuvilgan fibroin tolalari tarkibida CaCl_2 , metanol yoki etanol va suv (1:2:8 mol) dan iborat eritmasida va etanol yoki metanol bilan aralashtiriladigan

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eritmasida (1:2 mol) alohida idishlarda 65°C da suvli hammomda 1 soat davomida qizdirib eritiladi. Ipak tolalari va eritma bilan nisbati 1:20 (m/v) bo'ladi. Ipak fibroinining suvli eritmasi oqayotgan suvga qarshi diyaliz orqali olinadi. Keyinchalik, diyaliz qilingan probirka liyofiliz qilindi. Quruq ipak kukunlari (CaCl_2 -etanol eritmasi bilan ishlangan fibroinlar) yoki uning qismlari 4°C darajada saqlanadi.



6-rasm. B. mori ipak fibroinining SEM fotosuratlarini turli yechimlar bilan tayyorlangan.

(A) ipak fibroini. (B) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - metanol eritmasidan tayyorlangan ipak fibroin.

(C) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -etanol eritmasidan tayyorlangan ipak fibroin.

(D) CaCl_2 -metanol - H_2O -eritmasidan tayyorlangan ipak fibroin.

(E) CaCl_2 -etanol - H_2O -eritmasidan tayyorlangan ipak fibroin.

Ipak tolasidan seritsin va boshqa moddalarni yuvib chiqarish uchun 0,03 M li NaHCO_3 eritmada 1 soat qaynatiladi va suv bilan yuviladi, keyin yaxshilab quritiladi.

Tozalangan tola 60°C da chumoli kislota, litiy xlorid eritmalarida eritiladi. Tayyorlangan eritmaning 1ml hajmida 250 mg oqsil bo'ladi.

Shveytsariya standarti ipak tolalari uchun qovushqoqlik aniqlash bo'yicha ko'rsatilganidek, taxminan 0,07 g ipak tola 9,3 M litiy bromid eritmasida eritiladi. Eritma suv hammomida tolalar to'liq eriguncha 3 soat davomida 60 °C da saqlanadi. Sellyuloza membranasi trubkasida (molekulyar og'irlik 12,8 kDa, Sigma) 3 kun davomida toza suvga qarshi diyaliz qilinadi. Diyaliz eritmadan LiBr ni chiqarish uchun har 12 soatda almashtiriladi.

Pilla tolasini 0,02 M li Na_2CO_3 eritmasida 30 daqiqa 70°C temperatura bilan ishlov berilganda seritsin erib, fibroin tolasi qoladi. Tola distillangan suv bilan yuviladi. LiBr ning 9,3 M li eritmasiga fibroin tolalari solinib, 60°C harorat bilan 4 soat qizdiriladi. Jarayon oxirida fibroin eriydi va eritmani 48 soat dializ qilinadi. Eritmani cho'kindilalardan tozalash uchun 7 daqiqa sentrifugalanadi. Natijada konsentrlangan (7,2%) fibroinning suvli eritmasi hosil bo'ladi.

Pilla tolasidan ma'lum miqdor olib, 0,5% li Na_2CO_3 eritmasida 35 min qaynatiladi. Fibroinni eritish uchun 80°C haroratda CaCl_2 ning spirt-suvli aralashmasidan (1:2:8 mol nisbatda) foydalaniladi. Natijada fibroin- CaCl_2 li eritma hosil bo'ladi. 10 minunt sentrifugalab (5000 ayl/min) cho'kma ajratib olinadi va eritmani 72 soat davomida dializ qilinadi. Hosil bo'lgan konsentrlangan fibroin eritmasini spektrofotometrik analiz qilinganda 280 nm to'liq uzunlikli sohada maksimal yutilish kuzatiladi.

1.6.1. Nanofibroin zarralarini olish

Bombyx mori ipak qurti pillasi qobig'i 70°C da 0,5% Na_2CO_3 eritmasida 35 min qizdiriladi. Keyinchalik olingan tolani 80°C da kalsiy xlorid, spirt va suvning ($\text{CaCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:2:8 mol nisbati) aralashmasida eritildi. Ipak fibroinining tuzli eritmasi 10 daqiqada 5000 rpm tezlikda sentrifuga qilinganidan so'ng, supernatantdan CaCl_2 , kichik molekulalar va ba'zi aralashmalarni chiqarib tashlash uchun toza suvga qarshi 72 soat davomida doimiy ravishda diyaliz qilindi. Natijada paydo bo'lgan ipak fibroini eritmasi termostatda 40 °C da saqlanib, ipak fibroin nanozarralarini tayyorlash uchun quyidagi tajribalarda qo'llanildi. Sutsimon ipak

fibroinining eritmasidagi suv va organik erituvchilarini bir vaqtning o'zida aralashmadan chiqariladi. Ushbu oqsil zarralari suvsizlanadi va mikroqismlarning yig'ilishi natijasida asta-sekin cho'kindi paydo bo'ladi. Ipak fibroini oqsilining nanozarralarning zarralarni ajratish uchun 20 000 rpm da qayta sentrifuga qilinib aralashmadan tozalanadi. Tadqiqotdan so'ng ipak proteinini in vitro oqsillarni va yetkazib beriluvchi nanozarralari (500—2000 nm) qo'lga kiritiladi[25].

1.6.2. Ipak fibroinining molekulyar og'irligini aniqlash

Ipak fibroinining molekulyar og'irligini aniqlashning “silliqlik bo'lmagan elektroforez” va o'lchamlarni chiqarib tashlash xromatografiyasi (SEC) eng so'nggi usulari hisoblanadi[26,27,22]. o'lchamlarni chiqarib tashlash xromatografiyasi (SEC) va viskozimetriya birgalikda qo'llash qulay va arzon.

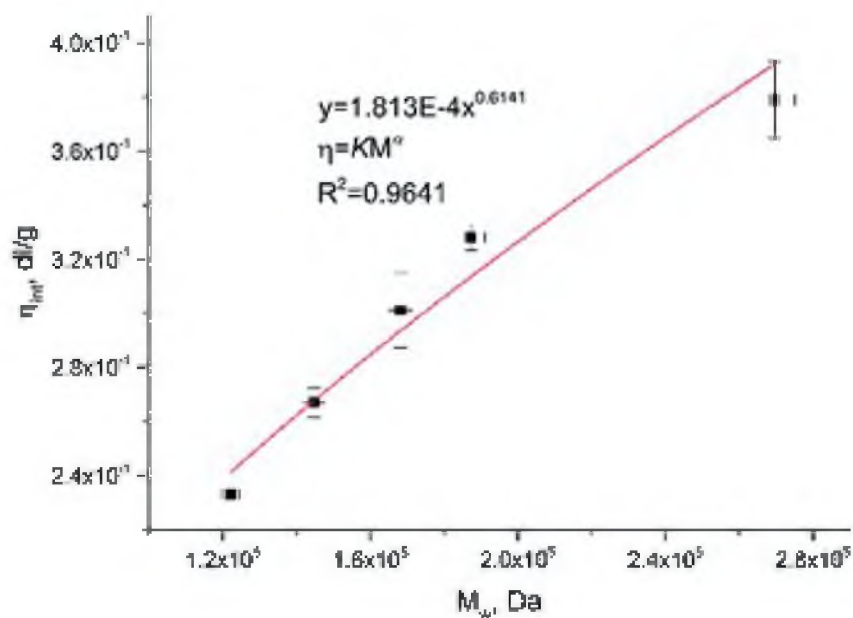
Kapillyar elektroforez tizimi (IH) yordamida ipak fibroinining molekulyar og'irligini (M_w) aniqlash uchun oddiy bo'lmagan gel elakli kapillyar elektroforez usuli (NGSCE) usuli ishlab chiqilgan. Usul pH=8,8 bo'lgan fon elektrolitlari—polietilen glikol, tris (gidroksimetil) aminometan (Tris) va natriy dodesil sulfat (SDS) uch komponentiga asoslangan. NGSCE migratsiya muddati bilan standart oqsillarni M_w o'rtasida yaxshi uzviy bog'liklar aniqlangan. Qayta tiklangan ipak fibroinining molekulyar og'irligi $M_w=83$ kDa atrofida va molekulyar og'irligi taqsimoti (M_{WD}) bilan bog'likligi aniqlangan. Ushbu mutlaq qiymat Lauril natriy sulfat-poliakrilamid gel elektroforezidan (SDS-PAGE) olingan natijadan ko'ra kamroqdir, ammo ularning M_{WD} shakllari shuni ko'rsatadiki, ipak fibroinning og'irligi M_w uchun NGSCE aniq va sezgir.

Bombyx mori fibroinidagi o'lchamlarni chiqarib tashlash xromatografiyasi (SEC) va viskozimetriya yordamida molyar massa taqsimotlari va o'rtacha molar massalarning o'zgarishi natijalari bilan Mark-Houwink-Sakurada koeffitsientlarini aniqlangan. SEC ikkita yorug'likning tarqalishi va differentsial parchalanish indeksleri va ko'p burchli lazer nurini tarqatuvchi detektorlarning (SEC-DRI-MALLS) konfiguratsiyasi qo'llanilgan. SEC-MALLS texnikasi yordamida olingan

ichki qovushqoqliklar va molyar massalarining mutlaq qiymatlari o'rtasidagi nisbatdan hisoblangan koeffitsientlar $K=1,813 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$ ($\pm 1,74 \times 10^{-5}$), $a=0,614$ (± 0.068). Parametr **a** ning qiymati LiBr eritmasidagi ipak fibroin molekularining termodinamik jihatdan yaxshi eruvchan moslashuvchan polimer molekulasiga kabi harakat qilishini ko'rsatadi.

7-jadval.

O'tish vaqti	$\eta_{\text{int}}, \text{ dl g}^{-1}$	Std. dev.	$M_w, \text{ Da}$	Std. dev.
0	0,379	0,0141	269 700	5394
1	0,328	0,00456	187 290	3750
3	0,301	0,0138	168 200	3360
5	0,267	0,00536	144 780	2890
7	0,233	0,01035	122 100	2440



7-rasm. Fibroin eritmasining qovushqoqligi va molekulyar massasi orasidagi bog'liqlik grafigi

Namuna tayyorlash. Suvli LiBr ning to‘yingan eritmasi ko‘proq litiy bromidni erishi to‘xtagunga qadar LiBr ning deionlashgan suvga bosqichma-bosqich qo‘shilishi bilan tayyorlanadi. Bunday eritma qattiq yopilib, 24°C da 24 soat davomida saqlanadi. Polimerizatsiya darajasiga qaramasdan, ipak to‘qimasidan kamida 1,00 g ipak tolalarning qovushqoqlik testi uchun Shveytsariya standarti tomonidan taklif qilinganidek, to‘yingan lity bromid eritmasida eritiladi. Eritmalar, suv hammomida na‘muna to‘liq erigunga qadar 60 °C da 3 soat davomida termostatda qo‘yiladi. Cho‘kma Schotta filtri (filtr turi G11) yordamida filtrlanadi. LiBr tarkibidagi fibroin kontsentratsiyasining ifodasi 30 mg/sm^{-3} va 150 g/sm^{-3} oralig‘ida bo‘ladi. Shisha viskozometr Matviskometer SCAN-C15:62 ni termostat-THERMO Haake P5 suv xamomida 20°C ga yetgunicha ushlab turiladi.

$$\eta = \frac{t_x}{t_0} \quad \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \eta_{int} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)}{(1 + 0,5\eta_{sp})} \quad \eta_{int} = KM_w^\alpha$$

1.7. Polimer-metall komplekslarning umumiy tasnifi

Polimer metall komplekslari makromolekulalarning funktsional guruhlari va oraliq metall ionlari (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} va boshqalar) o‘rtasidagi o‘zaro ta’sir natijasida bo‘ladi. Odatda, metall ioni va polimer ligand orasidagi bog‘lanish donor-akseptor ta’sir orqali amalga oshadi, ya’ni muvofiqlashtiruvchi bog‘(xelat komplekslari) yoki ligand protonini ionli bog‘ hosil qilish uchun metall ion bilan almashtirish orqali hosil qilish mumkin. Metall ionlari akseptor, bog‘lanish hosil qilish uchun juft elektroni bilan ta’minlovchi O-, -N, -S, -F, -Cl, polimer zanjirlari donorlardir. Kichik molekulali kompleks birikmalarda odatda metallning muvofiqlashtiruvchi sonini 4 yoki 6 tashkil qiladi.

Makromolekulyar ligandlar uchun 1:1, 1:2, 1:3 yoki 1: 4 kompozitsion markazlari shakllanishi mumkin. Oraliq metalli ionlarining koordinatsion sohasidagi bo'sh vakansiyalar boshqa past molekulyar moddalarning molekularlari tomonidan ishg'ol qilinadi. Qamrab olish jarayonida polimerik ligandning konformatsiyalanish o'zgarishi metallar ionining kordinatsion sonining va komplekslarning barqarorligi sobitligini hisoblash natijalariga sezilarli ta'sir ko'rsatishi mumkin.

Polimer-metall komplekslarining xarakterli xususiyati, past molekulyar og'irlikdagi ligand-metal majmualaridan farqli o'laroq, ketma-ketlikda hosil bo'ladi. Bu polimer zanjirlarida faol ta'sir o'tkazish markazlarining yuqori xususiy zichligi bilan bog'liq. "Polimer effekti" polimer-metall ion komplekslarini shakllantirishda muhim rol o'ynaydi. Polimer-metall komplekslarining olinishi va ularning xossalarini A.A.Xolmo'minov, L.V.Kurinskiy, T.V.Budtov, N.T.Zokirova va boshqa olimlar ishlarida keltirilgan[18].

A.A.Xolmo'minov, F.F.Nurgaliyeva, L.V.Kurinskiy, R.S.Tillayev tomonidan karboksimetilsellulozaning natriyli uzining fibroin bilan aralashmasi eritmaları o'rganilgan. Bunda fibroinning dimetilformamiddagi eritmalarining qovushqoqligiga suv karboksimetilsellulozaning natriyli tuzlarining suvli eritmalarining ta'siri o'rganilgan. Eritmadagi ionlararo ta'sirni va eritmaga tarkibni mustahkamlovchi yoki tarkibni buzuvchi ta'sirlarni xarakterlovchi Jons-Dol tenglamasi parametrlari o'rganilgan va ular karboksimetilsellulozaning natriyli tuzi makromolekulalari va oqsil makromolekulalariaro ta'sir borligini isbotlashdi. Bunda olingan polimer komplekslarining qovushqoqligi, optik zichligi (D) va pH muhiti o'rganilgan.

Olingan eritmaları viskozimetrik, potensiometrik va spektrofotometrik tekshiruvlarda karboksimetilsellulozaning natriyli tuzining karboksilat anionlari; dissotsilanmagan COOH guruhlari va serisinning -NH₂, CO- guruhlari orasida elektrostatik ta'sirlanishlar va vodorod bog'lar interpolimer ta'sirlashuvlarni mavjudligini vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan yoki elektrastatik ta'sirlashuvlar

bilan izoxlashadi. Bu qovushqoqlik, potensiometyra, optik zichlik, nurni ikki sindirish egri chiziqlarida namoyon bo'ladi.

Termodinamik parametrlar Na-KMS-kollagen orasida suvli eritmada mejmolekulyar ta'sirning oshishi va interpolimer kompleks hosil bo'lishidan dalolat beradi. Bunda polimer komplekslar aynan izoelektrik nuqtadan pastda pH muhit 4,7 ga teng bo'lganda kuzatiladi. Bunda kallogen molekulalari musbat, Na-KMS makromolekulalari esa manfiy zaryadlanadilar. Na-KMS tabiiy polielektrpolimerlar bilan interpolimer komplekslar hosil qilish qonuniyati, asosan, sun'iy polielektrolitlar bilan komplekslar hosil qilishga o'xshash va bunda Gibbs energiyasi, Entropiya va ekzotermik effektning manfiy o'garishi bilan boradi: sistema kompleks hosil bo'lishida ko'proq tartiblangan holatga o'tadi. Bu tartibli holat vodorod bog'lar orqali stabillashadi. Lekin bunda polikomplekslardagi makromolekulalar ta'siri intensivligi turlicha va interpolimer komplekslarning xossalari bir-biridan farq qiladi.

Sopolimer-metall va polimer-metall-sopolimer sistemalarida o'zaro ta'sirlar. Polimer-metall komplekslar quyidagi yo'llar orqali olinishi mumkin: 1) ichki molekulyar va molekulalararo "tikish"; 2) polimer ligandlarining stabil komplekslar bilan o'zaro ta'sirlashuvi (bunda metallning markaziy ioni past molekuli ligand bilan maskirovka qilingan); 3) monomer-metall ionlari juftliklarini polimerlanishi; 4) metal ionlarini polimer panjarasiga kiritish orqali.

Al, Cu, Co ionlarining KMS ning makromolekulalari bilan bog'lanish jarayoni potensiometrlik titrlash usuli yordamida o'rganilgan. Bunda pH muhitining yuqori diapazonida metall ionlarining elektrostatik bog'lanishining borishi ko'rsatilgan. Viskozimetrik usul orqali KMS eritmasi konsentratsiyasining oshishi bilan KMS ning makromolekulalararo tikilish effekti oshishi o'rganilgan. Shunday qilib, kuchsiz kislotali, neytral va ishqoriy muhiti diapozonlarida KMS ning Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ionlari bilan tikilishi kuzatiladi.

T.V.Budtov va uning shogirdlari KMS ning aminli efirlariga tikilga natriy poliakrilat asosidagi gidrogellarning yuqori bo'kuvchanligini o'rganishgan. Tajriba namunalari I-valentli metall tuzlarining eritmalarida ta'sirlantirilganida

gidrogelning bo'kmagan na'munasiga tuzli,, eritmaning konsentrlanishi effekti'' kuzatiladi.

Nostexiometrik polielektrolit kompleksi (N-PEK) hosil bo'lishiga olib keluvchi qaytar interpolielektrolit reaksiyalari turlicha funksional makromolekulyar sistemalar barpo qilishda qo'llanilishi mumkin. Bunday polielektrot komplekslar Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} kabi metall ionlarini mustahkam bog'lash xususiyatiga ega. Bunda hosil bo'lgan polimer-metall komplekslari stexiometrik polielektrolit komplekslar (s-PEK) kabi ham, suvda eruvchi N-PEK kabi ham bo'lishligi va bir-biriga aylanishi ham mumkin.

Polimer-metall-sopolimer uchligining kompleks hosil bo'lishi va katalitik aktivligi o'rganilgan. Bunda polimer- Fe^{2+} metall kompleksining gel hosil qiluvchi poliakril kislota (GPAK)-etilendiamin(EDA) uchligi o'rganilgan. Fe^{3+} -EDA va GPAK komplekslari vodorod peroksidni kichik tezlikda parchalaydi. Bunda metall va ikkala ligandning kombinatsiyasi Fe^{+3} , GPAK, EDA qatorida juda aktiv. „ FeCl_3 -GPAK-EDA'' komplekslarining aktivligi „ FeCl_3 -PAA- GPEI'' kompleksi aktivligi bir tartib yuqoridir.

„ FeCl_3 -GPAK-EDA'' kompleksida yuqori katalitik aktivlikning namoyon bo'lishi-kompleksning siljishi bilan tushintiriladi, bu siljish H_2O_2 molekulalari bilan koordinatsion bog'lanish tufayli sodir bo'ladi.

EDA ning polimerlanishi nafaqat siljigan kompleks hosil bo'lishida, balki H_2O_2 molekulalarining reaksiya zonada aktivlanishida ham ifodalanadi. Lekin „ FeCl_3 -GPAK-EDA'' kompleksining aktivligi vaqt o'tishi bilan pasayadi.

GPEI ning stabillash xossalari EDA ga nisbatan yuqori. GPEI ga fermentlarning(katalizatorlarning) immobillash kompleksning stabilligini oshiradi.

N.T.Zokirova, X.I.Akbarov, R.S.Tillaevlar esa polimer kompleks triadalari hosil qilishda poliakril kislota-polietilenimin sistemasiga Cu^{2+} ionlarini qo'shishni o'rganishgan. Sistemaga metall ionini kiritish, quyi molekulyar ionning polimer reagenti bilan konkurensiyasi (raqobati) tufayli, yarim ion komplekslarni yemirilishiga olib keladi. Lekin, polietilenimindagi azot atomidagi ajralmagan elektron juftlik koordinatsion-to'yinmagan metallar bilan donor bog'larini hosil

qilish qobiliyatiga ega. Shunday qilib, tikilgan sopolimer eritmalari va ularning polikomplekslarining murakkab xususiyati polimer komponent makromolekulalari orasida polikomplekslar hosil bo'lish natijasidir.

Ipak fibroinining mis, temir, kumush metall ionlari bilan kompleks hosil qilish va ularni xossalari kam o'rganilmagan.

1.8.Nanozarralar va ularni olish metodlari

1.8.1. Nanozarracha va nanozarrachalarning o'ziga xos xususiyatlari

«Nano» degan qo'shimcha «nanos» degan grek so'zidan (uning tarjimasi – «mitti», «karlik», hattoki «kichkina chol») olingan bo'lib, biror birlikning milliarddan bir qismi degan ma'noni anglatadi: masalan, 1nanometr, 1 nanosekund va h.k. Fizikada nanozarrachalar deganda o'lchamlari 1nanometrdan (1nm) 100 nanometrgacha bo'lgan ob'ektlar tushuniladi. ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=10^{-6}\text{mm}=10^{-3}\text{mkm}$). Albatta, nanoob'ektlarga xos xususiyatlar o'lchamlarning 0,1 nm dan bir necha o'n nanometrgacha bo'lgan soxasida ayniqsa yorqin namoyon bo'ladi. Bu soxada nanoob'ektlarning hamma xossalari (fizik-mexanik, termo, elektr, magnit, optik, kimyoviy, katalitik va boshqa xossalar) makroob'ektlarnikidan keskin farq qilishi mumkin. Boshqacha aytganda, fizika va boshqa tabiiy fanlar shu davrgacha atom va molekulalarning xossalarini ancha chuqur o'rgandi, ulardan xosil bo'lgan makroob'ektlarni ham har taraflama o'rganib, ulardan hayotda o'z ehtiyojlari uchun keng foydalanishni yo'lga qo'ydi. Lekin XX asrning oxirigacha fanda o'lchamlari $1\div 100\text{nm}$ bo'lgan ob'ektlar (zarralar)ning xossalari o'rganilmay qolgan, shuning uchun bu soxaga tegishli ob'ektlarni yangi dunyo deb atash mumkin, ularning xossalarini tekshirish fanda 30—40 yil avval boshlandi. Bu fanga nanotexnologiya deb nom berildi va u keng tarqaldi.

Ingilizcha ma'noga ega bo'lgan «nanotechnology» so'zini birinchi bo'lib yapon olimi professor Norio Taniguchi 1974-yilda taklif etgan edi. U bu terminni o'sha yili Tokioda bo'lib o'tgan xalqaro konferentsiyada (International Conference on Precision Engineering) «Nanotexnologiyaning asosiy printsiplari haqida» («On

the basic Concept of Nanotechnology»)) degan ma'ruzasida ishlatdi. Shunga qaramasdan nanotexnologiya tushunchasiga ta'rif berish protsessi hali ham to'xtamagan, ba'zan bu masala qizg'in munozaralarga sabab bo'lmoqda.

U yoki bu ob'ektni nanoob'ektlar qatoriga kiritishning aniq kriteriylari bo'lmasa ham, lekin ma'lum fizik jarayonlar, masalan ob'ektlar o'lchamining ularning xossalariga keskin ta'sir ko'rsatishi bu muammoni yechishi mumkin. Bunday xodisa fizikada «o'lcham effekti» deb ataladi. Ammo berilgan ob'ekt ba'zibir xossalariga nisbatan o'zini mikroob'ektdek tutishi mumkin.

Nanodunyoning aniq chegaralarini chizib berish ancha qiyin ish. Adabiyotda nanotexnologiyaga o'nlab ta'riflar berilgan.

Qanday omillar (sabablar) nanotexnologiyalarni rivojlantirishga turtki bo'lyapti? Ularning ba'zilari quydagilardir:

- traditsion materiallarning tarkibini o'zgartirmasdan turib ularning xossalarini radikal ravishda o'zgartirish mumkin

- printsipial yangi materiallarni yaratish mumkin

- kvant effektlarini qo'llash mumkin

- maxsulotlarning (buyumlarning) o'lchamlarini kamaytirib, kattaligini atom (yoki molekula) darajasiga olib tushish va ularda yangi funktsiyalarni bajarish qobiliyatini paydo qilish

- tabiatda bor nanostrukturalardan (asosan biologik nanostrukturalardan) effektiv foydalanish imkoni kuchaydi

- traditsion texnologiyalar chegarasida umuman yechib bo'lmaydigan masalalarni qo'yish va yechish

- material va energiyani sarflashni kamaytirish va atrof muhitni zaharlashni deyarli yo'q qilish.

Nanosistema o'lchamlari 100 nm dan oshmagan nanozarrachalardan iborat. O'z navbatida bunday nanozarracha yanada kichik bo'lgan zarrachalardan—klasterlardan—moddaning eng kichik «g'ishtlaridan» tuzilgan bo'ladi. Klasterlarning o'lchamlari 10 nm dan oshmaydi. Ana shu klasterlar darajasida har

xil kvant effektlari (jarayonlari) namoyon bo‘ladi. Aytilganlarni tablitsaga solib keltiramiz, bu har xil ta’riflar ichida bizga adashib ketmaslikka yordam beradi:

8-jadval

Zarracha holati	bir necha atom	klasterlar	nanozarrachalar	kompakt jism
Zarracha diametri, nm	$0,1 \div 0,3$	$0,3 \div 10$	$10 \div 100$	100 dan katta
Atomlar soni	$1 \div 10$	$10 \div 10^6$	$10^6 \div 10^9$	10^9 dan katta

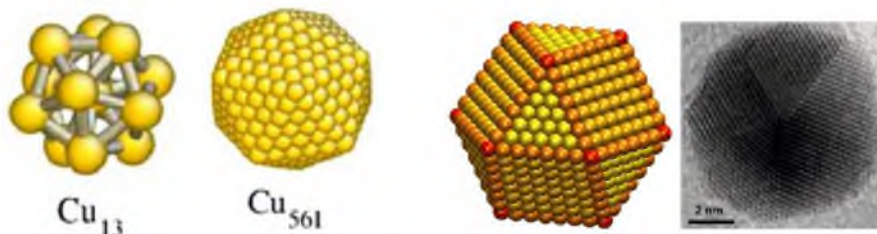
Hozirgi paytda qanday moddaligi, klasterning shakli va atomlar o‘rtasidagi bog‘lanish tipiga qarab juda ham ko‘p nanoob’ektlar mavjud. Ulardan birinechta turini keltiramiz:

Inert gazlar atomlaridan tuzilgan zarrachalar. Bunday atomlarning elektron qobiqlari to‘yingan bo‘ladi, shuning uchun ular o‘zaro kuchsiz Van –der – Vals kuchlari bilan bog‘langan bo‘ladi. Bunday zarrachalar 10—100K temperaturada yashaydi,temperatura 100 K oshganda zarrachalar bo‘linib ketadi.



Metall zarrachalar. Bir nechta atomdan iborat metall klasterlarda ham kovalent, ham metall bog‘lanish tiplari bo‘lishi mumkin. Metall nanozarrachalari katta reaksiyon tabiatga ega bo‘ladi va ko‘pincha katalizator sifatida ishlatiladilar.

Metall nanozarrachalari ko‘pincha oktaedr, ikosaedr, tetradekaedr shakliga ega bo‘ladilar (10-rasm).



8-rasm. Mis nanozarrachalari

Metallarning 10 nm. dan kichik nanozarrachalari ortiqcha sirt energiyaga ega va ularning kimyoviy faolligi juda katta, ular o‘zaro aktivlash energiyasi ta’sirlashib agregatlar hosil qiladi. Boshqa kimyoviy birikmalar bilan ta’sirlashib yangi xossalarga ega moddalar xosil bo‘ladi.

Atomlardan metallar nanozarrachalari hosil bo‘lganda ikki jarayon yo‘ldosh bo‘ladi: bu turli kattalikka ega metallik yadrolarning hosil bo‘lishi bo‘lsa ikkinchisi zarrachalarning o‘zaro ta’sirlashishi natijasida ularning ansambllari, ya’ni nanostrukturalarning tashkil topishi hisoblanadi.

Deyarli nanozarrachalar sintezining barcha usullari nanomuvozanat metastabillik holatdagi nanozarrachalarning olinishiga olib keladi, ikkinchi tomondan esa, bu muvozanatsizlik bashorat qilinishi qiyin yangi kimyoviy o‘zgarishlarni amalga oshirishga yordam qiladi.

Nanozarralarda atomlarning ko‘pi sirtida bo‘ladi va zarrachalarni kichiklashgan sari sirtida atomlarning soni ko‘payadi. Zarrachalarning faolligiga nafaqat atomlarning soni balki atomlarning o‘zaro masofasi ham rol o‘ynaydi. Ularning erkin holda atrof muhit bilan ta’sirlashmasligi faqat vakuumda bo‘ladi.

Metall nanozarrachalarining organism uchun ijobiy ta’sirlari anchagina. Eng avvalo, kumush zarrachalarining bakteritsid va antivirus aktivligi juda katta. Kumush konlarining antimikrob xossalari insoniyatga ko‘p asrlardan beri ma’lum bo‘lib kelgan. Agar suvni kumush filtrdan o‘tkazilsa, bunday suvdan anchagina kasal chaqiruvchi bakteriyalar yo‘qoladi, shuning uchun bunday suv buzilmasdan, rangi o‘zgarmasdan uzoq yillar saqlanishi mumkin.

XIX asr oxirida fransuz vrachi Ben’e Krede kumush ionlari tutuvchi eritma bilan sepsis kasallikini davolash usulini yaratgan.

1942-yilda ingliz olimi R.Benton Birma—Assam yo‘nalishida yo‘l quruvchilar o‘rtasida tarqalgan xoleriya va dizenteriya epidemiyasini kumush ionlari tutuvchi eritma bilan to‘xtatgan. Buning uchun ishchilarga 0,01 mg/l konsentrsiyada kumush ionlari tutgan suv berilgan.

Tajribalar shuni ko‘rsatgan-ki, kumush nanozarrachalari bakteriya va viruslar bilan kumush ionlariga qaraganda 1000 martadan ham ko‘proq effekt bilan

kurashar ekan. Eksperimentda nanozarrachalarning o'ta kichik kontsentratsiyasi ham hamma ma'lum viruslarni (shu jumladan SPID virusini) ham o'ldirgani ko'rildi.

Tibbiyot xodimlari yaxshi bilishadi, antibiotiklar nafaqat viruslarni, ular zarar yetkazgan hujayralarni ham o'ldiradi. Lekin nanozarrachalar unday emas—ular faqat viruslar va mikroblarni o'ldiradilar, to'qimalardagi hujayraga esa ta'sir ko'rsatmaydilar. Bilamiz-ki mikroorganizmlarning qobig'i alohida xossali oqsil moddasidan(murein) iborat bo'ladi. Bu oqsil moddasi bakteriyani kislorod bilan ta'minlab turadi, bu kislorod esa mikroorganizmdagi glyukozani oksidlaydi (boshqacha aytganda «yoqilg'i» yonadi) va energiya ajralib chiqadi. Ana shu yerda nanozarracha oqsil modasini «ataka» qilib ishdan chiqaradi, natijada bakteriya kislorodsiz qoladi va energiya bo'lmagach, o'ladi(12-rasm).



9-rasm

Agar virusning qobig'i (obolochkasi) bo'lmasa, baribir, nanozarracha uni o'ldiradi. Lekin odam va hayvonlarning hujayralari «sifatli» devor bilan (membrana bilan) o'ralgan, unga nanozarracha hech qanday xavf tug'dirmaydi.

Kumush kabi mis metalli ham antibakterial xossalari aniqlangan. 1893-yilda Shvetsarsiyalik botanik Karl Negel dunyoda birinchi bo'lib, mis va kumushning antibakterial xossalarini tajribada isbotlagan. Karl Negel mis va kumush ionlarining 10^{-5} - 10^{-6} M konsentratsiyali eritmasida zaxarli bakteriyalar

butkul nobud bo'lishini aniqlagan. Mis nanozarrachalarining antibacterial ta'siridan tashqari boshqa ahamiyatli xossalari ham mavjud.

Mis zarralari organizmdagi metabolizm jarayoni normal kechishini ta'minlaydi. Biologik katalizator-fermentlar ta'rkibiga (sitoxromoksitaza, tirozinaza, askorbatoksitaza) kiradi. Mis nanozarralari ta'sirida xavfli ochiq jarohatlar tez bitishi aniqlangan[29][30].

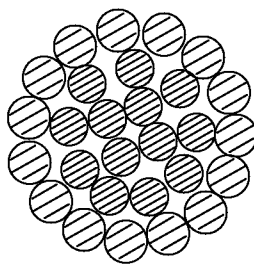
1.8.2.Nanozarrachalarning fizik xossalari va nanozarrachalarda sirt yuzaning ahamiyati

Ilmiy adabiyotda ko'pincha «nanozarracha» so'zining o'rniga «klaster» so'zi ishlatilib kelingan [29]. Klaster deganda ikki yoki undan ko'p molekulalar birlashib hosil qilingan strukturani tushuniladi. Klaster kichik bo'lishi ham, yoki gigant masshtabda ham bo'lishi mumkin, uning o'lchami 1 nm dan 1000 nm gacha bo'lishi mumkin. Klasterlarning turlari ko'p bo'ladi, ularga misol sifatida fulleren molekulalarini va nanotrubkalarini keltirish mumkin. Bu kitobchada biz «nanozarracha» so'zi bilan ish ko'ramiz, nanotexnologiya­ning fundamentida yotgan qonunlarni o'rganish uchun shu so'z bizga yetarlidir, lekin kerak bo'lganda «klaster» so'zi ham ishlatiladi.

Nanozarrachalarning o'ziga xos (spetsifik) xossalarga ega bo'lishining sabablari ko'p, biz ularni ikki guruhga bo'lamiz:

1. Nanozarrachalarning ochiq yuzasi va bir jinsli bo'lmagan materiallarni ajratib turuvchi chegara yuzasining katta roli
2. Moddaning atom – molekulyar tuzilishida diskretlikning yaqqol namoyon bo'lishi va nanohajmda o'lchamli kvant effektlari.

Zarrachani sharcha deb qarasak, uning yuzasidagi yupqa qatlamdagi atomlar sonining ulushi α zarrachaning radiusi kamaygan sari oshaveradi(10-rasm), chunki:



10-rasm

$\alpha \approx \frac{S}{V} \approx \frac{R^2}{R^3} = \frac{1}{R}$ (S-zarrachaning yuzasi, V- uning hajmi, R-uning radiusi) Bundan tashqari yana bilamiz-ki, yuzadagi atomlarning xossalari modda ichidagi (yoki hajmdagi) atomlarning xossalaridan farq qiladi, chunki bu atomlar atrofdagilar bilan xajmdagilarga qaraganda boshqacharoq bog'langan: yuza atomlari bir tarafdin, hajm atomlari esa to'rt tarafdin bog'langan.

Yuzadagi atomlar bog'larining bir qismi bo'sh (egallanmagan) bo'lganligi uchun atomlar orasida rekonstruktsiya yuz berishi va u yerda boshqacha tartib o'rnatilishi mumkin. Yuzada yana atrof muhitdan yutilgan atom va molekulalar, oksid plenkalar bo'lishi mumkin.

Agar atom nanozarrachaning qirrasida, chuqurlik yoki do'ng joyida joylashsa (u yerlarda koordinatsion son kichik bo'ladi), u holda bu zarrachaning kimyoviy va katalitik faolligini oshiradi.

Elektronlarning ochiq yuza bilan ta'sirlashuvi yuzada maxsus yuza xolatlarini (Tamm holatlarini) keltirib chiqaradi, defektlarning ta'sirlashuvi esa taqiqlangan zonada lokallashgan elektron xolatlarini yuzaga keltiradi.

Aytilganlar va yana boshqa sabablar yuzadagi yupqa bir qatlamni moddaning yangi bir xolati deb atashga fundamental asos bo'la oladi. Qattiq jismning yuzasini o'ziga xos alohida bir dunyo deb atash mumkin, unda qattiq jism xossalaridan tashqari yana suyuqlik va gaz xossalari ham namoyon bo'lishi mumkin. Yana shuni aytish kerak-ki, zarrachaning yuzi uning ichidagi defektlarni o'ziga tortib olish xususiyatiga ega, boshqacha aytganda yuza hajmdagi defektlarni o'ziga tortib (so'rib) olish kuchiga ega, u shu bilan zarracha ichini defektlardan tozalaydi, uni yanada takomillashtiradi.

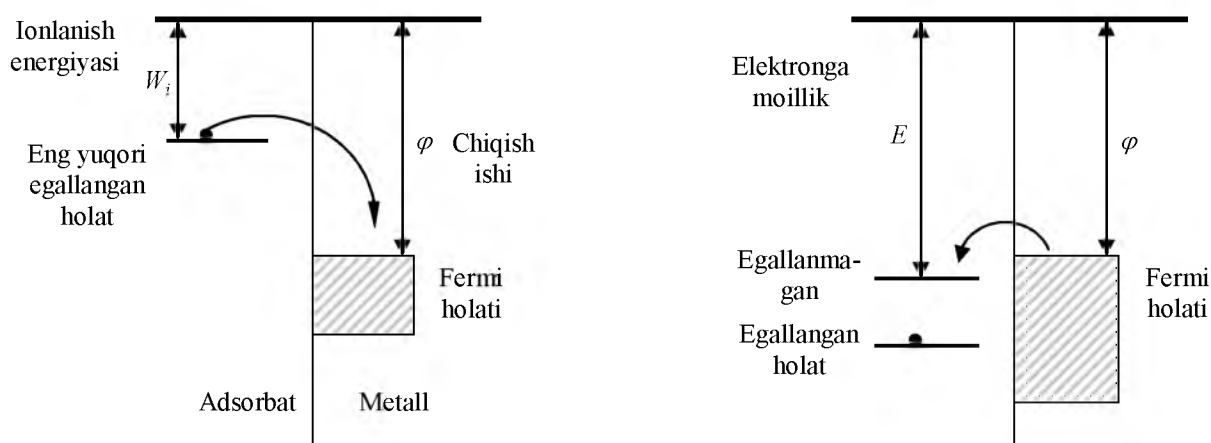
Zarrachaning yuzasi haqida gap yuritilar ekan, uning xossalarini belgilab beradigan protsess haqida – unsur atom va molekulalarning adsorbtsiyasi haqida ham alohida aytib o‘tishimiz kerak. Bilamiz-ki, monokristallarning toza yuzasi yuqori vakuumda olinadi. Agar yuzadagi monoqatlamda $10^{15} \frac{am}{cm^2}$ ta atom bor desak, oddiy sharoitda adsorbtsiya qilingan atomlarning monoqatlami deyarlik bir zumda hosil bo‘ladi. Gazlarning kinetik nazariyasiga ko‘ra, R bosimda 1 sm^2 yuzaga 1 sek ichida M masssaga ega bo‘lgan gaz atomlarining urilishlar soni quyidagi ifoda bilan aniqlanadi.

$$N = \frac{P}{\sqrt{2\pi M \kappa T}}$$

Bu yerda κ – Boltsman doimiysi. Xona xaroratida $N=2 \cdot 10^{19} P/M^{1/2} \text{ sm}^2 \text{ sek}^{-1}$. Agar bosimni $R=10^{-6} \text{ Pa}$ (10^{-8} Torr) va $M=20 \div 30$ deb hisoblasak yuza $10^2 \div 10^3$ sekund ichida bir monoqatlam gaz qatlami bilan qoplanar ekan. Demak, vakuumni yanada chuqurroq qilinsa, masalan 10^{-9} torr qilinsa, bunday bosimda bir necha oylar davomida adsorbtsiya kuzatilmasligi mumkin.

Adsorbtsiya ikki turli bo‘ladi–fizikaviy va kimyoviy. Fizikaviy adsorbtsiyada molekulalar yuza bilan Van–der–Vaal’s kuchlari bilan bog‘lanadilar, kimyoviy adsorbtsiyada (xemosorbtsiyada)–kimyoviy reaksiyalar yordamida. Adsorbtsiya bo‘layotgan atom yuza bilan elektron almashinib ionizatsiya bo‘lishi mumkin:

Zonalar nazariyasi bo‘yicha, agar atomning elektron bilan egallangan energetik xolati qattiq jismning Fermi holatidan yuqori bo‘lsa, atomdagi elektron qattiq jismga o‘tadi va atom musbat ionga aylanadi. Lekin atomning egallanmagan xolati Fermi holatidan pastroq bo‘lsa, u holda elektron qattiq jismdan atomga o‘tadi va u manfiy ionga aylanadi. Bunday protsesslarning extimolligi atom va qattiq jism o‘rtasidagi barerning balandligiga bog‘liq.



11-rasm. Adsorbtsiya bo‘layotgan atomning energetik holatlari.

Klasterlarning (nanozarrachalarning) ko‘pgina xossalarini analiz qilishda oddiy termodinamik model ularning bir qancha muhim xossalarini chuqurroq tushunishga imkon berishi ma’lum. Biz bu yerda termodinamikaning nanoklasterlarni o‘rganish uchun kerak bo‘ladigan eng minimal tushunchalari haqida informatsiya berib o‘tamiz.

1.8.3. Nanozarrachalarning sintezi va ularni stabillash usullari

Nanokimyoda ishlatiladigan va tadqiq etiladigan 1÷10 nm. kattalikka ega zarrachalar kolloid kimyo usullariga o‘xshash kondensatlash va disperslash orqali sintez etiladi[31]. Masalan, mexonokimyoviy maydalash, gaz fazasidan kondensatlash, plazmakimyoviy usulda sintez etish va boshqalar. Bu usullar nanokompozitlar, nanomateriallar yaratishga imkon beradi.

Boshqa guruh usullarga, o‘ta past haroratda kondensatlash, kimyoviy va fotokimyoviy qaytarilish, lazer yordamida bug‘lash (parga aylantirish) va keyinchalik kondensatlash kabi usullar misol bo‘ladi. Bu usullar yordamida yangi materiallar yaratish katta muammo hisoblanadi.

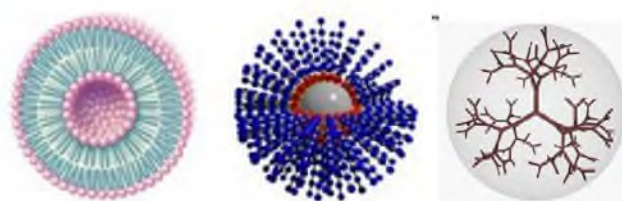
Nanokimyoda, zarrachalar alohida atomlar asosida olinsa “pastdan yondashish” usuli, disperslash yordamida olinsa “yuqoridan yondashish” usuli deb aytiladi.

“Pastdan yondashish” usuliga: a) Kimyoviy usullar, masalan, oksidlanish $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2[\text{S}] + 2\text{H}_2\text{O}$; qaytarilish $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2[\text{Ag}] + \text{H}_2\text{O}$, o‘rin almashish $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} = [\text{AgJ}] + \text{KNO}_3$ reaksiyalarga asoslangan usullar hamda b) fizikaviy usullar–kondensatlash, suyuqlikda cho‘ktirish yoki bug‘lashga asoslangan usullar misol bo‘la oladi. Bu usullar kolloid kimiyada ham ishlatiladi.

Nanokimyo “Pastki chegarasi” atomlar “Ustki chegarasi” klasterlardagi atomlar soni hisoblanadi. Qaysi atomlar sokida kimyoviy hossalarning o‘zgarishi to‘xtasa, o‘sha son “Ustki chegara” xisoblanadi. Nanokimyo o‘lchami bir xil yoki bir-biriga juda yaqin nonozarrachalar olinishiga xarakat qilinadi, ularning strukturasi olinish usuliga qarab o‘zgaradi. Masalan, disperslash yordamida olingan zarracha dastlabki materiyaning tuzilishini saqlaydi, kondensatsiya usulida olinganda zarrachada atomlarning joylashishi turlicha bo‘ladi va bu ularning elektron tuzilishiga ta’sir etadi.

Kimyoviy qaytarilish usuli suyuq fazada, suvli va suvsiz muhitlarda amalga oshiriladi. Metall zarrachalari olinsa boshlang‘ich ob’ekt sifatida uning tuzidan foydalaniladi. Qaytaruvchilar sifatida alyumogidridlar, borgidridlar, gipofasfat, formaldegid ishlatiladi.

Kimyoviy qaytarilish usuli ko‘p olishlik jarayon hisoblanadi, shuning uchun unga oksidlovchi-qaytaruvchi juditlarning tarkibi va konsentratsiyasi, t° , pH ta’sir etadi. Mitsella, emulsiya va dendromerlarda zarrachalar soni bo‘yicha reaksiya o‘tkazish usullari. Emulsiya, SFM ning mitsellalari, dendramerlar o‘ziga xos nanoreaktorlar sifatida qaraladi.



12-rasm

Dendrimerlar yangi tipdagi makromolekulalar bo‘lib, ular yuqori molekulyar massaga ega, eritmalarining qovushqoqligi nisbatan past bo‘lib, eritmalar xajmiga shakli va fazoviy tuzilishga ega. Ularning o‘lchami 2—5 nm. atrofida bo‘lib,

tarmoqlangan bo‘ladi, molekulalarining oxrida kutubli guruxlar saqlanadi. Makromolekulalarda markaziy yadro va takrorlanadigan oralig‘ birlik bor bo‘lib, ularning soni kam bo‘lsa-uch o‘lchamli sferik tizim shaklida bo‘ladi.

Nanozarrachalar g‘ovaklik strukturalarda, masalan, chokitlarda ham sintez qilinadi, chunki ularning g‘ovaklari va kakallarining o‘lchami ma‘lum kattalikka ega. Metall zarrachalari olinganda ularning bug‘lari tseometda kondensatlanadi.

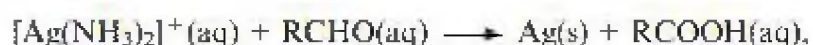
SFM moddalar eritmalarining ma‘lum kontsentratsiyalarida (QQM dan yuqor kontsentratsiyada) tizimlar, ya’ni mitsellalar hosil qiladi. Molekulalarining qutubli qismi tashqarida bo‘lgan mitsellalar to‘g‘ri, ichkarida bo‘lgan teskari mitsella deyiladi. Makromolekulalar nonozarrachalarning sirti qoplab stabilizatorlar rolini ham bajaradi.

Metall nanozarrachalarining olishning bir necha xil metaodlari mavjud [32, 33, 34]. Masalan, kumush nanozarrachalar sintezlashning quyidagi metodlarini ko‘rsatib o‘tish mumkin.

Sitratli metod (Turkevich metodi). Bu metodni 1951-yilda Turkevich yaratgan. Turkevich bu metod asosida daslab oltin nanozarrachalarni sintezlagan. Buning uchun eritma muhitida AuCl_3 ni sitrat natriy bilan qaytarib oltin nanozarrachalarini olingan. Shu tajribaga o‘xshash tarizda AgClO_4 eritmasida natriy sitrat bilan kumush nanozarrachalari sintezlangan.

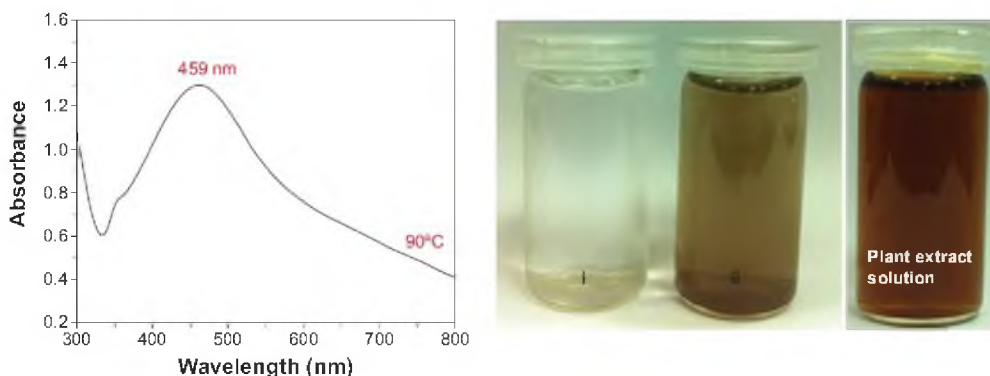
Borgidridli metod. Bu metod bugungi kunda keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi. Bu metodda biror stabillashtiruvchi agent eritmasi muhitida 0°C da Ag^+ ionlarini NaBH_4 bilan qaytarib kumush nanozarrachalari ($d=1\text{—}10\text{nm}$) sintezlanadi.

Organik qaytaruvchi moddalar bilan olish metodi. Kumush tuzlarining ammiakli kompleks birikmalarini organik qaytaruvchilar asosan, aldegidli guruhli organik birikmalar ishtirokida qaytarib kumush nanozarrachalarini olinadi.



Kumush nanozarrachalarini o‘lchami eritma muhiti temperaturasiga bog‘liq. Masalan, 27, 30, 35°C haroratda mos ravishda zarrachalarning o‘rtacha diametrlari

20, 30 va 40 nm ga teng o'lchamli bo'lib, hosil bo'ladi. Eritmadagi kumush nanozarrachalari UB-spektrlari 418÷460 nm sohalarda yutilish namoyon qiladi.



13-rasm. Kumush nanozarralari eritmasi va UB-spektri

Oltin nanozarrachalarini olishning bir qancha usullari bor. Ulardan biri AuCl_3 eritmasiga metanolni qaytaruvchi va alkantiollarni stabillashtiruvchi agent sifatida ta'sir qildirganda oltin nanozarralari hosil bo'ladi.

Mis nanozarralarini sintezlashning ham bir qancha metodlari mavjud.

Askorbin kislotali metod. Bunda askorbin kislota mis(II) ionlarini ishqoriy muhitli eritmada jelatin stabillashtiruvchi agenti ishtirokida qaytarib mis nanozarrachalari sintezlanadi.

Gidrazinli metod. Hidrazin yordamida $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ ni ishqoriy muhitda qaytarib mis nanozarralarini sintezlab olinadi. Bunda mis nanozarrachalarini stabillashtiruvchi agent sifatida natriy dodetsilsulfat- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ qo'llash mumkin.

1.8.4. Metall nanozachchalarini sintez qilish metodlari

Nanozarralarni olish usullari fizik va kimyoviy usullarga bo'linadi. Fizik usulda nanozarralar katta metall zarrachalarni kolloid darajada maydalash tegirmonida yoki ultratovush dispersiyasida, ultrabinafsha nurlar ta'sirida hosil bo'ladi. Kimyoviy usulda esa, nanozarralar metall ionlari eritmasida kimyoviy qaytarish natijasida olinadi [35—45]. Natriy borgidrid, gidrazin, natriy sitrat, glyukoza, askorbin kislotasi va boshqalar qaytaradigan vositalar sifatida ishlatiladi.

Qaytarilish turli sharoitlarda amalga oshiriladi. Kumush nanozarralarni barqarorlashtirish katta ahamiyatga ega, chunki ular tezkor oksidlanishi va osonlikcha agregatlashishi bor.

Kumush nanozarralar sintezi kumush nitrat suvli eritmasi (AgNO_3) qaytarilishi bilan amalga oshirildi. Qaytarilish agenti sifatida glyukoza ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) foydalaniladi. Barcha eritmalarini bidistillangan suv bilan tayyorlanadi. Kumush nitrat eritmalarini glyukoza bilan 1:1 nisbatda aralashtirish orqali tayyorlandi. Aralashmani ammoniy gidroksidi eritmasi bilan qayta ishlash orqali $\text{pH}=8-9$ gacha olib boriladi, chunki kumush nanozarralarining o'lchamlari pH ga bog'liq. Aralashmaga 120 daqiqa davomida $96-98\text{ }^\circ\text{C}$ harorat ta'sir ko'rsatiladi. Olingan zol yuqori chastotali toklar yordamida stabillashgan. Olingan zol sariq rang bo'ladi, shunday qilib, zol rangi kumush nitrat va glyukoza konsentratsiyasi va o'rtacha zarracha o'lchami bilan bog'liq.

Kumushning nanozarralari olish uchun Tollens reaksiyasi qo'llaniladi:

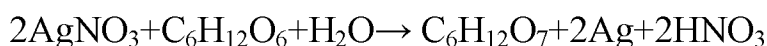


Kumush oksidning ammiakli kompleksi kumush nitratning ammiak bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi:



Glyukoza boshlang'ich bosqichida kumush ionlarini qaytarib kichik klastelar ko'p miqdorda hosil bo'lib, keyinchalik katta agregatlari vujudga keladi.

Glyukoza ham qaytaruvchi vosita, ham stabilizator hisoblanadi. Glyukoza oksidlanish mahsuloti-glyukon kislotasi- nanozarracha yuzasida adsorbsiyalanishi va ularning o'sishini kuzatish mumkin. Berilgan sharoitda olingan kumush NZ agregatsiyaga moyil emas. Kimyoviy reaksiya jarayonida tavsiya etilgan sxema:



Nanokompozitlarni o'rganish uchun fizik-kimyoviy usullar kompleksi qo'llanilgan: optik (spektrofotometriya SF-26), elektron mikroskopi (mikroskop JSM 6490 LV), mikro-rentgen spektr analizi, sinxron issiqlik tahlil qilish (sinxron issiqlik analizator - NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®).

Nanozarralarning xarakterli xususiyati elektromagnit to'liq bilan kuchli va o'ziga xos ta'sir o'tkazish hisoblanadi. 2 nm dan ortiq bo'lgan nanozarrachalarning absorbsiyalanish spektrlarining xususiyati mavjudligi keng tarqalgan sirt plazmon rezonans chizig'i (PPR) ko'rinadigan hududda yoki uning yonida joylashgan yaqin-UB maydoni. Absorpsiyon spektrida 430 nm to'liq uzunligida ma'lum maksimum belgilandi. 5, 13 kun davomida ta'sirlanganidan keyin, amalda zolning assimilyatsiya spektri zarrachalarning faol to'planishi yo'qligini ko'rsatadi. 50 nm gacha bo'lgan o'lchamdagi kumush zarrachalariga mos keladigan maksimal to'liq uzunlik 430 nm.

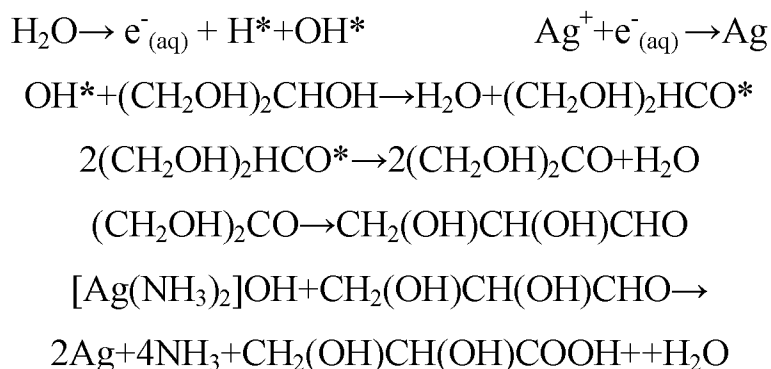
Kumush nanozarrachalari fotosuratlarini skanerli elektron mikroskopi orqali olingan. Kattaliklari 50 nm gacha bo'lgan nanozarrachalardan tashqari, 160 nm gacha bo'lgan yirik agregatlar ham uchraydi. Zolning tarkibi mikrorentgen spektr analizi yordamida tekshirildi. Ko'rsatgichlar kumushning zol namunasida uning nano-zarrachalari shakllanganini tasdiqlaydi[36].

Kumush ultra tovush yordamida ham olish mumkin. Olish usullari quyidagi misollarda keltirilgan.

1-misol: AgNO_3 ning 10 g 4% etil spirtli eritmasiga NaOH ning 1% li 40 g eritmasini aralashtirish orqali kumush oksidi cho'kmasi tayyorlanadi. Cho'kma yuviladi va cho'kmaga 40 g etil spirtga solinib, undan Ag_2O erib ketgunicha ammiak gazi o'tkazib, kumush oksidining ammiakli etanol eritmasi olinadi. Keyin, olingan eritmaga 50 g **glitserin** solinadi va reaksiya aralashmaga 5 daqiqa davomida chastotasi 22 kHz bo'lgan akustik kavitatsiya ta'sir qildiriladi. Eritma quyuk jigar rangga kiradi. O'rtacha hajmi 9 nm bo'lgan kumush zarralar olinadi.

2-misol: AgNO_3 ning 10 g 4% etil spirtli eritmasiga NaOH ning 1% li 40 g eritmasini aralashtirish orqali kumush oksidi cho'kmasi tayyorlanadi. Cho'kma yuviladi va cho'kmaga 40 g etil spirtga solinib, undan Ag_2O erib ketgunicha ammiak gazi o'tkazib, kumush oksidining ammiakli etanol eritmasi olinadi. Keyin, olingan eritmaga 50 g **etilen glikol** solinadi va reaksiya aralashmaga 5 daqiqa davomida chastotasi 22 kHz bo'lgan akustik kavitatsiya

ta'sir qildiriladi. Eritma quyuq jigar rangga kiradi. O'rtacha hajmi 11 nm bo'lgan kumush zarralari olinadi.



Turli xil nurlar ta'sirida kumush nanozarrachalarini olish mumkin. Elektron nurlari ta'sir qildirib, kumush nanozarrachalari olinadi.

1-misol: Aralashtirgich bilan jihozlangan idishga polivinil-pirolidon solib, to'liq eritmaguncha kuchli ravishda aralashtirgan holda 20% li eritmasi olinadi.

Boshqa bir idishda, xona haroratida kumush nitrat tuzini suv bilan kuchli aralashtirish bilan 8% li kumush tuzi eritmasi olinadi. Kumush nitrat eritmasi va polimer eritmasi 1:15 massa nisbatda kuchli aralashtiriladi va eritma 5 sm qalinlikda bir qatlam shishadan yasalgan tekis idishga quyiladi. Idishga 15 kGr (kilogrey) singdirish dozali tezlashtirilgan elektron nuri ta'sir qildiriladi.

Jarayon to'xtatilgandan so'ng, eritma yangi idishga quyiladi va 2,0 % kumush eritmasi bo'lishi uchun distillangan suv bilan suyultiriladi.

2-misol: 1-olish usulidagi Polivinilpirolidon o'rniga tibbiy dekstran ishlatiladi.

3-misol: 1-olish usulidagi kumush nitrat o'rniga kumush asetat ishlatiladi.

4-misol: 1-olish usulidagi 15 kGr singdirish dozadagi tezlashtirilgan elektron nuri o'riniga 5 kGr dozadagi nur qo'llanildi. 5 kGr dan kam dozalardagi nurlar kumush ionini kolloid kumushga aylanishini ta'minlay olmaydi.

5-misol: 1-olish usulidagi singdirishi 15 kGr dozadagi elektron nuri o'riniga 30 kGr singdirish dozadagi tezlashtirilgan elektron nuri ta'sir qildiriladi. 30 kGr dan kattaroq dozalar polimer stabilizatorining radiatsion destruksiyaga olib kelishi mumkin.

Ag-nano zarrachalarini sintezi ham suvli muhitda, ham etanol-suv erituvchilari aralachmasida bir qator eksperimentlar o'tkazilgan.

Suvli muhitda sintez qilichning odatdagi usuli quyidagicha: $[\text{NaBH}_4] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l konsentratsiyali natriy borgidrid eritmasi $t=0^\circ\text{C}$ ga qadar sovutilib, keyin kuchli aralashtirish bilan kumush nitrat $[\text{AgNO}_3] = 10^{-3}$ mol/l. Umumiy reaksiya tenglamasi quyidagicha:



Reaktiv eritmalari hajmidagi o'zgarishlarning konsentratsiyasi nisbatlarini aniqlash uchun foydalanildi. Keyinchalik, natijada olingan zollar sedimantatsiya tahlili CPS DC 24000 diskdagi ultrasentrifuga tekshiruvda ko'riladi.

Konsentratsiyasining nisbati $[\text{AgNO}_3 \text{ eritmasi}]/[\text{NaBH}_4] = 1/10$ bo'lganda, sedimantatsiya tahlili olingan natijalar ko'rsatdiki zarrachalarning 85% i $10 \div 15$ nm o'lchamli ekan, shuningdek $50 \div 100$ nm li zarralar ham bor. Nisbati $[\text{AgNO}_3 \text{ eritmasi}]/[\text{NaBH}_4] = 1/6$ tomonidan olingan zol, bir necha boshqa xususiyatlari bor. Ularning miqdori bilan zarracha diametri taqsimlash funktsiyasi grafiki va vazn zarrachalar ko'p $1 \div 30$ nm o'lchamli va $30 \div 70$ faqat bir oz miqdorda borligi, yuqoridagi ko'rsatilgan tajribaga nisbatan, bir kam polidisperslik indeks ko'rsatdi. Zolni sedimantatsiya tahlili vaqti 15 kunda yakunlandi. Lekin bu namunalarda barqarorlik, farq yo'q edi.

Tajribalarni o'rganish-suvda amalga oshirildi. Ushbu tajriba va avvalgi usulning standart prototipi orasidagi farq faqatgina NaBH_4 ning suvda emas, dastlab etanol (NaBH_4) = $2 \cdot 10^{-3}$ da eritilganidan iborat. Ushbu texnikaning afzalligi shundaki, spiropiranlar etanolida yaxshi eriydi (suvda uning eruvchanligi haqida gapirish mumkin emas): bu molekulalarning kumush NZ yuzasida osongina so'rilishini ta'minlaydi.

Ushbu usul bo'yicha bir nechta eksperimentlar o'tkazildi, bu optimal konsentratsiyali nisbati $[\text{AgNO}_3]/[\text{NaBH}_4] = 1/10$ ni ko'rsatdi. Bunday texnikada olingan namunalarning sedimentsion tahlilidan so'ng, zarralar diametri bo'yicha ularning soni grafiki aksariyat zarralarning 10 dan 15 nm gacha bo'lgan hajmini ko'rsatdi. Biroq, 15 dan 70 nm diametrli zarrachalar mavjudligiga qaramasdan,

bunday zolning polidispersligi ko'rsatkichi kalibrlash eritmasi sifatida ishlatilishi mumkin bo'lgan darajada past bo'ladi.

Biroq, bunday zollar ham beqaror ekanligini isbotladi. Buning sababi shundaki, bu usulda borgidrid faqat qaytaruvchi vosita sifatida xizmat qiladi va Turkevich uslubidagi sitrat anionidan farqli o'laroq hosil bo'lgan zarrachalarni barqarorlashtirmaydi. Keyin natriy borgidrid eritmasiga kumush nitrat eritmasi qo'shilganda emulgator (10 ml suv uchun 1 tomchi emulgator) suvli eritmasidan bir necha tomchi qo'shilishi zarur. Natijada olingan zollar yuqori barqarorlikni namoyon etadi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, bunday kumush NZ lar fotokromik spiropiran molekulalarini tashuvchisi sifatida xizmat qilishi mumkin, ular etanolda osonlik bilan solvatlanadi.

Turli tolalar yuzasida kumush nanozarrachalari sintezlangan. Usul quyidagi misollar bilan tasvirlangan:

1-misol: 0,5 g miqdordagi polimerizatsiya darajasi 170 Da bo'lgan mikrokristalli sellyuloza kolbaga joylashtiriladi va kumush nitratning 2% lisuvli eritmasidan 7,5 ml solinadi (1:15 vanna moduli). Reaksion aralashmasi 1,5 soat davomida qaynab turgan suv hammomida (100 °C) qizdiriladi. Materiallar qora-jigarrang rangga ega bo'ladi. Jarayondan so'ng ortiqsha kumush ioni distillangan suv bilan yuviladi. Yuvilib o'tgan suvga sifat reaksiya berib turiladi va olingan qoldiq doimiy og'irlikka kelgunicha 35-40°C haroratda quritiladi. Namunalardagi kumush miqdori yonishidan keyini qoldiq orqali aniqlandi. Kumush zarralarining tola sirt ustida joylashganligini o'lchamlari 30000×5000 kattalashtirish bilan Skaner Elektron mikroskopning (Jeol JSM-35 CF) yordamida tekshiriladi.

2-misol: Tabiiy ipak qurti Bombyx Mori ning yog' va mumli moddalari sovunli suv bilan yuvilgan 0,5 g miqdorda zichligi 0,7 chiziqli teks va polimerizatsiyasi 250 kDa bo'lgan, tolalari kolbaga joylashtiriladi va xona haroratida 7,5 ml (1:15 vanna moduli) 0,1% kumush nitrat quyiladi. Keyin natriy borgidrit 0,8% eritmasi yuqoridagi kabi massada, kumush nitrat bilan (1:8 nisbatda). 40 daqiqadan so'ng, ortiqcha kumush ioni tolani bir necha marta distillangan suv bilan yuvib, yuvib o'tgan suvga sifat reaksiya bermay qolgunicha

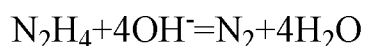
jarayon olib boriladi. Qoldiq doimiy og'irligiga kelgunicha havoda quritiladi. Jarayonda polimerlanish darajasida hech qanday o'zgarish yo'q.

Tolalar yuzasidagi kumush nanozarrachalari elektron mikroskopda olingan mikrofotosuratlarida olingan o'lchamlarda ma'lum bo'ldiki, kumush zarralarining katta qismi 5,0-50 nm oralig' hajmga ega ekanligini ma'lum bo'ldi. Barcha kumush zarralarning 90% dan ko'pi 5,0-50 nm, zarrachalarning 5% dan kamrog'i 50-100 nm va faqat 3% i diametri 100 nm dan katta zarralar ekanligi aniqlandi.

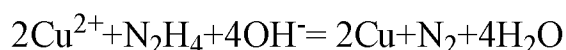
Kumush nanozarrachalarini fotokimyoviy usulda olish uchun UB-nurlar $[Ag(NH_3)_2]^+$ ionlari bor eritmaga ta'sir qildiriladi. Eritma xona haroratida boriladi. UB-nurlar ta'sirida $[Ag(NH_3)_2]^+$ ionidagi ammiak *NH_2 radikali va Ag atomlari hosil bo'ladi. Keyinchalik Ag atomlari birlashib, nanozarrachalar hosil qiladi. Metall-qamrovchi qobiq (Ag-polipirrol) strukturali diametri 60 nm bo'lgan nanozarrachalar olishda $AgNO_3$ va PVP ning suvli eritmasida pirrol fotopolimerizatsiyasi olib boriladi. Reaksiya borishi uchun to'liq uzunligi 254 nm li UB-lampa ishlatiladi.

Mis nanozarrachalarini sintezlash uchun quyidagi usullar mavjud.

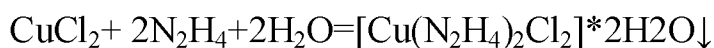
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ning k.t. markali na'munasidan eritma tayyorlanadi. Tayyorlangan eritmadagi metal miqdorini aniqlash uchun 1ml hajmdan foydalaniladi. Eritmadagi mis ionini qaytarish uchun ishqoriy muhitda $N_2H_4 \cdot H_2O$ eritmasidan foydalaniladi. Ishqoriy muhitda N_2H_4 kuchli qaytaruvchi xossani (pH=14 da -1,15V) namoyon qiladi.



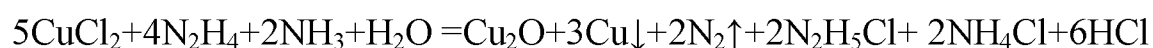
Mis ionini qaytarilish sxemasi quyidagicha bo'ladi:



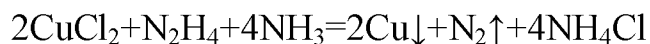
Naytral muhitda mis ionlari gidrazin bilan kompleks birikma hosil qiladi va suvda cho'kma hosil bo'ladi.



Kuchsiz ishqoriy muhitda mis va Cu_2O nanozarrachalari hosil bo'ladi.

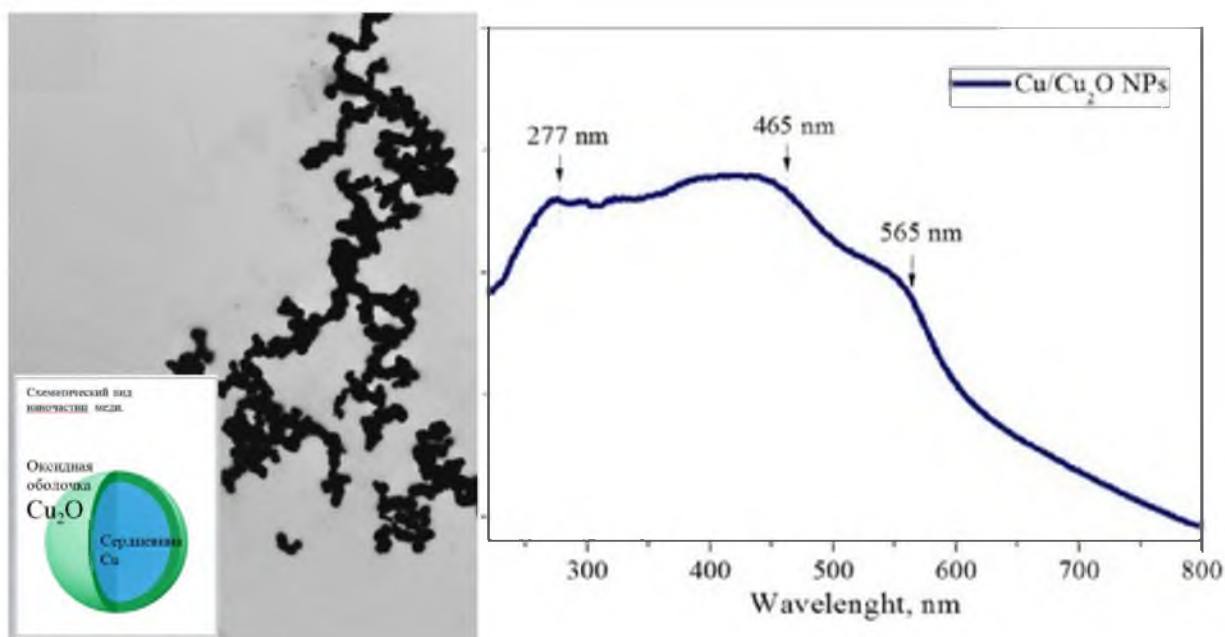


Ishqoriy muhitda mis nanozarrachalari hosil bo'lishi kuzatiladi.

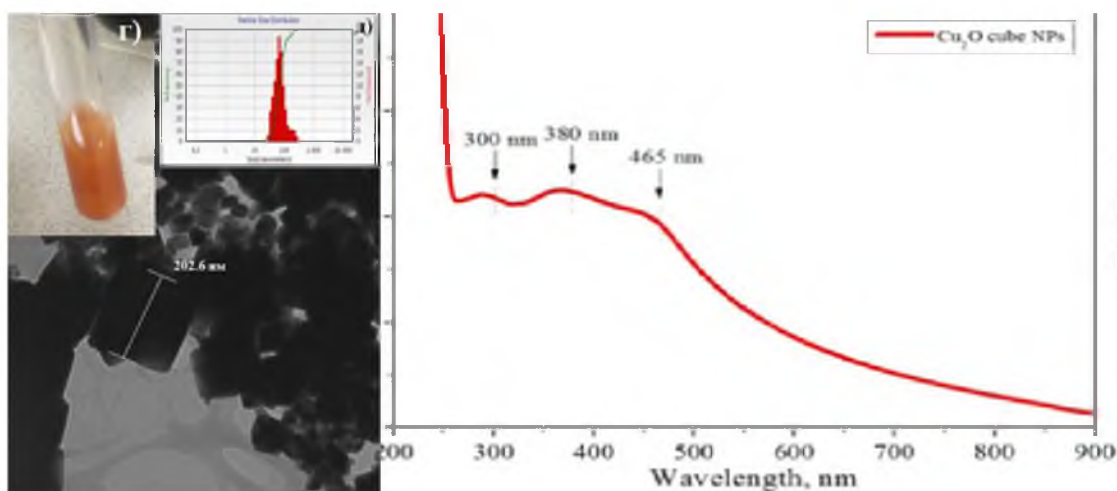


Yuqori disperslangan mis zarrachalari uchun stalibizator sifatida natriy dodetsilsulfat (NDDS) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ning 0,4% li eritmasi qo'llanildi. Muhit $\text{pH}=11$ olib kelingan holatda mis ionlari 10% li ammiak eritmasi bilan $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ga o'tkaziladi. Keyin eritma ustiga 0,4% li DDSN eritmasidan hosil bo'lgan eritmaga nisbatan 0,2% bo'lgunicha solinadi.

Olingan aralashma suv xammomida 60°C da qizdiriladi va ustiga 30% li N_2H_4 eritmasidan quyiladi. Bunda Cu^{2+} ioni va N_2H_4 moddasi 1:30 mol nisbatda bo'lishi kerak. Reaksiya natijasida gaz ajralib chiqadi. Eritma sentrifugalanadi va qoldiq ajratilib, neytrallanadi va spirtli muhitda $50\text{--}60^\circ\text{C}$ da quritiladi. Mis nanozarrachalari tutgan eritmada 570 nm ga yaqin sohada UB-spektr beradi.



14-rasm.Mis nanozarrachalarining UB-spektri va mkirofotografiyasi



15-rasm. Mis oksidi nanozarrachalarining UB-spektri va mkirofotografiyasi

Mis oksidlari nanozarralari uchun xos bo'lgan UB-spektrlar 360-380 nm sohada yutilish beradi.

Mis nanozarrachalarini sintezlash uchun stalibizator sifatida ionogen bo'lmagan PAV Tween 80 ishlatib olish mumkin. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan 0,04M li CuSO_4 eritmasi tayyorlandi. Eritmada mis ionlarini qaytarish uchun NaBH_4 qaytaruvchisining 0,075 M li eritmasi qo'llaniladi.

Metall selenidli kvant nuqtali moddalar nanokimyo va nanotexnologiya uchun juda ahamiyatli. Ularni sintezlashning bir necha usullari mavjud.

1) ZnSe kvant nuqtasini olish uchun $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ bilan natriy selenosulfat o'zaro qaytaruvchi gidrazin gidrat va NaOH eritmasida va issiq haroratda ta'sirlashtiriladi. Natriy selenosulfatdan elementar Se olish uchun, uni Na_2SO_3 eritmasida kuchli aralashtirgan holatda 8 soat qaynatiladi.

2) ZnSe kvant nuqta moddasini olishda, ZnCl_2 bilan selenid ionlari ammiakli muhitda NaBH_4 qaytaruvchisi ishtirokida ta'sirlashtiriladi. Hosil bo'lgan kvant nuqtani qamrovchi agent sifatida kraxmal ishlatiladi. Aralashma xona haroratida o'rtacha 5 soat aralashtirib qo'yiladi.

3) O'tkazuvchan ZnSe kvant nuqtasini olish uchun qamrovchi agent sifatida laktozaning suvli eritmasi qo'llaniladi. Laktoza eritmasini tayyorlash uchun 0,32 gr laktozani 200 ml distillangan suvda eritiladi. Hosil bo'lgan eritmaga doimiy aralshtirilgan holatda xona haroratida ZnCl_2 tuzidan 1,6 gr va 0,1M li NH_3

eritmasidan 1,1 ml solinadi. Eritmaga kuchli aralashtirgan holatda natriy selenosulfat eritmasidan oz-ozdan 2,5 ml solinadi. Sintez xona haroratida 1 soat olib boriladi. Rangsiz eritma doimiy jigarrangga kirib to'xtaydi, chunki ZnSe ning o'ziga xos ranggi shunday. Hosil bo'lgan ZnSe cho'kib bo'lishi uchun 1 sutka qo'yiladi. Cho'kma filtrlab olinib, 10 marta distillangan suv bilan yuvilib, barcha begona moddalar yoqotiladi. Olingan cho'kma xona haroratida quritiladi.

Oltin (Au) NZ larni barqarorlashtirish uchun biomateriallar va regenerativ tibbiyotida qiziqishga sabab bo'lgan ipak fibroini (IF) ishlatilgan. UB-Vis spektroskopiyasidan olingan xarakteristika natijalari IF qoplangan Au NZ (IF-Au NZ) ning pH ko'rsatgichi 2 dan 11 gacha bo'lgan diapazonida va 50 mM dan 1000 mM gacha bo'lgan tuz konsentratsiyasi oralig'ida kolloid muvozanatga ega ekanligini aniqlangan. Natijalar kolloid turg'unlik uchun IF-Au NZ ning elektrostatik ta'sirlari sterik to'vsiq emasligini ko'rsatgan. IF-Au NZ si yalang'och Au NZ bilan taqqoslaganda, NZ larning kolloid stabil ativlikni oshirdi. Tavsiya etilgan usulda Au NZ lar uchun an'anaviy modifikatsiya qilish metodlaridan ko'ra soddalashtirilgan, samarador va yanada samarali bo'ldi; shuning uchun IF-Au NZ lar biomedik amaliyotlarda foydalanish mumkin.



16-rasm

I bob bo'yicha xulosa

Adabiyotlar tahlilidan ipak qurti pillasidan ipak tolasi olish jarayonida tolaning 20% ga yaqini ipak chiqindi tolalari hosil bo'lishi aniqlandi. Ipak tolasi strukturasi va kimyoviy tarkibi, fizik-kimyoviy xossalari adabiyotlar o'rganildi.

Ipak tolasidan fibroin tolasini olish bo'yicha L.A.Safonova, Hao Zhang, Ling Li, I.I.Agapov, D.B.Taxtaganova va boshqalarning ishlari o'rganildi. Fibroin tolasidan GF olish bo'yicha D.B.Taxtaganova, N.I.Semyenov, A.M.Karpov, R.X.Ochilova ishlari o'rganildi.

Adabiyotlarni o'rganish davomida fibroin tolasi va GF ning metall ionlarini sorbsiyalash xossasi kam o'rganilganligi aniqlandi.

Polimer-metall komplekslarni olinishi va ularni xossalari bo'yicha N.T.Zokirova, R.S.Tillaev, X.I.Akbarov, B.U.Umarov tadqiqot ishlari tahlil qilib chiqildi. Polimer-metall komplekslarni bo'yicha adabiyotlarni o'rganish davomida fibroinning polimer-metall kompleks birikmalari kam o'rganilganligi aniqlandi.

Adabiyotlardan M.D.Mixaylov, M.Y.Koroleva, Lan Jia, Li Guo, L.G.Kolyada, T.V.Sharipov, S.E.Sergeevna, J.Ibraeva, M.Y.Koroleva va boshqalarning mis va kumush nanozarrachalarini sintezlash usulari tahlil qilinib, o'rganib chiqildi. O'rganilgan adabiyotlarda fibroin asosida nanozarralarni olish kam o'rganilganligi aniqlandi.

II BOB. TAJRIBA QISMI

2.1. Reaktivlar, qurilmalar, tahlil va tadqiqot usullari

Tadqiqotlarni amalga oshirish uchun “Xorazm ipaki” MChJ korxonasining ipak chiqindi tolalaridan foydalanildi. Tajribalarni amalga oshirishda 250ml kolbalar, 500 ml li stakan, qizdirgich, shisha tayoqcha, suv xammomi, qog’oz filtr, 2 ta Petriy chashkasi, quritgich shkaf, rotorli aralashtirgich elektron tarozi.

Pilla va ipak chiqindi tolasidagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash uchun tola 1% K_2CO_3 (yoki Na_2CO_3) eritmasida qaynatiladi, bunda seritsin eritmaga erib chiqadi. Fibroin esa erimaydi. Tolada K_2CO_3 (yoki Na_2CO_3) qolmaguncha distillangan suv bilan yuvildi. Yuvilgan tolani massasi o’zgarmay qolgunicha quritgich shkafda quritiladi va massasi aniqlandi.

Ipak fibroinidan gidrolizlangan fibroin olishda vanna modulida [18,21] metodlari asosida olib, boriladi. Gidrolizlovchi agent sifatida HCl va KOH ning 3% li eritmalaridan foydalanildi [47].

Ipak fibroinidan gidrolizlangan fibroin olishda vanna modulida O‘YCh nurli ($v=2450MGs$) pechda olib boriladi. Gidroliz jarayoni HCl va KOH ning 3% li eritmalarida, har xil quvvatli nurlar ta’sirida olib borildi.

Ipak chiqindi tolasidan olingan gidrolizlangan fibroin zarralarining o’lchamlarini aniqlash uchun USB mikroskopi-Optika_B-150 DBR optik va SEM-mikroskoplari, yordamida olingan ta’svirlardan foydalaniladi. Olingan ta’svirdagi 35—37 ta zarrachalarning o’lchamlari aniqlanib, o’rta arifmetik qiymati bilan o’rtacha o’lcham aniqlandi.

Gidrolizlanagan fibroinnig metall ionlarini sorbsiyalash darajasini aniqlash uchun metall ionlarining eritmadagi konsentrasiyasini o’zgarishiga qarab aniqlandi.

$$G = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V \cdot E}{m_{sorbent}}$$

G—sorbsiyalash darajasi C—metall ionining normal konsentrasiyasi V—eritma hajmi E—metall ioning ekvivalenti

Eritmadagi metall ionlarining konsentrsiyalari fotometrik usulda KFK-3, SPECORD[®] 50 spektrofotometr qurilmalarida aniqlandi.

Sorbsiyalash xossasini aniqlash uchun eritmaning har xil konsentrsiyalarida va turli haroratlarda olib borildi.

Gidrolizlangan fibroin asosida nanomis va nanokumush olish uchun [36,41] metodlaridan foydalanildi.

2.2. Ipak tarkibidagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash

2.2.1. Xorazm vohasida yetishtirilgan pilla tarkibidagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash

Massasi o'zgarmay qolgunicha quritilgan 3,1229 gr pillani 250ml hajmli kolbaga solib, ustiga 1,6477 g K_2CO_3 (yoki Na_2CO_3) tuzidan va 150 ml disstillangan suv quyiladi. Kolbadagi aralashma yaxshilab aralashtiriladi. Kolbadagi eritma suv xammomida 95—100°C haroratda 40 min qaynatildi. Kolbadagi tola olinib issiq disstillangan suvda K_2CO_3 qolmaguncha yuvildi. Yuvishda ishlatilgan K_2CO_3 eritmasi va disstillangan suv 1l hajmli kolbada saqlab qo'yiladi. Olingan tola quritgich shkafda 70°C da 4 soat quritildi. Quritilgan tola massasi 2,106 gr keldi.

Saqlab qo'yilgan seritsin mavjud eritma 500 ml li stakanga quyilib qaynatiladi. Eritma quyuglashganda Petriy chashkasiga solinadi va quritgich shkafda 70°C da doimiy massaga kelgunicha quritiladi. Quritilgan na'muna tarozida o'lchanganda undagi seritsin miqdori o'rtacha 1,0163 g ekanligi ma'lum bo'ldi.

9-jadval

Chashka/qoldiq massasi	Chashka massasi	Tuz massasi	seritsin
124,2 g	121,536 g	1,6477 g	1,0163 g

Pilla ta'rkibidagi seritsinning massa ulushi o'rtacha 32—32,5% ekanligi aniqlandi.

$$\omega(\text{seritsin}) = 1,0163 : 3,1229 \cdot 100\% = 32,5\%$$

$$\omega(\text{fibroin}) = 2,106 : 3,1229 * 100\% = 67,5\%$$

2.2.2. Xorazm vohasida yetishtirilgan pilladan ipak olishda hosil bo'lgan chiqindi toladagi fibroin va seritsin miqdorini aniqlash

Massasi o'zgarmay qolgunicha quritilgan 0,9749 g tolani 250ml hajmli kolbaga solib, ustiga 1,3261 g K_2CO_3 (yoki Na_2CO_3) tuzidan va 50 ml disstillangan suv quyiladi. Kolbadagi aralashma yaxshilab aralashtiriladi. Kolbadagi eritma suv xammomida 95—100°C haroratda 40 min qaynatildi. Kolbadagi tola olinib issiq disstillangan suvda K_2CO_3 qolmaguncha yuvildi. Yuvishda ishlatilgan K_2CO_3 eritmasi va disstillangan suv 1l hajmli kolbada saqlab qo'yiladi. Olingan tola quritgich shkafda 70°C da 4 soat quritildi. Quritilgan tola massasi 0,857 gr keldi.

Saqlab qo'yilgan seritsin mavjud eritma 500 ml li stakanga quyilib qaynatiladi. Eritma quyuglashganda Petriy chashkasiga solinadi va quritgich shkafda 70°C da doimiy massaga kelgunicha quritiladi. Quritilgan na'muna tarozida o'lchanganda undagi seritsin miqdori o'rtacha 0,1179 g ekanligi ma'lum bo'ldi.

10-jadval

Chashka/qoldiq massasi	Chashka massasi	Tuz massasi	seritsin
120,516 g	119,072 g	1,3261g	0,1179 g

Tola tarkibidagi seritsinning massa ulushi o'rtacha 12 % ekanligi aniqlandi.

$$\omega(\text{seritsin}) = 0,1179 : 0,9749 * 100\% = 12 \%$$

$$\omega(\text{fibroin}) = 0,857 : 0,9749 * 100\% = 88\%$$

2.3. Vanna modulida gidrolizlangan fibroin olish

2.3.1. Kislotali muhitda gidrolizlangan fibroin olish

500 ml hajmli issiqlik bardosh stakanga 6 g pilla solindi va ustiga 0,5% li Na_2CO_3 eritmasidan (1:50 w/v) 300 ml quyildi. Stakan suv xammomida 30 min. qaynatildi. Keyin olingan tolani 500ml distillangan suv bilan 10 min. qaynatildi. Qaynatib olingan tolani 1l disstillangan suv bilan yuvildi. Tola quritgich shkafda 70°C da haroratda 2 soat davomida quritildi. Tola massasi tarozida o'lchanganda 4,14 g ga teng bo'ldi.

4,14 g olingan tolani 500 ml hajmli issiqlik bardosh stakanga solamiz va ustiga 3% li HCl eritmasidan(1:50 w/v) 210 ml solindi. Stakan suv xammomida ($90\text{—}95^\circ\text{C}$) 80 min. davomida qizdirildi [48].

Stakandagi aralshma shisha tayoqcha bilan vaqti-vaqti bilan aralashtirilib turiladi. Tola kukunsimon holatga kelganda jarayon to'xtatildi va kukun filtrlab olindi. Olingan kukun stakanga solinib, ustiga 100 ml distillangan suv va 0,5 % li Na_2CO_3 eritmasidan 20 ml solinib qaynatildi. Fibroin kukunlari filtrlandi va 1 l distillangan suv yaxshilab yuvildi. Olingan fibroin kukunlari quritgich shkafda 70°C da haroratda 4 soat davomida quritildi. Kukun massasi tarozida o'lchanganda 3,36 g ga teng bo'ldi.

Ipakdagi fibroin miqdori $w=4,14\text{ g} : 6\text{ g} \cdot 100\% = 69\%$

$$\eta = \frac{m_{\text{amaliy}}}{m_{\text{nazariy}}} \cdot 100\%$$

Jarayondagi mahsulot unumi $\eta=(3,36/4,14) \cdot 100\% = 81\%$

2.3.2. Ishqoriy muhitda(KOH bilan) gidrolizlangan fibroin olish

500 ml hajmli issiqlik bardosh stakanga 4,411 g pilla solindi va ustiga 0,5% li Na_2CO_3 eritmasidan (1:50 w/v) 220 ml quyildi. Stakan suv xammomida 30 min. qaynatildi. Keyin olingan tolani 300ml distillangan suv bilan 10 min. qaynatildi. Qaynatib olingan tolani 1l disstillangan suv bilan yuvildi. Tola quritgich shkafda

70 °C da haroratda 2 soat davomida quritildi. Tola massasi tarozida o'lchanganda 3 g ga teng bo'ldi.

3 g olingan tolani 500 ml hajmli issiqlik bardosh stakanga solamiz va ustiga 3% li KOH eritmasidan 100 ml solindi. Stakan suv xammomida (90—95⁰C) 24 min. davomida qizdirildi. Stakandagi aralshma shisha tayoqcha bilan vaqti-vaqti bilan aralashtirilib turiladi. Tola kukunsimon xolatga kelganda jarayon to'xtatildi va kukun filtrlab olindi. Olingan kukun stakanga solinib, ustiga 100 ml distillangan suv va 5 % li sirka kislota eritmasidan 20 ml quyilinib qaynatildi. Fibroin kukunlari filtrlandi va 1 l distillangan suv bilan yaxshilab yuvildi. Olingan fibroin kukunlari quritgich shkafda 70⁰C da haroratda 4 soat davomida quritildi. Kukun massasi tarozida o'lchanganda 1,6 g ga teng bo'ldi.

Ipakdagi fibroin miqdori $w = (3 \text{ g} : 4,41 \text{ g}) * 100\% = 68\%$

Jarayondagi mahsulot unumi $\eta = (1,5 : 3) * 100\% = 53,3 \%$

2.3.3. O'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida ipak fibroin tolasida yoriq va g'ovakliklar hosil qilish

O'ta yuqori chastotali elektromagnit to'lqinlar eritmadagi qutbli moddalarni kuchli tebranma harakatga keltirib, eritmani ichki qismidan bir daniqa qizitadi. Natijada oddiy qizdirish bilan boradigan jarayonlarga nisbatan o'ta yuqori chastotali elektromagnit to'lqinlar ta'sirida boradigan jarayonlar bir necha barobar tezroq yakunlanadi.

Kislotali muhitda ($C_{\%} = 3\%$ HCl) o'ta yuqori chastotali elektromagnit to'lqinlar (O'YCh) ta'sirida ipak fibroin tolasida yuzasida yoriq va g'ovakliklar hosil bo'ladi. Tola kukunsimon holatga o'tmasligi uchun jarayon belgilangan vaqtdan o'tkazib yuborilmaydi.

Tola kislotali eritmadan olinib, distillangan suv bilan neytrall muhitga kelgunicha yuviladi. Fibroin tolasida suvga bo'ktirib, yana o'ta yuqori chastotali elektromagnit to'lqinlar ta'sirida qizdiriladi. Fibroin tolaga bo'kish jarayonida kirgan suv birdaniga tolalar kuchli qizishi natijasida tolani yuzasini yorib chiqib

ketadi. Oqibatda tola yuzasidagi yoriqlar yana oshadi. Ipak fibroin tolasida g'ovakliklar va yoriqlar sonini oshirish, tolani sorbsion xossasini yuqori bo'lishini taminlaydi. O'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida ipak fibroin tolasida yoriq va g'ovakliklar hosil qilish uchun quyidagi tajriba amalga oshiriladi.

Dastlab tarozida 10 gr quritilgan pilla tolasini o'lchab olamiz. 250 ml li stakanga 10 gr pilla tolasini va 0,03 M li 120 ml NaHCO_3 eritmasidan (yoki Na_2CO_3) solamiz. Stakandagi eritmani 30 daqiqa davomida qaynatamiz. Belgilangan vaqt tugagach idish ichidagi tolani olamiz va distillangan suv bilan (Na_2CO_3 qolmaguncha) yuvib tashlaymiz. Tola quritilib tarozida tortib ko'riladi.

Quritilgan tolani 500 ml li stakanga solib, ustiga 3% li 340 ml HCl ($w/v=1:50$) eritmasi quyiladi. Stakan mikroto'lqinli pechga joylashtiriladi. O'ta yuqori chastotali nurlarning (2450 MGs) har xil quvvatli (340 Vt, 510 Vt, 850 Vt) nurlanishlari ta'sirida fibroin tolasini eritmada nurning quvvatiga muvofiq ravishda har xil vaqtlarda (8 min, 5 min, 2 min) ushlab turiladi. Hosil Tolani Byuxner voronkasiga o'rnatilgan mato filtrda ushlab qolamiz. Mahsulot yaxshilab distillangan suv bilan yuviladi va 70°C temperaturada 5-6 soat quritiladi.

Kislotali muhitda olingan tolani yuqoridagi tajribani takrorlagan holatda suvli muhitda o'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida tolani yuzasida yanada ko'proq yoriqlar hosil qilinadi. Suvli muhitda jarayon 5—8 min. Davomida olib boriladi. Tola quritgich shkafda 70—80°C temperaturada 5-6 soat quritiladi.

2.3.4. O'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida ipak fibroinidan gidrolizlangan fibroin olish

Dastlab tarozida 10 gr quritilgan pilla tolasini o'lchab olamiz. 250 ml li stakanga 10 gr pilla tolasini va 0,03 M li 120 ml NaHCO_3 eritmasidan (yoki Na_2CO_3) solamiz. Stakandagi eritmani 30 daqiqa davomida qaynatamiz. Belgilangan vaqt tugagach idish ichidagi tolani olamiz va distillangan suv bilan (Na_2CO_3 qolmaguncha) yuvib tashlaymiz. Tola quritilib tarozida tortib ko'riladi.

Qurilgan tolani 500 ml li stakanga solib, ustiga 3% li 340 ml HCl ($w/v=1:50$) eritmasi quyiladi. Stakan mikroto'liqlik pechga joylashtiriladi. O'ta yuqori chastotali nurlarning (2450 MGs) har xil quvvatli (340 Vt, 510 Vt, 850 Vt) nurlanishlari ta'sirida fibroin tolasi gidroizi olib borildi. Jarayon nurning quvvatiga muvofiq ravishda har xil vaqtlarda yakunlanadi.

11-jadval

Nur quvvati	Ipak tolasi massasi(g)	Reagent (%)	Olingan kukun massasi(g)	Jarayon uchun sarflangan vaqt	Jarayon unumi (%)
340 Vatt	5,4 g	3%	4 g	20 min	75%
510 Vatt	5,00 g	3%	3,5	15 min	72%
680 Vt	8 gr	3%	5,6	12 min	70%
850 Vatt	5,00 g	3%	3,35	10 min	67%

Jarayon tola kukunsimon holatga kelganda to'xtatiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon mahsulotni Byuxner voronkasiga o'rnatilgan mato filtrda ushlab qolamiz. Mahsulot yaxshilab distillangan suv bilan yuviladi va 70°C temperaturada 5-6 soat quritiladi.

2.4. Ipak tolasidan olingan gidrolizlangan fibroin zarrachalarining o'lchamini aniqlash

“Gidrolizlangan fibroin” zarralarining o'lchamlari raqamli USB mikroskopi-Optika_B-150 DBR yordamida aniqlandi. Zarrachalarning o'rtacha o'lchamlarini aniqlashda USB mikroskopida olingan fotosuratdagi 35—37 ta zarrachalarning o'lchamlarini o'rta arifmetik qiymatidan aniqlandi [47].

$$L_{o'rtacha} = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_{35}}{35} \quad L_{o'rtacha} = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_{37}}{37}$$

Quyidagi jadvallarda termik usulda va O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari o'lchamlari keltirilgan (12-,13-jadvallar).

Termik usulda olingan GF zarrachalari o'lchamlari(mkm)

№	Kislotali muhitda (3%) pilladan olingan zarrachalar o'lchami [mkm]	Kislotali muhitda (3%) ipak chiqindisidan olingan zarrachalarni ng o'lchami [mkm]	Ishqoriy (KOH) muhitda (3%) pilladan olingan zarrachalar o'lchami [mkm]	Ishqoriy (NaOH) muhitda (3%) pilladan olingan zarrachalar o'lchami [mkm]
1	129,9	76,44	106,25	118,85
2	48,23	31,7	59,67	121,46
3	112,42	52,5	37,06	120,42
4	125,69	114,11	56,81	135,78
5	76,74	22,19	78,4	116
6	88,34	75,18	136,96	61,79
7	201,8	96,46	54,37	100,29
8	94,08	97,66	29,714	72,14
9	113,48	32,96	93,56	71,33
10	151	37,87	46,07	77,59
11	137,33	83,82	45,51	109,39
12	90	62,93	69,84	35,44
13	48,68	71,95	97,38	88,08
14	23,09	24,02	50,82	34,69
15	32,26	76,26	126,5	50,28
16	41,57	22,19	96,987	61,24
17	32,81	74,19	123,81	56,57
18	26,09	7,92	67,318	63,65
19	83,43	18,1	45,6	41,47
20	120,62	23,77	31,489	35,78
21	76,48	68	104,44	52,33
22	58,11	99,39	65,425	18,97
23	168,6	64,8	54,448	14,094
24	87,46	39,28	46,51	99,88
25	53,726	41,71	91,49	69,17
26	197,3	68,81	47,216	80,45
27	78,19	97,3	52,12	89,84
28	27,364	49,94	65,58	68,07
29	49,532	28,189	81,166	74,53
30	61,257	24,48	53,726	101,5

31	106,89	54,43	68,4	32,57
32	92,67	225	64,37	8,74
33	42,74	178,86	46,9	39,63
34	36,9	52,15	35,78	27,36
35	50,3	88,6	98,62	108,12
36	42,28	23,95	19,847	115,73
37	35,085	93,96	2,913	90,31
O'rtacha	82 mkm	64,9 mkm	66,3 mkm	71,98 mkm

13-jadval

O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari o'lchamlari(mkm)

№	340Vt li O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari o'lchamlari(mkm)	510Vt li O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari o'lchamlari(mkm)	810 Vt li O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari o'lchamlari(mkm)
1	22,89	67,26	207,52
2	63,15	72,84	127,8
3	167,77	105	61,36
4	159,4	56,57	52,9
5	85,18	41,88	89,76
6	137,63	60,74	66,35
7	67,72	47,36	106
8	32,57	64,47	97,9
9	30,42	71,715	117,9
10	178,78	55,66	61,92
11	76,18	122,82	47,88
12	83,92	118,3	77,94
13	64,16	110,23	60,68
14	62,39	139,43	155,12
15	37,33	54,30	51,55
16	86,37	78,45	67,77
17	101,35	27,64	31,7
18	164,1	43,31	33,4
19	105,257	90,28	107,45

20	62,56	45,6	60,25
21	74,86	50,88	52,44
22	114,31	122,55	89,26
23	30,97	148,54	58,27
24	124,77	214,7	177,52
25	43,70	164,13	97,25
26	48,65	156,82	55,11
27	91,259	105,41	86,15
28	165,9	78,19	40,48
29	91,22	80,0	57,52
30	146,4	20	52,0
31	95,13	79,39	52,187
32	39,71	93,42	44,57
33	55	28,13	57,24
34	99,10	36,3	69,1
35	66,2	54,79	76,125
36	158,70	40,58	157,9
37	49,87	48,2	61,257
O'rtacha	90 mkm	81mkm	80,16 mkm

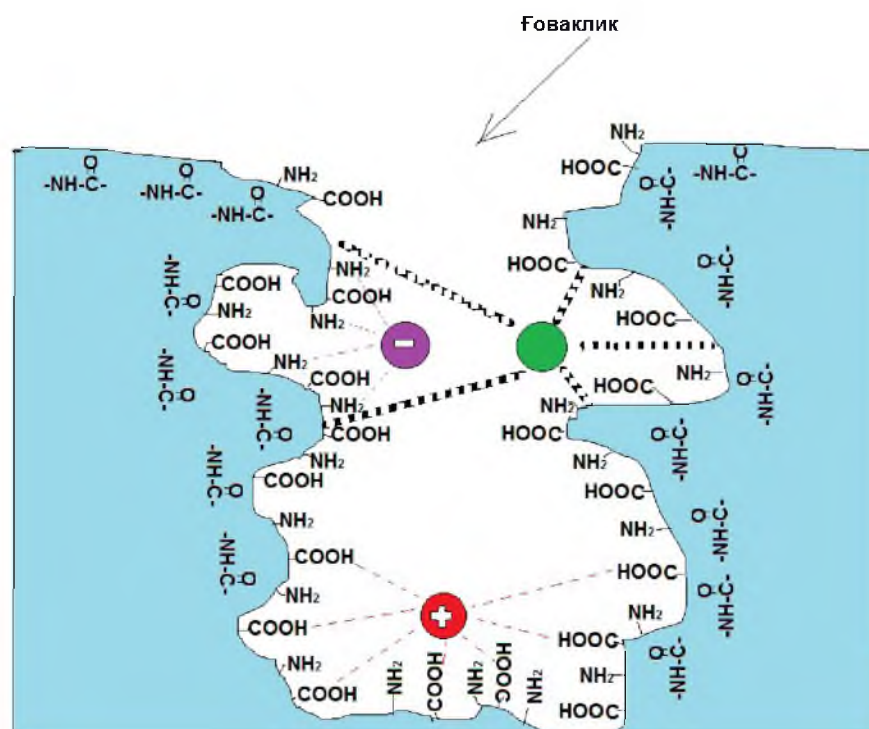
Olingan zarrachalar o'lchamlarini o'rganish davomida, kislotali sharoitda termik usulda ipak chiqindi tolasidan olingan GF zarrachalarining eng kichiki o'lchami 7,9 mkm. eng kattasi 225 mkm. o'rtacha o'lchami 65 mkm. ga tengligi aniqlandi. Pilla tolasidan olingan GF zarrachalarining eng kichiki 23 mkm. ga, eng kattasi 300 mkm. gacha, o'rtacha o'lchami 82 mkm. ga tengligi aniqlandi. Ishqoriy muhitda(KOH da) termik usulda, olingan GF zarrachalarining eng kichiki 2,9 mkm. eng kattasi 137 mkm. ga tengligi va o'rtacha o'lchami 66 mkm. ekanligi aniqlandi.

2.5. Hidrolizlangan fibroinning sorbsion xossasini o'rganish

2.5.1. Hidrolizlangan fibroinning Cu^{2+} ionini sorbsiyalash xossasi aniqlash

Ipak fibroini tola holatdan kukunsimon holatga kelishi aktiv sirt yuzani oshishiga va bu natijasida sorbsion xossa yuqori bo'lishiga olib keladi.

Fibroin tarkibida aktiv markazlarda amino va karboksil guruhlarini mavjud bo'lishi amfolitlik xossaga ega bo'lishini ta'minlaydi. Bu esa fibroin mikrozarralarini har xil muhitli sistemalarda qo'llash imkoniyatiga ega. Ipak tolasi fibroini destruksiya uchraganda aktiv markazlar sonini molekulalarda qancha uzulish bo'lsa, shuncha marta ortadi. Hosil bo'lgan aktiv markazlarda sorbsiya jarayoni juda yuqori kechadi.



17- rasm

Cu^{2+} ionlarining gidrolizlangan fibroinga sorbsiyasini o'rganish uchun mis(II) ionlari mavjud bo'lgan 0,01N, 0,05 N, 0,08N 0,1 N, 0,27N, 0,7N, 0,9N li eritmalaridan foydalanildi. Gidrolizlangan fibroinga sorbsiyalangan Cu^{2+} ionlarining miqdorini, ayni eritmadagi Cu^{2+} ionlarining avvalgi va keyingi konsentrasiyalari farqi orqali aniqlaymiz.

$$G = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V \cdot E}{m_{\text{sorbent}}}$$

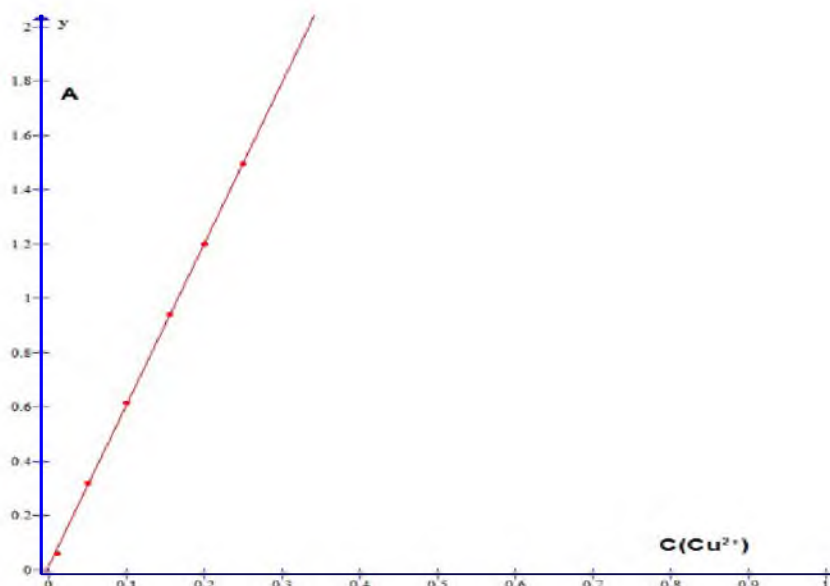
G—sorbsiyalash darajasi C—metall ionining normal konsentrasiyasi V—eritma hajmi E—metall ioning ekvivalenti.

Sorbsiya jarayoni turi temperatura va turli vaqtlar davomida olib borildi. mis(II) ionlari mavjud boʻlgan eritmalarining konsentrasiyalari va optik zichliklari bogʻliqlik kalibrofkali grafik tuzildi.

Eritmalarning optik zichliklari Xorazm Maʼmun Akademiyasi kimyoviy laboratoriyasining SPECORD® 50 spektrofotometr qurilmasida aniqlandi.

14-jadval

$C_N(\text{Cu})$	A
0,25	1,493
0,2	1,2
0,1	0,616
0,156	0,94
0,05	0,32
0,01	0,062



18-rasm

Grafik orqali sorbsiya jarayonidan keyingi eritmalardagi Cu^{2+} ionlarining konsentrasiyalarini aniqlaymiz.

Eritmalar solinajak o'lchov probirkalarni shu eritma bilan chayib tashlab, 25ml eritmalardan solinadi va har qaysi probirkalarga ($t=20^{\circ}\text{C}$) analitik tarozida o'lchab olingan 0,1 g gidrolizlangan fibroindan solib chiqildi. 1 soat o'tgandan keyin ketma-ketlik bilan eritmalardan na'muna olib, Shotta voronkasi orqali filtrlab o'tkazildi. Eritmalarning konsentrasiyalari SPECORD[®] 50 spektrofotometrda aniqlanib chiqildi. Xuddi shu jarayon o'ta yuqori chastotali nurlar ta'sirida olingan gidrolizlangan fibroin bilan ham takrorlandi va Cu^{2+} ionini sorbsiyalash darajasi aniqlandi. Analizlar kamida 3 marta takrorlanib o'rtacha natijalar olindi.

15-jadval

C_1 da(N)	A_1	V(ml)	A_2	C_2 da(N)	ΔC da(N)	G
0,008	0,062	50	0,061	0,0077	0,0003	4,76 mg/g
0,05 (0,0472)	0,295	50	0,292	0,0467	0,0005	7,2 mg/g
0,1 (0,0982)	0,598	50	0,594	0,0976	0,0006	9,52mg/g
0,156 N	0,94	18	0,930	0,154	0,002	11,43 mg/g
0,20 N	1,200	20	1,189	0,1978	0,0022	14 mg/g
0,25N	1,493	20	1,483	0,247	0,003	19,05 mg/g

Cu^{2+} ionlarining 0,926 N li eritmasiida ham GF ning sorbsion xossasi fotometrik usulda o'rganildi. Cu^{2+} ionlarining GF ga sorbsiyalanish jarayoni 1soat va 1 sutka vaqt davomida o'rganildi. GF ning 0,926 N li eritmada Cu^{2+} ionlarining sorbsiyalash darajasi qiymatlari quyida keltirilgan.

16-jadval

Cu^{2+} konsentrasiyasi (N)	Vaqt	G-sorbsiyalash darajasi (mg/g)
0,926 N (termik –GZ da)	1 sutka	317,5 mg/g
0,926 N (O'YCh-GZ da)	1 sutka	317,7 mg/g

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionini gidrolizlangan fibroinga sorbsiyasini aniqlash juda ahamiyatli bo'lib, mis ionlarini nanomis holatiga o'tkazish uchun avval $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks ion holatiga o'tkaziladi. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionini gidrolizlangan fibroinga qancha miqdorda sorbsiyalanganligini bilgan holatda mis nanozarralarni miqdorini aniq bilish mumkin. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionini gidrolizlangan fibroinga sorbsiyasini KFK-3 fotometr qurilmasida aniqlaymiz.

0,27N, CuCl_2 eritmasi suyuq ammiakdan mol miqdorda solinadi. Eritma yaxshilab aralashtiriladi. Eritmadan alikvod qism olinadi va KFK-3 fotometrida optik zichligi aniqlandi ($A=0,337$ $T=46\%$). $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionini mavjud eritmadan 3ta o'lchov probirkalariga 20 ml dan quyiladi. Har bir probirkalarga 0,1 gr dan gidrolizlangan fibroin solinadi va yaxshilab aralashtiriladi. 1soat ($t^\circ=22^\circ\text{C}$ da) o'tgandan keyin, eritmalarining optik zichliklari aniqlandi ($A_{o'rt\bar{a}}=0,2076$ $T_{o'rt\bar{a}}=62\%$). $\epsilon=100$ $\lambda_{\text{max}}=618-620$

$$T=62 \quad A_{o'rt\bar{a}}=0,2076 \quad V_{\text{alk}}=0,5 \text{ ml} \rightarrow V=15 \text{ ml}$$

$$C_M(\text{Cu})=0,2076/(100*0,5)=0,004152 \text{ M}$$

$$m(\text{Cu})=0,004152 \text{ M}*0,015 \text{ l}*63,5=0,003954 \text{ g}$$

$$C_N(\text{Cu})=0,003954 \text{ g}/(0,0005*31,75)=0,249 \text{ N}$$

$$m_{\text{sorb}}(\text{Cu}^{2+})=(0,27-0,249)*0,02 \text{ l}*31,773=0,01334 \text{ g}$$

$$G([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})=0,01334/0,1=0,1334 \text{ g/g}=133,4 \text{ mg/g}$$

2.5.2. Fe^{3+} ionlarini GF ga sorbsiyalanish darajasini aniqlash

FeCl_3 eritmasidan 0,1 ml olib, 20 ml o'lchov kolbasi yoki o'lchov probirkasiga solib uning ustiga sulfosalitsil kislotasi eritmasidan 1 ml quyib 20 ml gacha distillangan suv bilan suyultiriladi. Hosil bo'lgan eritmalar $\ell=0,5 \text{ cm}$ kyuvetalarga solinib optik zichliklari o'lchandi. Tajriba 3 marta takrorlanib eritmaning optik zichligi ($A=0,204$) aniqlandi.

$$C=A/(l*\epsilon)$$

C—eritma konsentrasiya A—optik zichlik l-kyuveta qalinligi

ϵ --molyar nur singdiruvchanlik ko'rsatgichi

$$C_{\text{alk}}=0,20412/(1800*0,5)=0,0002268 \text{ M}$$

$$m=C_{\text{alk}}*V_{\text{alk}}*M=0,0002268*0,02*56=0,000254016 \text{ g}$$

$$C_{\text{N}}(\text{Fe}^{3+})=0,000254016/(0,0001*18,667)=0,136 \text{ N}$$

Demak eritmada Fe^{3+} ionlari konsentrasiyasi 0,136 N tashkil qilar ekan. 0,136 N li eritmadan, 0,04 N li eritma tayyorlab olinadi.

0,5 g gidrolizlangan fibroin na'mumasi 20 ml eritmaga solindi. 20°C haroratda 1soatdan keyin eritma filtrlendi. Filtrdan o'tgan eritma konsentrasiyasi o'lchandi.

$$T_{\text{o,rt}}=75 \quad A'=-\log(0,75)=0,1249387$$

$$C'_{\text{alk}}=0,1249387/(1800*0,5)=1,3882*10^{-4} \text{ M}$$

$$m'=C'_{\text{alk}}*V'_{\text{alk}}*M=1,3882*10^{-4} \text{ M}*0,02*56=1,55479*10^{-4} \text{ g}$$

$$C'_{\text{N}}=1,55479*10^{-4} \text{ g}/(18,667*0,0001 \text{ l})=0,08329 \text{ N}$$

$$\Delta C=C_{\text{dastlab}}-C_{\text{keyin}}=0,136 \text{ N}-0,08329 \text{ N}=0,05271 \text{ N}$$

$$m_{\text{yutil}}(\text{Fe}^{3+})=\Delta C*v*E=0,05271*0,02*18,667=0,01967 \text{ g}$$

Ya'ni 0,5 g sorbent 0,019g temir(III) ionlarini yutadi. Gidrolizlangan fibroinning **0,136 N** li eritmada Fe^{3+} ionlarini sorbsiyalash darajasi:

$$G=0,01967/0,5=0,0393\text{g/g} \quad \mathbf{39,3 \text{ mg/g}}$$
 ga teng bo'ladi.

Fe^{3+} ionlari mavjud bo'lgan 0,04 N li eritmasini tayyorlab 20°C da sorbsiya jarayonini o'rganamiz.

Eritmaga 0,1g fibroin solib 1 soat davomida Fe^{3+} sorbsiyasi olib boriladi.

Keyin eritma konsentrasiyasi fotometrik usulda aniqlanadi.

$$T=80,2 \quad A=-\lg 0,802=0,0958256$$

$$C=0,0958256/(1800*0,5)=0,00010647292 \text{ M}$$

$$m=0,00010647292 \text{ M}*0,02*55,845=0,000118919 \text{ g}$$

$$C_{\text{N2}}=0,000118919 \text{ g}/(18,615*0,00025)=0,0255 \text{ N}$$

$$\Delta C_{\text{N}}=C_{\text{N1}}-C_{\text{N2}}=0,0422 \text{ N}-0,0255 \text{ N}=0,0167 \text{ N}$$

$$m_{\text{yutil}}=0,0167 \text{ N}*18,615*0,00725=0,002254 \text{ g}$$

$$G=0,002254/0,1=0,02254\text{g/g}=22,54 \text{ mg/g} .$$

Demak, 20°C da 0,04 N eritmada Fe³⁺ ionlarining sorbsiyalanish darajasi 22,54 mg/g ga teng ekan. 1 sutkadan keyin yana miqdoriy analiz qilinganda temir(III) ionlarining miqdori deyarli o'zgarmagan.

2.5.3. Kislotali muhitda O'YCh nurlar va oddiy termik usulda ishlov berilgan ipak fibroin tolalariga vitamin-B₁₂ ning sorbsiyasini o'rganish

Ipak chiqindi tolasidan ajratib olingan fibroin tolasi asosida bir vaqtini o'zida ham mikro, makroyoriqlar va reaksiyon kation aktiv, anion aktiv guruhlar tutgan sorbent olish uchun kislotali muhitda (3% li HCl) quvvati 510 Vt bo'lgan o'ta yuqori chastotali (O'YCh) elektromagnit to'lqinlar(1-usul) va oddiy qizdirish (2-usul) usulidan foydalanildi.

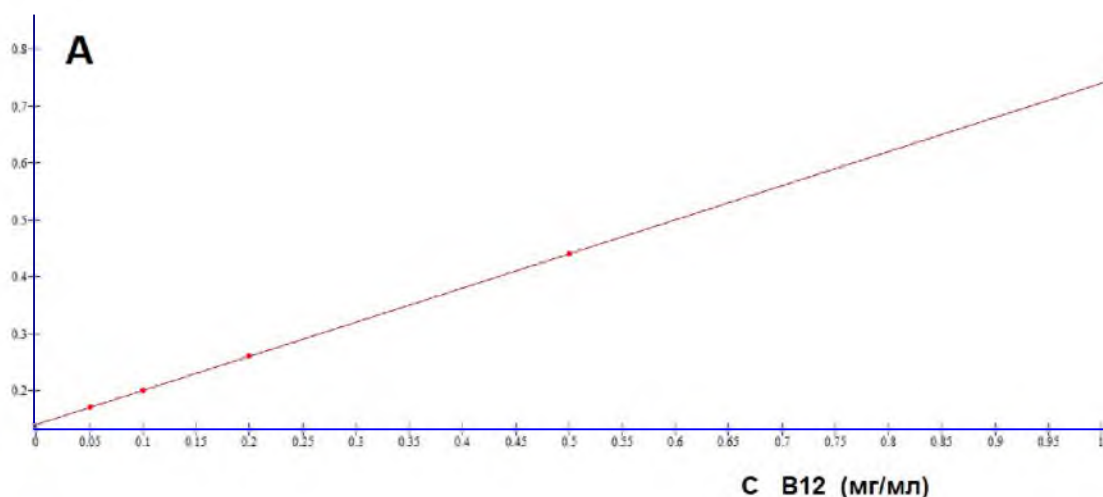
Sorbentning tolasimon shaklda bo'lishi gemosorbentlik xususiyatini berib, bunday shaklda qon tarkibidagi shakl elementlariga zarar yetkazmaydi.

Ipak fibroin tolasidan 1-usulda gemosorbent olish uchun 3% li HCl eritmasida ipak fibroin tolasi nur quvvati 510 Vt bo'lgan O'YCh elektromagnit to'lqinlar 5 min. ta'sir qildirildi. Keyin tola neytral muhitgacha distillangan suv bilan yuvildi.

Ipak fibroin tolasidan 2-usulda gemosorbent olish uchun 3% li HCl eritmasida ipak fibroin tolasi 80—90°C da 30 min. qizdirildi. Keyin tola neytral muhitgacha distillangan suv bilan yuvildi. Ikkala tajribada ham tola shakl saqlab qolinib, tola yuzasida makro, mikro va nanog'ovakliklar hosil qilindi. Tola yuzasida g'ovakliklar sonini oshishi va hosil bo'lgan g'ovakliklarda aktiv polifunksional markazlarni hosil bo'lishi sorbsion xossani kuchayishiga olib keladi.

Ipak tolasidan olingan tolasimon sorbentning gemosorbent xossasini tekshirish uchun birlamchi tajribalar o'tkazildi. Buning uchun vitamin-B₁₂ ning sorbsiyasi o'rganildi. Vitamin-B₁₂ sorbsiyasi 50, 100, 200 va 500 mkg/ml eritmalarida tekshirildi. Sorbsiya jarayonini o'rganish uchun tanlab olingan vitamin-B₁₂ eritmalarining konsentratsiyalariga mos ravishda fotometrik usulda optik zichliklari aniqlanib, kalibrovkali grafik tuzildi.

C (B ₁₂)	T%	A
50 mkg/ml	67	0,17
100 mkg/ml	63	0,2
200 mkg/ml	53,5	0,26
500 mkg/ml	31	0,44



19-rasm

Gemosorbentlik xossasini aniqlash uchun dastlabki takshirish usuli vitamin-B₁₂ sorbsiyasini o'rganishdan iborat. Sorbsiya jarayonini o'rganish uchun aniqlik bilan o'lchab olingan fibroin tola hajmi 20 sm³ li kalonkaga zijlab joylashtirib, NaCl ning 0,9% li eritmasi bilan bo'ktirib qo'yiladi. Kalonkadan NaCl ning 0,9% li eritmasi chiqarib yuborilib, ma'lum hajmli vitamin-B₁₂ aniq konsentratsiyali eritmasi o'tkaziladi va kalonkadan o'tgan eritma optik zichligi fotometrda aniqlanadi va kalibrovkali grafikdan eritma konsentratsiyasi topiladi. Konsentratsiyalari farqidan tolaga yutilgan vitamin-B₁₂ miqdori aniqlanadi.

O'ych nurlar ta'sirida olingan ipak fibroin tolasi joylashgan 4ta 20 sm³ li kalonkalardan NaCl eritmasi chiqarib yuboriladi. Kalonkalardan 50, 100, 200, 500 mkg/ml konsentratsiyali vitamin-B₁₂ eritmalaridan 25 ml dan o'tkaziladi. Kalonkalardan o'tgan eritmalarining optik zichliklari KFK-3 fotometrda aniqlandi.

Optik zichliklar asosida kalibrofkali grafik orqali eritmalarning konsentrasiyalari aniqlandi. Konsentrasiyalar farqidan tolaga yutilgan vitamin-B₁₂ miqdori aniqlandi.

18-jadval

C ₁	C ₂	ΔC	G	Sorbsiya ulushi, %
50 mkg/ml	15,4 mkg/ml	34,6 mkg/ml	660 mkg/g	69 %
100 mkg/ml	34 mkg/ml	66 mkg/ml	1269 mkg/g	66 %
200 mkg/ml	57.3 mkg/ml	142,7 mkg/ml	2744 mkg/g	71 %
500 mkg/ml	180 mkg/ml	320 mkg/ml	6660 mkg/g	64 %

Termik usulda ishlov berilgan tolaga vitamin-B₁₂ sorbsiyasi ham yuqoridagi tartibda olib borildi va quyidagi natijalar olindi.

19-jadval

C ₁	C ₂	ΔC	G	Sorbsiya ulushi, %
50 mkg/ml	44 mkg/ml	6 mkg/ml	100 mkg/g	12%
100 mkg/ml	85 mkg/ml	15 mkg/ml	250 mkg/g	15%
200 mkg/ml	160 mkg/ml	40 mkg/ml	800 mkg/g	20%

2.6. Hidrolizlangan fibroin asosida metall nanozarrachalarini sintezi

2.6.1. Hidrolizlangan fibroin asosida mis nanozarrachalarini gidrazin qaytaruvchisi yordamida olish

Mis nanozarrachalari sintezlash uchun analitik tarozida oʻlchab olingan, [Cu(NH₃)₄]²⁺ ionlarini tutgan 1 g GF kukuni pH=10—11 boʻlgan muhitda qaytaruvchi N₂H₄ ishtirokida (n(Cu):n(N₂H₄)=1:30) 600-700 ayl/min tezlikda aralashtirgan holatda 60-65°C haroratda 2 soat qizdirildi. Natijada eritma qizil vino rangga kirdi.

Jarayonda davomida GF eriydi. Olingan eritma 5000 ayl/min tezlikda sentrifuga qilindi. Keyin eritma 48 soat davomida tuzlardan ((NH₄)₂SO₄, N₂H₅HSO₄) tozalash maqsadida dializ qilindi. Dializdan olingan eritma UB-spektroskopiya qilindi. Eritmada oʻrtacha 130 mg mis nanozarralari mavjud[47].

2.6.2. Hidrolizlangan fibroin asosida mis nanozarrachalarini O'YCh elektromagnit nurlar ta'sirida olish

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarini tutgan 1g GF kukunlari pH=10 bo'lgan muhitda qaytaruvchi Askorbin kislotaning 0,1M li eritmasiga solindi. ($n(\text{Cu}):n(\text{askorbin})=1:5$) O'YCh elektromagnit nurlar 10 min. ta'sir qildirildi. Natijada eritma qizil vino rangga kirdi. Jarayonda davomida GF eriydi. Olingan eritma 5000 ayl/min tezlikda sentrifuga qilindi. Keyin eritma 48soat davomida tuzlardan ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$) tozalash maqsadida dializ qilindi. Dializdan olingan eritma UB-spektroskopiya qilindi. Eritmada o'rtacha 100 mg mis nanozarralari mavjud.

2.6.3. Hidrolizlangan fibroin asosida kumush nanozarrachalarini glyukoza qaytaruvchisi yordamida olish

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ionlarini tutgan 1g GF kukunlari pH=8-9 bo'lgan muhitda qaytaruvchi glyukozaning 0,1M li eritmasiga solindi ($\text{Ag}^+:\text{glyukoza}=1:2$) va 2 soat suv xammomida 96-98°C harorat bilan qizdirildi. Natijada kukunlar qo'ng'ir-sariq rangga kirdi. Jarayonda davomida GF erimadi. Olingan Eritmadagi kukun filtrlab olinib, distillangan suv bilan yuvildi. Qo'ng'ir-sariq rangli kumush nanozarrachalari ushlagan GF kukunlari olindi.

2.6.4. Hidrolizlangan fibroin asosida kumush nanozarrachalarini UB-nurlar ta'sirida olish

0,1M li $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ionlarini tutgan 50 ml eritmaga pH=8 bo'lgunicha ammiak eritmasidan qo'shili. Hosil bo'lgan eritmaga 1g GF kukunlari solindi va UT-dispergator yordamida 30 min davomida chastotasi 22 kHz bo'lgan ultra tovush berildi. Keyin eritma UB-lampali ($\lambda=254 \text{ nm}$) kameraga kiritildi

va UB-nurlar 30 min. davomida ta'sir qildirildi. Natijada kukunlar qo'ng'ir-sariq rangga kirdi. Jarayon davomida GF erimadi. Olingan eritmadagi kukun filtrlab olinib, distillangan suv bilan yuvildi. Qo'ng'ir-sariq rangli kumush nanozarrachalari ushlagan GF kukunlari olindi.

II bob bo'yicha xulosa

Xorazm vohasida yetishtirilgan pilla tolasidagi fibroin miqdori 68% ga, seritsin miqdori 32% ga tengligi aniqlandi.

“Xorazm ipaki” MChJ korxonasining ipak chiqindi tolalarida fibroin miqdori 88% ga, seritsin miqdori 12% ga tengligi aniqlandi. Fibroin miqdori

Ipak chiqindi tolasidan olingan fibroin tolasini kislotali va ishqoriy muhitda vanna modulida, termik qizdirib gidroliz qilib, GF kukunini olindi.

Ipak fibroin tolasidan kislotali sharoitda O'YCh nurlar ta'sirida GF olish usuli ishlab chiqildi.

Olingan GF zarrachalarining o'lchamlari mikroskopiya usulida aniqlandi.

Ipak fibroini, GF va Cu^{2+} ionlari tutgan GF larning IQ-spektrlari olindi.

GF ga Fe^{3+} , Cu^{2+} , vitamin- B_{12} sorbsiyasi o'rganildi. 0,9 N li Cu^{2+} ionlari eritmasida GF ga Cu^{2+} ionlarining sorbsiyasi 318 mg/g gacha bo'lishi aniqlandi.

GF asosida mis va kumush nanozarrachalari kimyoviy va fizik(UT-dispergator va UB-nurlar ta'sirida) usullarda sintezlandi.

III BOB. NATIJALAR TAHLILI VA UNING MUXOKAMASI

Ushbu bobda Ipak fibroin tolasidan gidrolizlangan fibroin olish sharoitlari, gidrolizlangan fibroin zarrachalari o'lchamlari, metall ionlarini sorbsiyalash xossalari, gidrolizlangan fibroin asosida metall nanozarrachalar olish sharoitlari va zarrachalar o'lchami tahlil natijalari keltirilgan.

3.1. Ipak chiqindi tolasidan gidrolizlangan fibroin olishning optimal sharoitini aniqlash tahlili

Kislotali muhitda gidrolizlangan fibroin olishda eritmadagi kislota konsentrasiyasi, temperatura, O'YCh nur quvvatini eng optimalini aniqlash muhim vazifa sanaladi. Ipak tolasidan gidrolizlangan fibroin olish uchun 2 xil usul aniqlandi. Bular oddiy termik (ananaviy) va O'YCh nurlar ta'sirida olish usullari.

Kislotali muhitda termik (ananaviy) usulda optimal konsentrasiya va temperaturani aniqlashda quyidagi jadvalga e'tibor qaratildi.

20-jadval

C%	t° (°C)	Gidroliz jarayoni vaqti (min.)	Unum %
2	90 °C	120	88
3	90 °C	80	81
4	90 °C	75	78
5	90 °C	68	65

Jadvalga e'tibor beradigan bo'lsak, termik usulda gidrolizlangan fibroin olishda optimal sharoit 3% HCl eritmasida 90°C haroratda 80 daqiqa vaqt zarur.

O'YCh nurlar ta'sirida 3%li HCl eritmasida ipak chiqindi tolasidan olingan fibroin tolasidan GF olishda optimal nur quvvati aniqlandi. Optimal sharoitni topishda jarayonni tugash vaqti va jarayon unumiga e'tibor qaratiladi.

21-jadval

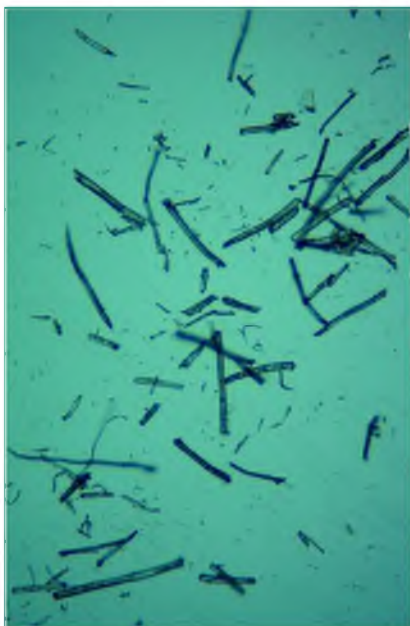
Nur quvvati (W)	Jarayon uchun sarflangan vaqt	Jarayon unumi (%)
340 Vt	20 min	75%
510 Vt	16 min	72%
680 Vt	12 min	67%
850 Vt	10 min	60%

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, O‘YCh nurlar ta‘sirida gidrolizlangan fibroin olishda optimal sharoit uchun nur quvvati 510 Vt ga teng.

GF zarrachalari o‘lchamlariga e‘tibor qaratib, optimal sharoitga baho berish mumkin. Quyida jadvalda termik va O‘YCh nurlar ta‘sirida olingan GF zarralarining o‘rtacha o‘lchamlarining sharoitga qarab o‘zgarishi keltirilgan.

22-jadval

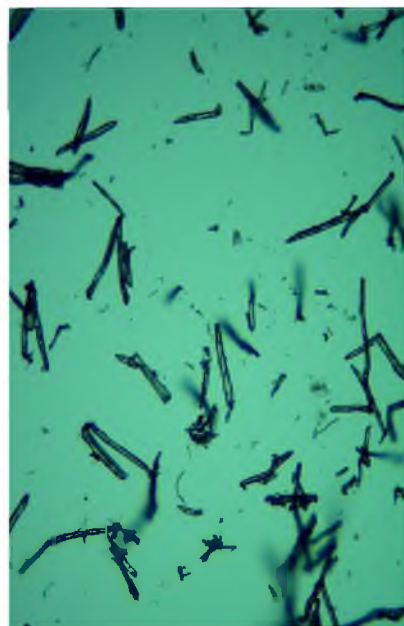
Kislota konsentratsiyasi C%	Eng kichik o‘lchami zarracha	Eng katta o‘lchami zarracha	Zarralarning o‘rtacha o‘lchami	Mahsulot unumi %
3%	22	300	65	81
7%	30	385	75	46
14%	7,7	54	27	25,5
20%	7,7	38	18	10
O‘YCh nur quvvati (Vt)	Eng kichik o‘lchami zarracha	Eng katta o‘lchami zarracha	Zarralarning o‘rtacha o‘lchami	Mahsulot unumi %
340	22,89	179	90	75
510	20	214	81	72
810	18	207,5	80	60



20-rasm. 3% HCl
eritmasida termik usulda
olingan GF zarrachalari
tasviri(x100)



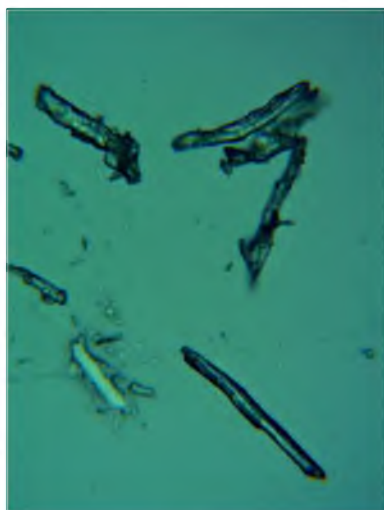
21-rasm. 3% KOH
eritmasida termik usulda
olingan GF zarrachalari
tasviri(x100)



22-rasm. 3% NaOH
eritmasida termik usulda
olingan GF zarrachalari
tasviri(x100)



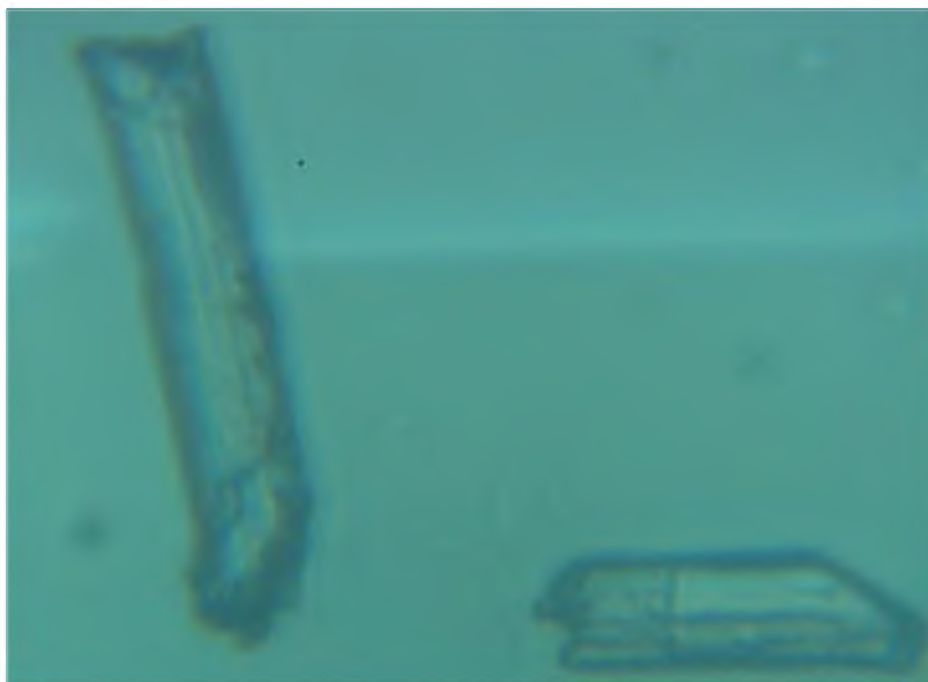
23- rasm. 3% HCl
eritmasida termik usulda
olingan GF zarrachalari
tasviri(x400)



24-rasm. 3% KOH
eritmasida termik usulda
olingan GF zarrachalari
tasviri(x400)



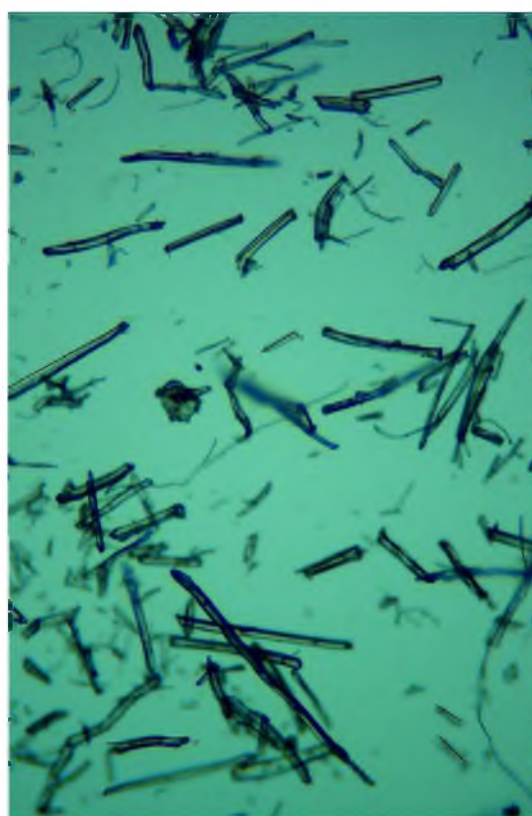
25-rasm. 3% NaOH
eritmasida termik usulda
olingan GF zarrachalari
tasviri(x400)



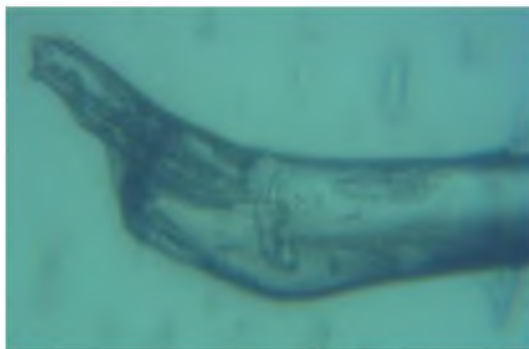
26- rasm. 3% HCl eritmasida termik usulda olingan
GF zarrachalari tasviri(x1000)



27- rasm. 3% HCl eritmasida
510 Vt quvvatli O'YCh nurlar
ta'sirida olingan GF zarrachalari
tasviri (x1000)



28- rasm. 3% HCl eritmasida
510 Vt quvvatli O'YCh nurlar
ta'sirida olingan GF
zarrachalari tasviri (x100)



29- rasm. 3% HCl eritmasida 810 Vt quvvatli O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari tasviri (x1000)



30- rasm. 3% HCl eritmasida 810 Vt quvvatli O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF zarrachalari tasviri (x400)

Jadvallardagi ko'rsatkichlarga e'tibor beradigan bo'lsak, termik usulda 3% li HCl eritmasida olingan zarrachalarning o'rtacha o'lchami 65 mkm. ga, maxsulot unumi esa 81 % ga teng. 7% li HCl eritmasida olingan zarralarning o'rtacha o'lchami 75 mkm. ga teng bo'lib, maxsulot unumi esa 46% ga teng. Demak, termik usulda gidrolizlangan fibroin olish uchun optimal kislota konsentratsiyasi 3% (0,83 N) ga teng.

3% HCl eritmasida GF kukunlarini O'YCh nurlar ta'sirida olishda esa optimal nur quvvati 510 Vt ga tengligi aniqlandi.

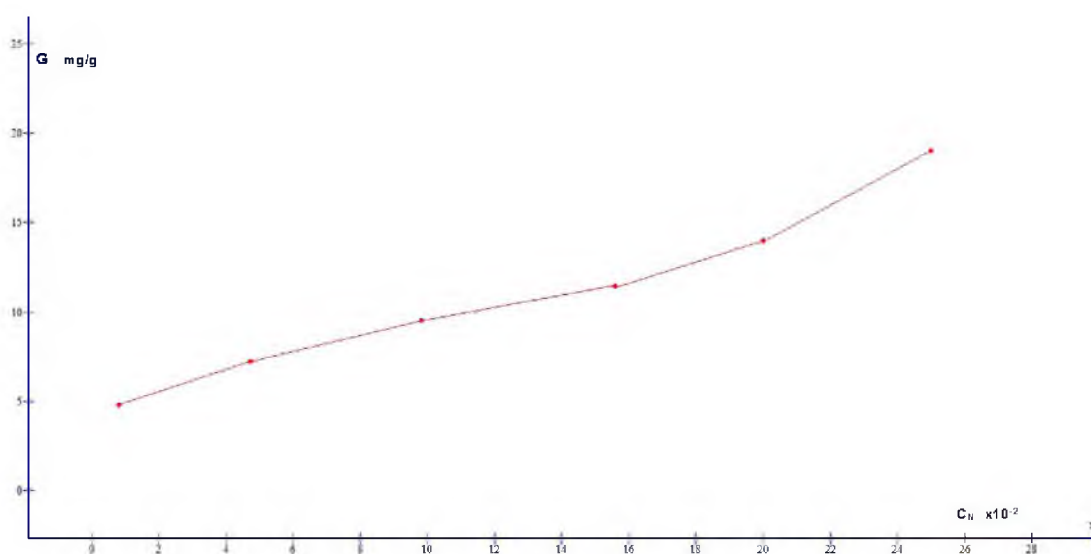
3.2. Gidrolizlangan fibroinning sorbsion xossasining tahlili

3.2.1. Gidrolizlangan fibroinga Cu^{2+} vs Fe^{3+} ionlarining sorbsiya tahlili

Olingan fibroin mikrozarralarida 20°C temperaturada Fe^{3+} va Cu^{2+} ionlari sorbsiyasi o'rganildi.

Cu^{2+} ionlarining 0,9 N li eritmasida 1sutkadan keyingi sorbsiyalanish darajasi 318 mg/g ga teng bo'ldi. Cu^{2+} ionlarining 0,008N, 0,0472N, 0,1N, 0,156N, 0,2N, 0,25N konsentratsiyali eritmalarida GF ga 1 soat vaqt davomida sorbsiyasi grafiki keltrilgan(31-rasm).

$C_N(\text{Cu}^{2+})$	G
$0,8 \cdot 10^{-2}$	4,76 mg/g
$4,72 \cdot 10^{-2}$	7,2 mg/g
$9,82 \cdot 10^{-2}$	9,52mg/g
$15,6 \cdot 10^{-2}$	11,43 mg/g
$20 \cdot 10^{-2}$	14 mg/g
$25 \cdot 10^{-2}$	19,05 mg/g



31-rasm

O'YCh nurlar ta'sirida olingan GF ga Cu^{2+} ionlarining sorbsiyalanishi termik usulda olingan GF da olingan natijalari bilan deyarli bir xil.

C	t-vaqt	G
0,926 N (termik –GZ da)	1 sutka	317,5 mg/g
0,926 N (O'YCh-GZ da)	1 sutka	317,7 mg/g

Mis(II) ioni boshqa turdagi sorbentlarda sorbsiyalanish darajasi o'rganilgan. Cu^{2+} ionlari polivinilpirrolidon bilan modifikatsiyalangan sellulozada sorbsiyalanish darajasi 92 mg/g ni[49], karboksimetilsellulozadaning CM-52 markali

sorbent na'munasida 7,877 mg/g ni[50], silikatlar va kumush zarrachalari bilan ishlov berilgan aktivlangan ko'mir na'munasida 0,083 mg/g ni, mikrokristallik sellulozada 34,95 mg/g ni tashkil etadi.



32-rasm. GF kukuni

33-rasm. Sorbsiya jarayoni

34-rasm. Cu^{2+} ni sorbsiyalagan GF

Fe^{3+} ionlari sorbsiyasi 0,042 va 0,136 N konsentrasiyalı eritmalarida o'rganildi. Eritmalarga aniq massali GF kukunidan solinadi. 1soat vaqt o'tgandan keyin eritma konsentrasiyasi o'lchandi. Eritma konsentrasiyasi fotometrik usulda "fotometr-KFK-3" qurilmasida aniqlandi. 20°C da Fe^{3+} ionlari sorbsiyalanish darajasi 22,5 mg/g ga tengligi aniqlandi. 24 soatdan keyingi sorbsiyalanish darajasi Fe^{3+} ionlarida o'zgarmagan [51].

25-jadval

Ion	t-vaqt	C da(N)	G
Fe^{3+}	1 soat—1sutka	0,0422	22,54 mg/g
Fe^{3+}	1 soat—1sutka	0,136	39,3 mg/g

Gidrolizlangan fibroinning temir ionlarini kam miqdorda sorbsiyalshi, uni tolasimon shakllarini gemosorbent sifatida foydalanish imkoniyati mavjudligini ko'rsatadi. Gemosorbentlar qondagi zaxarli toksinlarni o'zida sorbsiyalab qoluvchi sorbentlardir.

3.2.2. Kislotali muhitda O'YCh nurlar va oddiy termik usulda ishlov berilgan ipak fibroin tolalariga vitamin-B₁₂ ning sorbsiyasini tahlili

Tashqi muhit ta'sirida turli xil zaharlanishlar sodir bo'lganda va inson buyragi yoki jigari sust ishlaganda, boshqa ta'sirlar natijasida qonda turli xil salomatlikka yomon ta'sir ko'rsatadigan moddalar yig'ila boshlaydi. Ana shunda qonni inson organizmidan tashqarida tozalab (gemosorbtsiya), yana o'ziga qaytarib yuborish kerak bo'ladi.

Hozirgi vaqtda gemosorbent sifatida faollashtirilgan ko'mir ishlatiladi va uning ancha kamchiliklari bor. Faollashtirilgan ko'mirda faqat mikrog'ovakliklari orkali toksinlarning sorbtsiya jarayoni ketadi. U qondan organizm uchun kerakli bo'lgan moddalar (komponentlar) ni ham ushlab qolib uning sifatini yomonlashtirar edi. Tibbiyot uchun polikation hamda polianion xususiyatiga ega bo'lgan gemosorbentlar juda ahamiyatli.

Ipak fibroini tarkibida polikation hamda polianion xossali karboksil, peptit, amino guruhlari bor. Ipak fibroin tolasining o'zida ham sorbtsionlik xossasi mavjud. Ipak chiqindi tolasidan yuqori sorbtsion xossaga ega gemosorbent ajratib olish imokiyati mavjud.

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida ipak chiqindi tolasidan polifunksional gemosorbent olindi.

Ipak chiqindi tolasidan olingan gemosorbentda faollashtirilgan ko'mirdagi kabi makro, mikro va nanoyoriqlar va g'ovakliklar bo'lib, bundan tashqari yoriqlar va g'ovakliklarda aktiv polifunksional guruhlar (polifunksional guruhli aktiv markazlar) hosil qilish sharoitlari o'rganildi. Bunday polifunksional guruhli gemosorbentlarda oddiy sorbtsiya jarayoni bilan birgalikda xemosorbtsiya jarayoni boradi. Ipak fibroin tolasida olingan polifunksional sorbent polikation hamda polianion xususiyatiga ega. Bu xususiyat ipakdan olingan gemosorbentga turli xossali toksinlarni sorbtsiyalanishini oshiradi.

Ipak chiqindi tolasidan ajratib olingan fibroin tolasi asosida bir vaqtini oʻzida ham mikro, makroyoriqlar va reaksiya kation aktiv, anion aktiv guruhlar tutgan sorbent olish uchun kislotali muhitda (3% li HCl) quvvati 510 Vt boʻlgan oʻta yuqori chastotali (OʻYCh) elektromagnit toʻlqinlar(**1-usul**) va oddiy qizdirish (**2-usul**) usulidan foydalanildi.

Sorbentning tolasimon shaklda boʻlishi gemosorbentlik xususiyatini berib, bunday shaklda qon tarkibidagi shakl elementlariga zarar yetgazmaydi.

Ipak fibroin tolasidan **1-usulda** gemosorbent olish uchun 3% li HCl eritmasida ipak fibroin tolasi nur quvvati **510 Vt** boʻlgan OʻYCh elektromagnit toʻlqinlar 5 min. Taʼsir qildirildi. Keyin tola neytral muhitgacha distillangan suv bilan yuvildi.

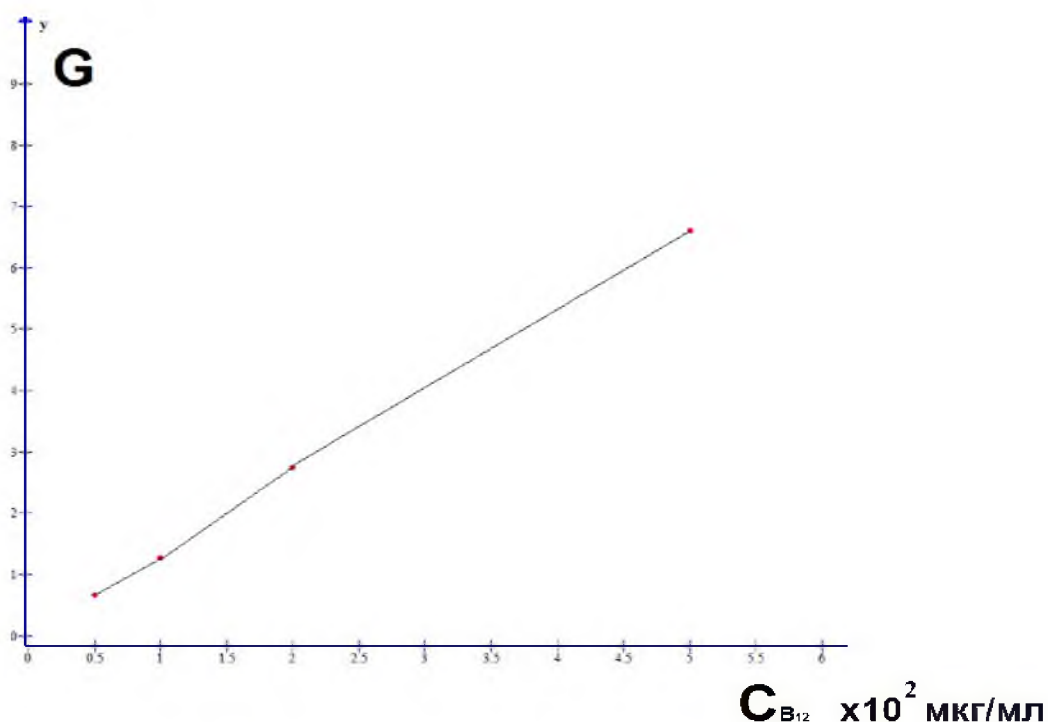
Ipak fibroin tolasidan **2-usulda** gemosorbent olish uchun 3% li HCl eritmasida ipak fibroin tolasi **80—90⁰C** da 30 min. Qizdirildi. Keyin tola neytral muhitgacha distillangan suv bilan yuvildi. Ikkala tajribada ham tola shakl saklab qolinib, tola yuzasida makro, mikro va nanogʻovakliklar hosil qilindi. Tola yuzasida gʻovakliklar sonini oshishi va hosil boʻlgan gʻovakliklarda aktiv polifunksional markazlarni hosil boʻlishi sorbtsion xossani kuchayishiga olib keladi.

Ipak tolasidan olingan tolasimon sorbentning gemosorbent xossasini tekshirish uchun birlamchi tajribalar oʻtkazildi. Buning uchun vitamin-B₁₂ ning sorbtsiyasi oʻrganildi. Vitamin-B₁₂ sorbtsiyasi 50, 100, 200 va 500 mkg/ml eritmalarida tekshirildi.

Ipak tolasidan olingan 1,3 g tolasimon gemosorbent 20 sm³ xajmli kalonkalarga balandligi 4sm, diametri 2 sm qilib joylashtirildi va 0,9% li NaCl eritmasiga boʻktirib qoʻyildi. Keyin kalonkalardan 36⁰C haroratli vitamin-B₁₂ eritmaları (v=25 ml) oʻtkazildi. Kalonkalardan oʻtgan eritma optik zichliklari aniqlanib, kontsentratsiyalari kalibrovkali grafikdan topildi. Kontsentratsiyalar farqidan tolasimon sorbentga sorbtsiyalangan vitamin-B₁₂ miqdori aniqlandi. Vitamin-B₁₂ sorbtsiyasini aniqlash uchun quydagi tajribalar oʻtkazildi.

1-usulda (O'YCh ta'sirida) olingan ipak fibroin tolasiga vitamin-B₁₂ ning sorbtsiyasi

C ₁	C ₂	ΔC	G	Sorbtsiya ulushi, %
50 mkg/ml	15,4 mkg/ml	34,6 mkg/ml	660 mkg/g	69 %
100 mkg/ml	34 mkg/ml	66 mkg/ml	1269 mkg/g	66 %
200 mkg/ml	57.3 mkg/ml	142,7 mkg/ml	2744 mkg/g	71 %
500 mkg/ml	180 mkg/ml	320 mkg/ml	6660 mkg/g	64 %

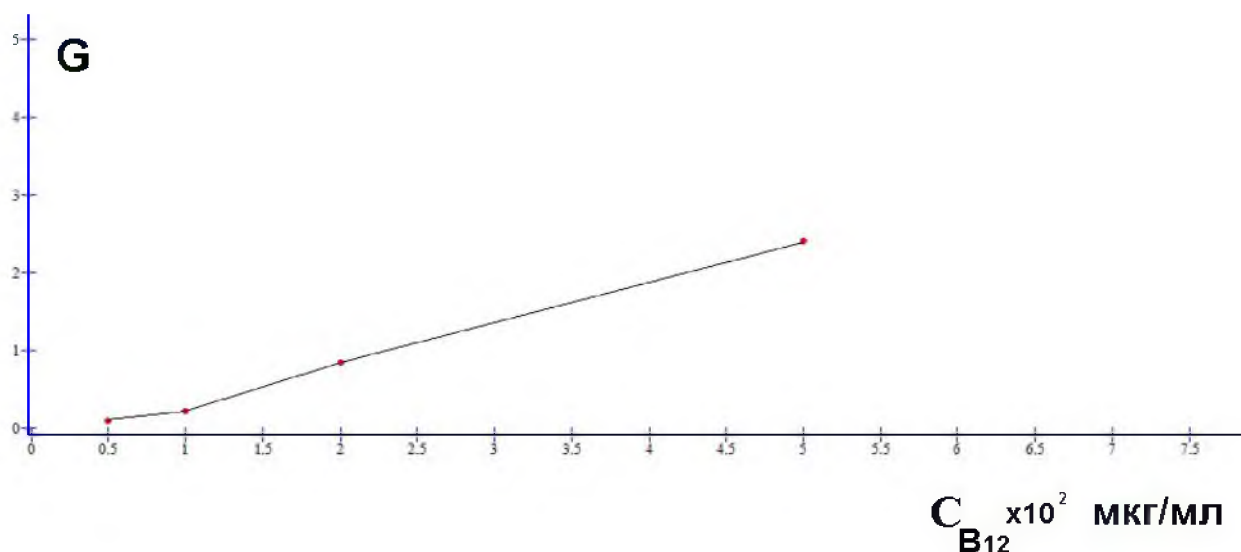


35-rasm. 1-usulda (O'YCH ta'sirida) olingan ipak fibroin tolasiga vitamin-B₁₂ ning sorbtsiya darajasi va eritma konsentratsiyasi bog'liqligi grafiki

Grafikga e'tibor beradigan bo'lsak, O'YCh nurlar ta'sirida olingan ipak fibroin tolasiga vitamin-B₁₂ ning sorbtsiyalash darajasi eritma konsentratsiyalariga mos ravishda keskin ortishini ko'rish mumkin. Ayniqsa 100 va 200 mkg/ml konsentratsiyali eritmalarda sorbtsiya keskin ortgan.

2-usulda (Termik usulda) olingan ipak fibroin tolasiga vitamin-B₁₂ ning sorbtsiyasi

C ₁	C ₂	ΔC	G	Corbtsiya ulushi, %
50 mkg/ml	44 mkg/ml	6 mkg/ml	100 mkg/g	12%
100 mkg/ml	85 mkg/ml	15 mkg/ml	250mkg/g	15%
200 mkg/ml	160 mkg/ml	40 mkg/ml	800 mkg/g	20%



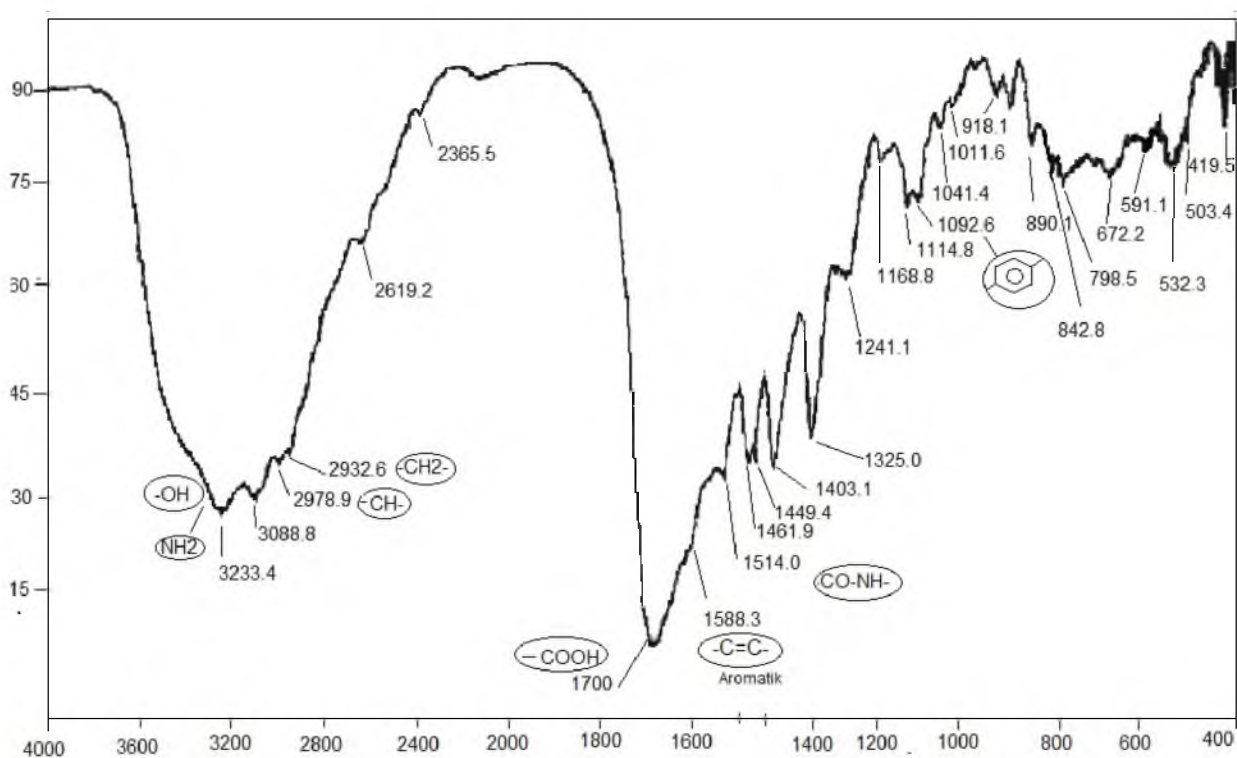
36-rasm. 2-usulda (Termik usulda) olingan ipak fibroin tolasiga vitamin-B₁₂ ning sorbtsiya darajasi va eritma konsentratsiyasi bog‘liqligi grafiki

Olingan natijalarga ko‘ra holda O‘YCh nurlar ta‘sirida olingan ipak fibroin tolasining vitamin-B₁₂ ning sorbtsiyalash xossasi termik usulda olingan fibroin tolasiga nisbatan 3—5 marta yuqoriligi aniqlandi. O‘YCh nurlar ta‘sirida olingan ipak fibroin tolasining vitamin-B₁₂ ning sorbtsiyalash ko‘rsatgichi **6,604 mg/g** ga teng. Demak, O‘YCh nurlar ta‘sirida olingan ipak fibroin tolasini samarali gemosorbent sifatida qo‘llash mumkin.

3.3. Ipak chiqindi tolasidan olingan moddalarning IQ-spektroskopiya tahlili

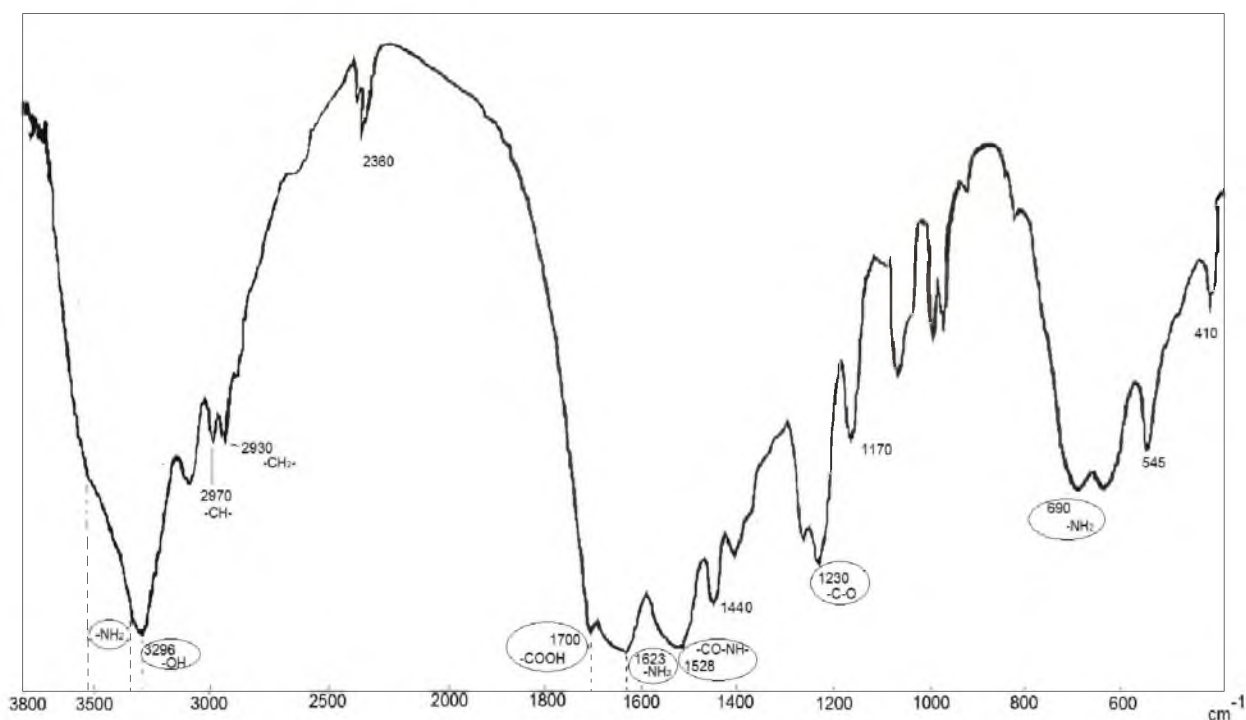
Ipak chiqindisidan olingan fibroin tolasi va GF ning IQ-spektrlari olindi(37-, 38-rasmlar). Ipak fibroinini va GF ning IQ-spektrlariga e'tibor beradigan bo'lsak, yaqqol farqlarini kuzatishimiz mumkin.

Ipak fibroinining IQ-spektrlaridagi $1700\text{--}1701\text{ cm}^{-1}$ sohadagi yutilish --COOH guruhini, 1514 cm^{-1} sohadagi yutilish esa, --CO-NH- guruhini, $2932,6\text{ cm}^{-1}$ yutilish $\text{--CH}_2\text{--}$ guruhi mavjudligini anglatadi. $2978,9\text{ cm}^{-1}$ uchlamchi --CH- guruhiga xos bo'lgan yutilish.



37-rasm. Ipak fibroin tolasining IQ-spektrlari

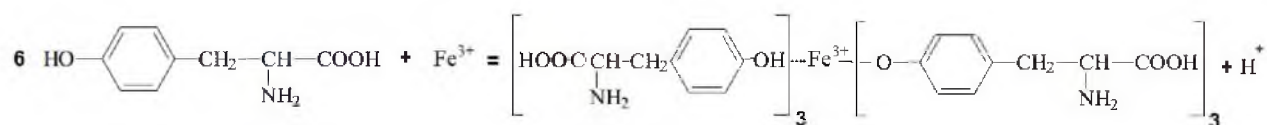
3500 cm^{-1} sohadagi yutilish --NH_2 guruh xos bo'lib, $1588,3\text{ cm}^{-1}$ sohadagi kuchsiz yutilish aromatik guruhga xos. Chunki fibroinning amorf qismlarida Tyr aminokislota qoldig'ari mavjud.

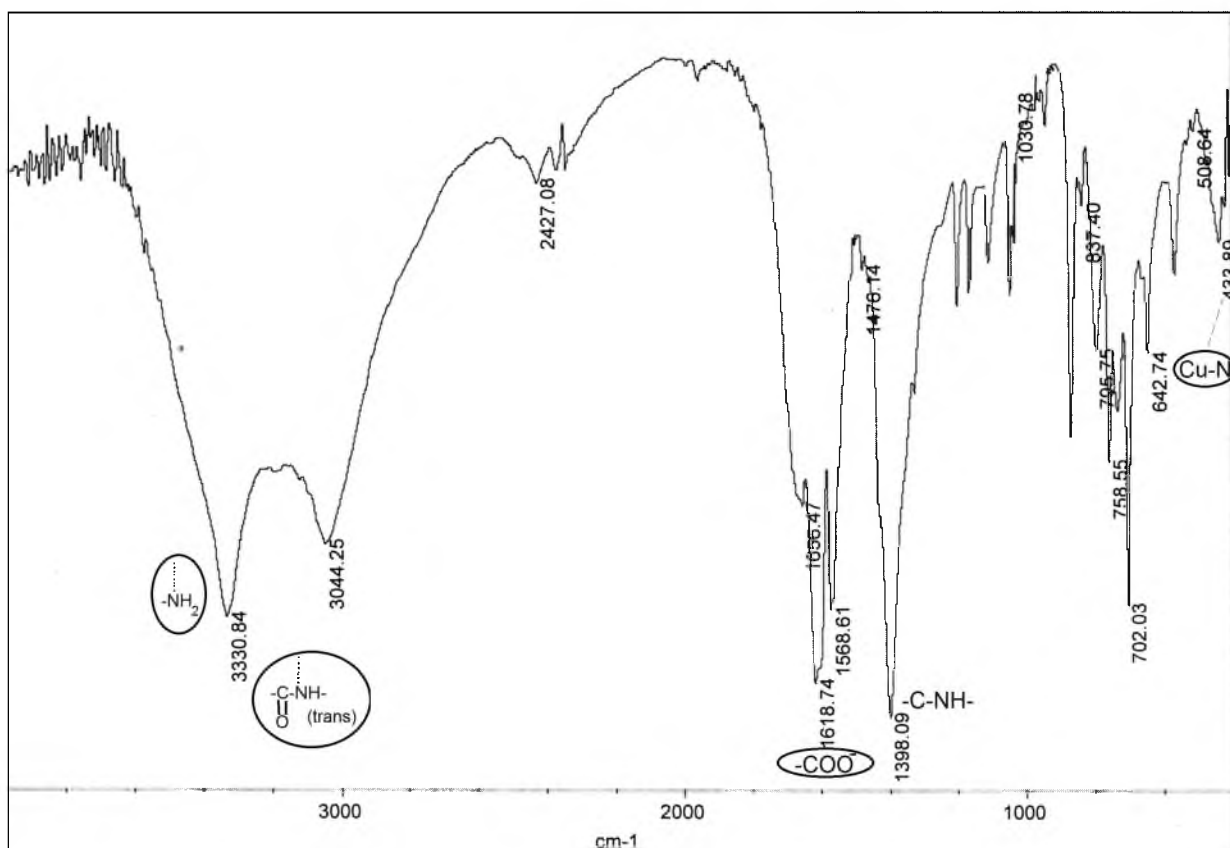


38-rasm. Ipak fibroin tolasidan olingan GF ning IQ-spektrlari

Ipak chiqindi tolalaridan GF ning IQ-spektrlaridagi 3296 cm^{-1} sohadagi yutilish -OH guruhiga xos, 3300 cm^{-1} va $1623, 690 \text{ cm}^{-1}$ sohalardagi yutilish erkin -NH_2 guruhlarini hosil bo'lganini anglatadi. 1230 cm^{-1} yutilish karboksil guruhdagi -C-O- bog'iga xos bo'lib, 1700 cm^{-1} dagi yutilish maksimumi -COOH guruhi mavjudligini bildiradi. Ya'ni, yutilish maksimumlaridagi intensivliklarni oshgani yangi -NH_2 va -COOH guruhlarini hosil bo'lganini bildiradi.

GF ning IQ-spektrida aromatik yadroga xos bo'lgan yutilish cho'qqilari kuzatilmadi. Demak, ipak fibroin tolasidan GF olish jarayonida gidroliz amorf qismda borgan. Gidroliz jarayonidan keyin olingan eritma Fe^{3+} ionlari bilan analiz qilinganda, eritma binafsha rangga kirdi. Eritma binafsha rangga kirishi Fe^{3+} ionlari bilan terozin(Tyr) aminokislota bilan ta'sirlashganligini bildiradi.





39-rasm. GF bilan bog'langan Cu^{2+} IQ-spektri

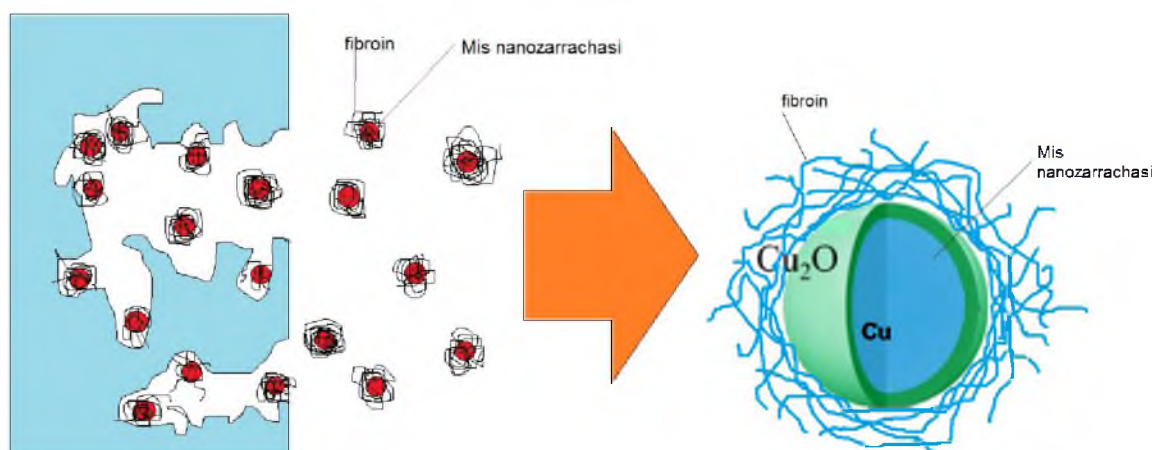
Cu^{2+} ionlarini tutgan GF ning IQ-spektrlarida bir qancha o'zgarishlar aniqlandi. $3330,4 \text{ sm}^{-1}$, sohadagi yutilish $-\text{CO}-\text{NH}-$ ning koordinatsion bog'lanish hosil qilganligini bildiradi. $3044,25 \text{ sm}^{-1}$ sohadagi yutilish $-\text{NH}_2$ guruhini bog'lanish hosil qilganligini anglatadi. $1658,47$ va $1618,74 \text{ sm}^{-1}$ sohadagi yutilish esa, $-\text{COO}^-$ guruhi hosil bo'lganini bildiradi. 434 sm^{-1} sohadagi yutilish $\text{Cu}-\text{N}$ bog'iga xos. Yuqoridagi yutilish spektrlari ko'rsatgichlari Cu^{2+} ionni fibroin molekulasidagi $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{COOH}$ guruhlari bilan koordinatsion bog' hosil qilganligi bildiradi [52].

3.4. Hidrolizlangan fibroin asosida metall nanozarrachalarini sintezi tahlili

3.4.1. Hidrolizlangan fibroin asosida mis nanozarrachalarini sintezi tahlili

Mis nanozarrachalarini sintezlash uchun Cu^{2+} ionini $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks ion holatiga o'tkaziladi. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari GF ning mikro va nanog'ovakliklari-

ga sorbsiyalanib turgan vaqt qaytarilsa, mis atomlari birlashib, nanozarrachalari g'ovakliklarda hosil bo'ladi. G'ovakliklar nanozarrachalarni yirik agregatlar hosil qilishini to'xatatadi. GF ning mikro va nanog'ovakliklardagi aktiv markazlardagi polifunksional guruhlar bilan mis nanozarrachalari yuza qismi bilan kimyoviy bog'lar hosil bo'ladi. GF dagi fibroin molekulalari nanozarrachalarni qamrab oladi va stabillaydi. Fibroin bilan stabillangan mis nanozarrachalari ishqoriy suvli eritmada erib, qizil rangli eritma hosil qiladi.

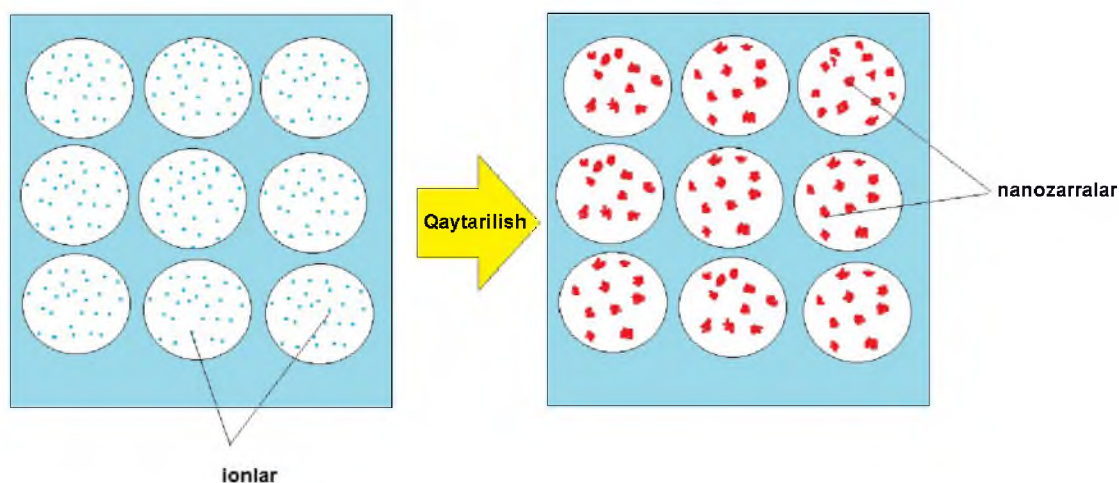


40-rasm

Fibroin molekulalari mis nanozarrachalarini qoplab olib, yirik o'lchamli zarralar hosil bo'lishini olindi oladi. Fibroin molekulasi bilan stabillangan mis nanozarrachalarining ijobiy ta'sirlarini yanada oshiradi. Chunki fibroin oqsil modda bo'lib, organizm uchun zaruriy aminokislota qoldiqlaridan iborat. Fibroin moddasini organizm tezda o'zlashtirishi tibbiyotdan ma'lum. Fibroin asosida kesilgan joylarni tikish uchun iplar, plyomkalar, teriga surish uchun gellar tayyorlanadi. Shunday ekan fibroin bilan stabillangan mis nanozarrachalarini organizm tezda o'zlashtirib, kerakli bo'lgan joyga yetib boradi. Mis nanozarrachalari antibakterial va turli zarrarli zamburug'larni yo'q qilish xossasiga ega.

Mis nanozarrachalarini sintezlash uchun eritma muhiti pH ko'rsatgichi va $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari konsentrasiyasi juda muhim. Eritma muhiti $\text{pH} > 11$ bo'lmasligi kerak. Muhit $\text{pH} > 11$ bo'lsa, GF tezada erib, fibroin bilan Cu^{2+} ionlari

kompleks birikma hosil qiladi. $[Cu^{2+} \cdot \text{fibroin}]$ kompleks birikmasini qaytaruvchilar bilan qaytarib bo'lmaydi. Muhit $pH < 9$ bo'lsa, qaytarilish jarayoni tezligi va unum pasayadi. Adabiyotlardan ma'lumki, eritma konsentrasiyasi yuqori bo'lsa, nanozarrachalar hosil bo'lishi kamayib, yirik agregatlar vujudga keladi. Shuning uchun nanozarrachalar sintezi uchun eritma konsentrasiyalari $C < 0,01$ M holatda qo'llaniladi. Ammo nanozarrachalar sitezlashda biror modda matritsasida qaytrilganda eritma konsentrasiyasi kam rol o'ynaydi. Chunki, matritsalarida joylashgan qaytariladigan zarralar konsentrasiyalari juda kichik bo'ladi va nanozarrachalar hosil bo'lish reaksiyasi matritsayacheykalarida ketadi.

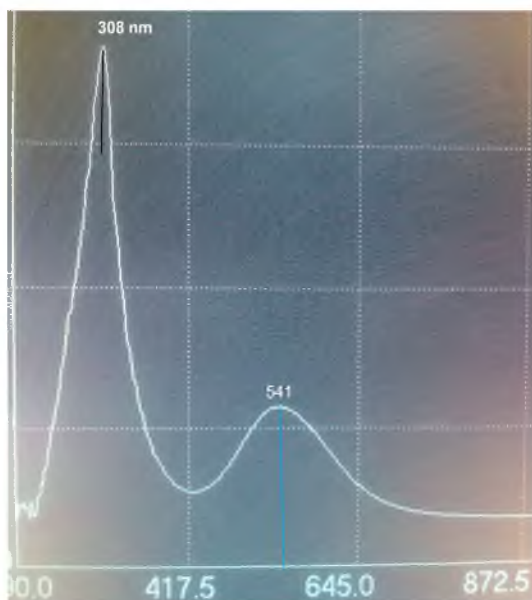


41-rasm

Mis nanozarrachalarining O'YCh nurlar ta'sirida qaytarilganda sintez jarayoni temik usulga nisbatan 10-15 marta qisqa vaqtda tugaydi. Nur quvvati oshirilgan sayin, jarayon tugash vaqti qisqarib boraveradi.

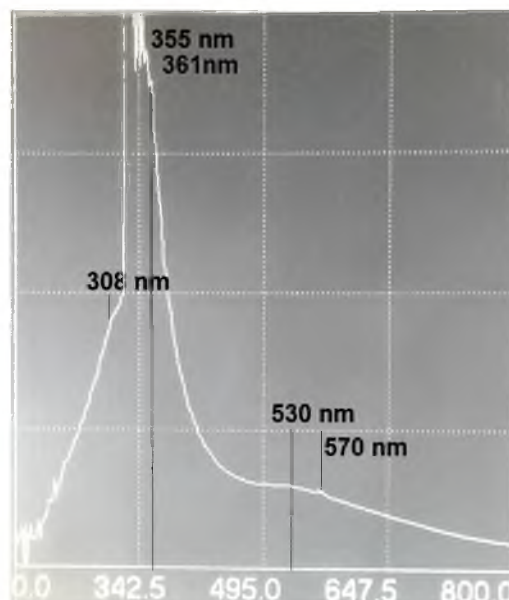
Termik usulda jarayon 120 min. da yakunlansa, quvvati 750 Vt bo'lgan O'YCh nurlar ta'sirida 12 min. da yakunlanadi.

Quyida $[Cu^{2+} \cdot \text{fibroin}]$ kompleksi va $[\text{nano-Cu}^0 \cdot \text{fibroin}]$ birkmalarning UB-spektrlari keltilgan.



42-rasm. [Cu²⁺*fibroin]

UB-spektri



43-rasm. [nano-Cu⁰*fibroin]

UB-spektri

[Cu²⁺*fibroin] UB-spektriga e'tibor bersak, 308 nm va 541 nm da maksimal yutilishlar kuzatilgan. 541 nm da yutilish [Cu²⁺*fibroin] uchun xos bo'lib, 308 nm da yutilish esa gidrolizlangan fibroin molekulasiga xos.

[nano-Cu⁰*fibroin] UB-spektrida 360 nm da va undan yuqori sohada 530, 570 nm da yutilishlar kuzatildi. 530, 570 nm da yutilishlar mis nanometall holatiga o'tganini bildiradi. UB-spektrning 360 nm da yutilish esa mis nanozarrachalari oksid hosil qilganini bildiradi.

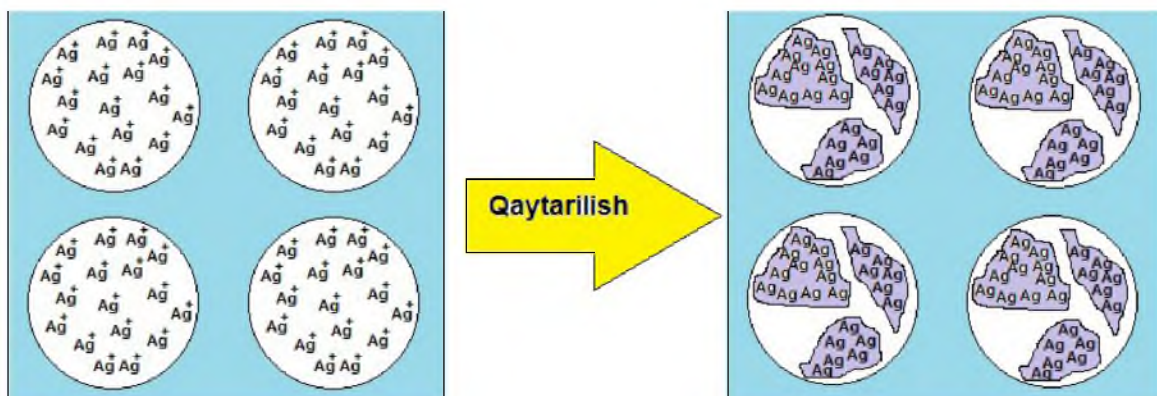
GF g'ovaklik matritsalarida hosil bo'lgan mis nanozarrachalari o'lchamlarini eritmaning rangi va UB-spektrlariga asoslangan holada mis nanozarrachalarining o'lchamlari 2÷40 nm ga tengligi ma'lum bo'ldi.

3.4.2. Gidrolizlangan fibroin asosida kumush nanozarrachalarini sintezi tahlili

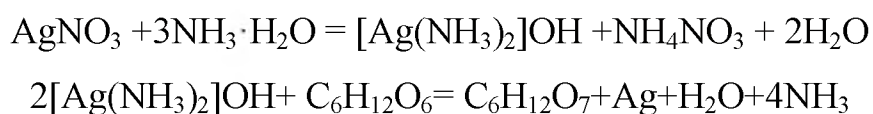
Ag⁺ ionlari GF zarralaridagi mikro- va nanog'ovakliklarga, yoriqlarga sorbsiyalanadi va g'ovakliklardagi fibroin molekulalarining funksional guruhlar bilan kimyoviy bog'lanadi. Ag⁺ ionlarini GF ning g'ovaklik matritsalarida

qaytarish uchun muhit pH=8-9 bo'lishi kerak. Eritma muhiti NH_3 eritmasi qo'llash orqali erishiladi. Qaytaruvchi modda sifatida D-glyukoza ishlatildi. Bunga sabab glyukoza va unda hosil bo'luvchi modda zaxarli emas, suvda eruvchan.

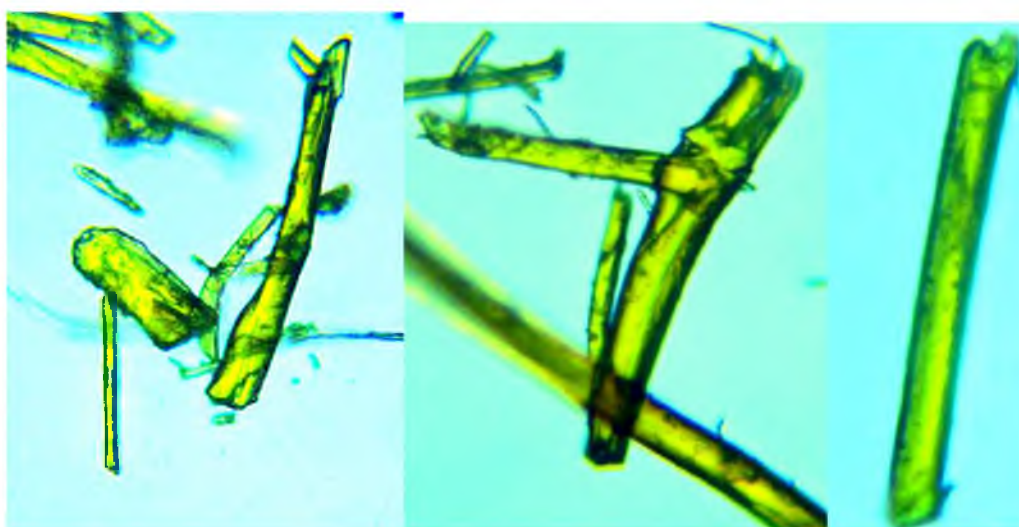
G'ovakliklardagi Ag^+ ionlariga ammiak ta'sir etib, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion holatiga o'tadi. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ionlari D-glyukoza bilan ta'sirlashib kumush nanozarrachalari hosil bo'ldi.



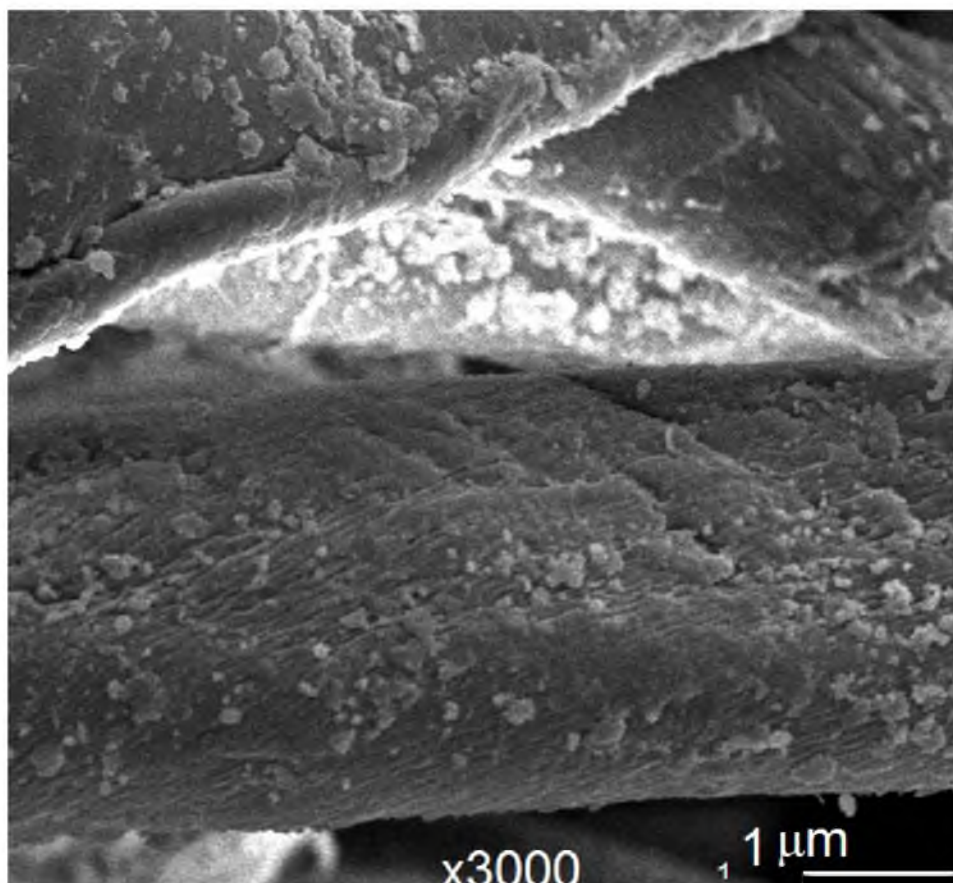
44-rasm



Hosil bo'lgan kumush nanozarrachalari GF matritsasi qoladi. Jarayon davomida GF zarralari eritmada erishi kuzatilmadi. Kumush nanozarrachalari ushlagan GF zarralarining mikroskopda olingan ta'svirlari quyida keltirilgan.



45-rasm



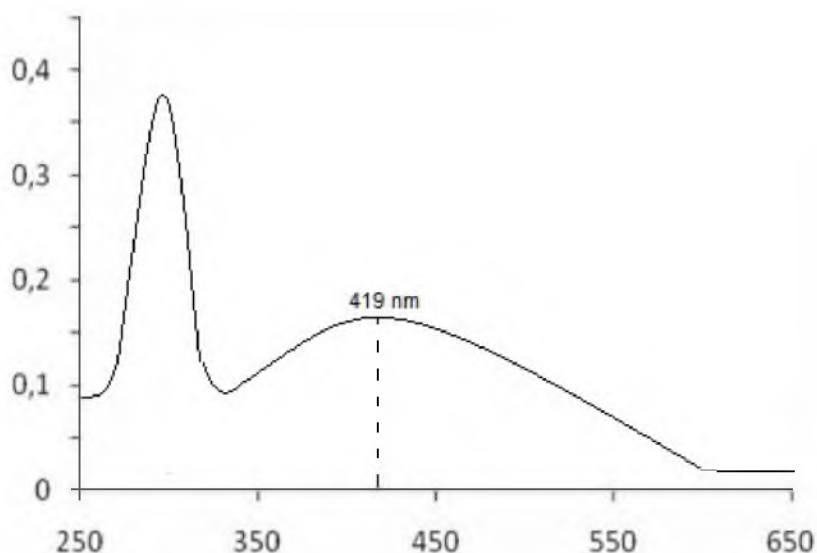
46-rasm. Kumush nanozarrachalari tutgan GF zarralari

Kumush nanozarrachalarini D-glyukoza yordamida sintezlaganda 96-98°C haroratda 120 min. vaqt sarflandi. Kumush nanozarrachalarini GF matritsasiida UB-nurlar ($\lambda=254$ nm) ta'sirida sintezlash uchun 40 min. sarflandi. UT-ta'sirining 22 kHz chastotasi ta'sir qildirilsa, GF g'ovakliklariga kumush ionlarini tekis taqsimlanadi. Keyin kumush ionlari tutuvchi GF kukunlariga UB-nurlar ta'sir qildirilib kumush ionlari qaytrildi.

28-jadval

Qaytaruvchi agent	Jarayon uchun ketgan vaqt (min.)	Kumush nanozarrachalarining o'lchami(nm)
D-glyukoza	120 min.	25-50
UB-nurlar	40 min.	20-35

Kumush nanozarrachalari tutgan GF kukunlarini $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning spirtli(1:2 mol nisbat) eritmasida eritilib, UB-spektrlari olindi va tahlil qilindi. UB-spektrlari 419 nm to‘lqin uzunlikda maksimal yutilish ko‘rsatdi. 419 nm to‘lqin uzunlikda yutilish kuzatilishi eritmada kumush nanozarrachalari mavjudligini tasdiqlaydi.



47-rasm

Jarayon davomida hosil bo‘lgan kumush nanozarrachalari GF g‘ovaklik va yoriqlaridagi aktiv polifunksional ($-\text{NH}-\text{CO}-$, NH_2- , $-\text{COOH}$) guruhlar bilan bog‘lanishlar hosil qilib, stabill holatga keladi va quruq holatda ham nanozarrachalarni saqlash imkonini beradi.

III bob bo‘yicha xulosa

Ipak chiqindi tolasidan olingan fibroin tolasini kislotali muhitda termik qizdirib gidroliz qilish natijasida, GF kukunini olindi. Jarayon uchun optimal sharoit aniqlandi. Ipak fibroinidan GF olish 3% HCl eritmasida 90°C temperaturada 80 min. davomida olib borildi.

Ipak fibroin tolasidan kislotali sharoitda O‘YCh nurlar ta’sirida GF olish usuli ishlab chiqildi. O‘YCh nurlar ta’sirida GF olish uchun optimal sharoit tanlandi. Usulda optimal sharoit uchun 3% li HCl eritmasida 510 Vt quvvatli

O'YCh nurlar tanlandi. Jarayon 16 min. da yakunlanib, mahsulot unumi 72% bo'lishi aniqlandi.

O'YCh nurlar ta'sirida GF olish, temik usulga qaraganda 5-6 marta tez vaqtda amalga oshishi aniqlandi.

Olingan GF zarrachalarining o'lchamlari mikroskopiya usulida aniqlandi. Ipak chiqindi tolasidan 3% HCl eritmasida termik usulda olingan GF zarralarining o'rtacha o'lchami 65 mkm. ga tengligi aniqlandi. Pilla tolasidan O'YCh nurlar va termik usullarida olingan GF zarralarining o'rtacha o'lchamlari bir xil 82 mkm. ga tengligi aniqlandi.

Ipak fibroini, GF va Cu^{2+} ionlari tutgan GF larning IQ-spektrlari olindi. Ipak fibroin tolasi va GF, Cu^{2+} ioni tutgan GF larning IQ-spektrlari solishtirildi. Natijada GF IQ-spektrlarida aromatik guruhlariga xos yutilishlarni yo'qolishi va karbonil, amino guruhlariga xos yutilish spektrlarini intensivligi oshgani aniqlandi.

GF ga Fe^{3+} , Cu^{2+} , vitamin- B_{12} sorbsiyasi o'rganildi. 0,9 N li Cu^{2+} ionlari eritmasida GF ga Cu^{2+} ionlarining sorbsiyasi 318 mg/g gacha bo'lishi aniqlandi. GF ni Fe^{3+} ionlarini sorbsiyalash darajasi 23 mg/g ga tengligi aniqlandi. GF tolalari B_{12} -vitaminini sorbsiyalash darajasi 6,66 mg/g ga teng.

GF asosida mis va kumush nanozarrachalari kimyoviy va fizik(UT-dispergator va UB-nurlar ta'sirida) usullarda sintezlandi. Mis nanozarrachalari eritmasi UB-spektrlarida 570 nm sohadagi yutilish mis nanozarrachalariga va 360 nm yutilish esa mis oksidi nanozarrachalariga xosligi tahlil qilindi. Nanozarrachalar o'lchami yutilish spektrlariga mos ravishda 2—40 nm. o'lchamda bo'ladi.

Kumush nanozarrachalari mavjud eritma UB-spektrlari olindi va 419 nm sohada yutilish spektri olindi. SEM tahlili natijasida kimyoviy usulda olingan kumush nanozarrachalari 25-50 nm, UB-nurlar ta'siroda olingan kumush nanozarrachalari o'lchamlari 20-35 nm. ekanligi aniqlandi.

XULOSA

1. Adabiyotlarni o'rganish davomida fibroin tolasi va GF ning metall ionlarini sorbsiyalash xossasi kam o'rganilganligi aniqlandi. Adabiyotlarda fibroin asosida nanozarralarni olish kam o'rganilganligi aniqlandi.

2. Ipak chiqindi tolasidan olingan fibroin tolasini kislotali muhitda termik qizdirib gidroliz qilish optimal sharoiti topildi. Ipak fibroinidan GF kukuni olish 3% HCl eritmasida, 90°C temperaturada 80 min. davomida olib borildi.

3. Ipak fibroin tolasidan kislotali sharoitda O'YCh nurlar ta'sirida GF olishning noan'anaviy usuli ishlab chiqildi. O'YCh nurlar ta'sirida GF kukunlari olish uchun optimal sharoit tanlandi. Optimal sharoit uchun 3% li HCl eritmasida 510 Vt quvvatli O'YCh nurlar tanlandi. Jarayon 16 min. da yakunlanib, mahsulot unumi 72% bo'lishi aniqlandi. Natijada O'YCh nurlar ta'sirida GF olish, temik usulga qaraganda 5-6 marta tez vaqtda amalga oshishiga erishildi.

4. Termik va noan'anaviy usullarda olingan GF kukuni zarrachalarining o'lchamlari aniqlandi. Pilla tolasidan termik usullarida olingan zarrachalar o'lchami 82 mkm. Noan'anaviy usulda olingan GF zarralarining o'rtacha o'lchami 81 mkm. ga tengligi aniqlandi. Ipak chiqindi tolasidan termik usulda olingan GF zarralarining o'rtacha o'lchami 65 mkm. ga teng.

5. GF ga Fe^{3+} , Cu^{2+} , vitamin- B_{12} sorbsiyasi o'rganildi. 0,9 N li Cu^{2+} ionlari eritmasida GF ga Cu^{2+} ionlarining sorbsiyasi 318 mg/g gacha bo'lishi aniqlandi. GF ni Fe^{3+} ionlarini sorbsiyalash darajasi 23 mg/g ga tengligi aniqlandi. GF tolalari B_{12} -vitaminini sorbsiyalash darajasi 6,66 mg/g ga teng.

6. Ipak fibroini, GF va Cu^{2+} ionlari tutgan GF larning IQ-spektrlari olindi. Ipak fibroin tolasi va GF, Cu^{2+} ioni tutgan GF larning IQ-spektrlari solishtirildi. Natijada GF IQ-spektrlarida aromatik guruhlariga xos yutilishlarni yo'qolishi va karbonil, amino guruhlariga xos yutilish spektrlarini intensivligi oshgani aniqlandi.

7. GF asosida mis va kumush nanozarrachalari kimyoviy va UT-dispergator, UB-nurlar ta'sirida sintezlandi.

Mis nanozarrachalari UB-spektrlarida yutilish maksimumlari 570 va 360 nm sohadagi kuzatildi. 570 nm sohadagi yutilish mis nanozarrachalariga xos, 360nm sohadagi yutilish esa mis oksidi nanozarrachalariga xosligi. Nanozarrachalar o'lchami $2\div 40$ nm. ga teng.

8. Kimyoviy usulda olingan kumush nanozarrachalari uchun UB-spektrlari 419 nm sohada yutilish maksimumi kuzatildi. 419 nm sohadagi yutilish spektri kumush nanozarrachalariga xos. kumush nanozarrachalari o'lchami $25\div 50$ nm ga teng.

UB-nurlar ta'sirida olingan kumush nanozarrachalari o'lchamlari SEM tahlili natijasida $20\div 35$ nm. ekanligi aniqlandi.

FODALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Abdusalom U. Ilm-fanga etibor –kelajakka poydevor. Kuch –adolatda. 27.02 2018. <http://adolat.uz/2017/02/ilm-fanga-etibor-kelazhakka-pojdevor>.
2. O‘zbekiston milliy ensiklopediyasi. Birinchi jild. Toshkent, 2000-yil. 258-265 betlar.
3. Eisoldt L., Smith A., Scheibel T. Decoding the secrets of spider silk. *Materials Today* 2011; 14(3): 80–86.2 - Craig C L. Evolution of arthropod silks. *Annual Review of Entomology* 1997; 42: 231–267.
4. Mitsuru Sato, Katsura Kojima, Yasushi Tamada, Hiroshi Kitani. Production of scFv-conjugated “Affinity Silk” by transgenic silkworm technology., Japan-2012. –377.
5. Xinfang Liu, Ke-Qin Zhang, “Silk Fiber-Molecular Formation Mechanism, Structure-Property Relationship and Advanced Applications”. // National Engineering Laboratory for Modern Silk, College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou. China: Soochow University. 2014.
6. (RU 2217530): Авторы патента: Сашина Е.С.(RU), Хайнеман Клаус (DE), Бюргер Хорст(DE), Новоселов Н.П. (RU), Майстер Франк (DE). Способ растворения натурального шелка. <http://Findpatent.ru/byauthors>.
7. Рахматулин Денис. Природное строение шелка: исследование. опубликовано. :2013. <http://www.muza-noche.ru>.
8. Yu.V.Brestkin “Dynamic coil-extended chain phase transition in the longitudinal field” // *Acta Polymerica*.–Berlin:, 1987. - № 8 (38).- P. 470-477.
9. Р.Давид “Введение в биофизику” / Пер. с англ. под ред. М.Д. Франк Каменецкого. - М.: Мир, 1982. – 210 с.
10. Б.Э.Геллер, А.А.Геллер, В.Г.Чиртулов “Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров”. Москва. 1996 -432с.
11. Натуральный и искусственный шелк/ Шелковые текстильные волокна и ткани. <http://www.otkani.ru>.

12. Ф.А.Брокгауза, С.Р.Ефрона, А.Р.Лидов, “Энциклопедический словарь”. М.: Наука. 2005-2011. -500 с.
13. Ю.А.Москвисчев, В.Ш.Фельдблюм, Химию в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение): Монография.— Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007.-411 с.
14. О.И.Одинцова, М.Н.Кротова, С.В.Смирнова, “Основы текстильного материаловедения”, Иваново—2008. -36-37 с.
15. Л.А.Сафонова, М.М.Боброва, О.И.Агапова, А.Ю.Архипова, А.В.Гончаренко, И.И.Агапов. «Пленки на основе фиброина шелка для заживления полнослойной раны кожи у крыс», Вестник трансплантологии и искусственных органов том XVIII №3—2016.
16. Hao Zhang, Ling Li, Fangyin Dai, Haohao Zhang¹, Bing Ni¹, Wei Zhou¹, “Preparation and characterization of silk fibroin as a biomaterial with potential for drug delivery”. Journal of Translational Medicine. 2012 10:117.
17. V.G.Bogush, O.S.Sokolova, L.I.Davydova et al.// J.Neuroimmune Pharmacol. 2009. V. 4. P. 17–27.
18. И.И.Агапов, М.М.Мойсенович, Т.В.Васильева, О.Л.Пустовалова, А.С.Коньков, А.Ю.Архипова, О.С.Соколова, В.Г.Богущ, В.И.Севастьянов. Биodeградируемые матрицы из регенерированного шелка *Bombix mori*. ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2010, том 433, № 5, с. 1–4.
19. Тахтаганова Диляра Биляловна, Получение и свойства сорбентов на основе фиброина натурального шелка:-Ташкент. 2004.-22с.
20. Способ получения порошка из натурального шелка Авторы патента: Семенов Николай Иванович Янукович Виталий Петрович СССР ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ ПРИ ГКНТ СССР М ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ (ЛС (21) 5002040/05 (22) 05.09.91 (46) 07.07.93. Бюл. № 25 (75) Авторское свидетельство СССР¹ 1348390, кл. D 01 B 7/04, 1986. Акцептованная заявка Японии №61вТ” 2043, кл. A61 K7/00, опублик. 1986.

21. Способ получения порошка из натурального шелка, Классы МПК:D01C3/02. Автор(ы): Карпов Анатолий Михайлович, Колинко Светлана Ивановна, Воронов Валерий Ильич, Приоритеты: подача заявки: 1991-09-16 публикация патента: 30.04.1994).

22. Способ получения серицина и фиброина, Автор(ы): Очилова Рахима Хакимовна (UZ) Дата начала отсчета срока действия патента: 09.07.2008. Список документов, цитированных в отчете о поиске: UZ 3297 C, 31.03.2007. KR 2002006485 A.

23. Swiss Standards Association, Silk viscosity test using lithium bromide, textile Rundschau, 80, 19 (1964).

24. Akira Matsumoto, Jingsong Chen, Adam L. Collette, Ung-Jin Kim, Gregory H. Altman, Peggy Cebe, D. L. Kaplan. Mechanisms of Silk Fibroin Sol-Gel Transitions. The Journal of Physical Chemistry B Dec 2006.

25. Л.А.Сафонова, М.М.Боброва, О.И.Агапова, М.С.Котлярова, А.Ю.Архипова, М.М. Мойсенович, И.И. Агапов. Биологические свойства пленок из фиброина шелка. СТМ 2015 — том 7, №3.

26. Tran Le Bao Ha, To Minh Quan, Doan Nguyen Vu and Do Minh Si. "Naturally Derived Biomaterials: Preparation and Application", Technology and Medicine open access publisher. "Regenerative Medicine and Tissue Engineering", 2013.

27. Wei Wei, Yaopeng Zhang, Huili Shao, Xuechao Hu, "Determination of Molecular Weight of Silk Fibroin by Non-Gel Sieving Capillary Electrophoresis", yaopengzhang.polymer.cn 17 jun. 2017.

28. D.Pawcenis, M.Syrek, M.A.Aksamit-Koperska, T.Lojewski, J.Lojewska, "Mark-Houwink-Sakurada coefficients determination for molar mass of silk fibroin from viscometric results.SEC-MALLS approach", This journal is© The Royal Society of Chemistry 2016, 6, 38071-38078.

29. Зокирова Н.Т., Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И., Умаров Б.У., Термодинамика комплементарного молекулярного взаимодействия натрийкарбоксиметилцеллюлозы с природными и синтетическими

полиэлектролитами. // Тез. Докл. Конф. Современные проблемы науки о полимерах. Санкт-Петербург. 2005. –С.23.

30. И.П.Суздалев, "Нанотехнология: физико – химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов". М. Комкнига, 2006. 592 стр.

31. Silvestry-Rodriguez N, Bright KR, Uhlmann DR, Gerba CP, "Inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* and *Aeromonas hydrophila* by silver in tap water"//*Environmental Science and health* 42(11) 2007.

32. Г.Б.Сергеев, Нанохимия.—2-е изд., испр. И доп.—М.: Изд-во МГУ, 2007.—336с.

33. Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский, А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин, Синтез и свойства наночастиц селебра: достижения и перспективы, *Успехи химии* 77 (3) 2008 Москва.

34. М.Д.Михайлов, "Химические методы получения наночастиц и наноматериалов"/М.Д.Михайлов.—СПб.:Изд-во Политехн. ун-та, 2012. –259 с.

35. М.Ю.Королева, "Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана" [Текст] / М.Ю.Королева, Д.А.Коваленко, В.М.Шкинев, О.П.Катасонова и др.//Ж. неорганической химии, 2011, т. 56, № 1. –С. 8-12.

36. Lan Jia, Li Guo, Jingxin Zhu, Yanlong Ma. Stability and cytocompatibility of silk fibroin-capped gold nanoparticle. *Materials Science and Engineering C* 43:231–236. October 2014. <https://www.researchgate.net/scientific-contributions>.

37. Л.Г.Коляда, О.В.Ершова, Ю.Ю.Ефимова, Е.В.Тарасюк, "Синтез и исследования наночастиц серебра". Грамота, 2013. № 10 (77). С. 79-82. 2013. www.gramota.net/materials.

38. Способ получения наночастиц серебра Авторы патента: Шарипов Тагир Вильданович (RU) Шарипов Талгат Ишмухамедович (RU) Мустафин Ахат Газизьянович (RU) Галиахметов Раиль Нигматьянович (RU) В82В3-Изготовление или обработка наноструктур В22F9/24-из жидких

металлических соединений, например растворов. Владельцы патента RU 2448810: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Башкирский государственный университет" (ГОУ ВПО БашГУ).

39. Способ получения коллоидных наночастиц серебра. Авторы: Бурмистров Василий Александрович, Бурмистров Антон Васильевич, Бурмистров Илья Васильевич, Бурмистров Александр Васильевич, Пестряков Алексей Николаевич, Одегова Галина Викторовна, Богданчикова Нина Евгеньевна(МХ) №охранного документа №0002602534 Дата охранного документа 28.11.2016.

40. Пугачёв А. Д., Колесников В. А. Синтез наночастиц серебра боргидридным методом и их применение // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки: сб. ст. по мат. V междунар. студ. науч.-практ. конф. № 5.

41. Способ получения антимикробного серебросодержащего волокна на основе природного полимера Авторы патента: Сашина Елена Сергеевна (RU) Дубкова Ольга Ивановна (RU) Новоселов Николай Петрович (RU) Владельцы патента RU 2402655: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна" 2009-01-26.

42. Жанар Ибраева, Саркыт Кудайбергенов, Есен Бектуров. Стабилизация НЧ металлов гидрофильными полимерами. LAP LAMBERT Academic Publishing 2013.

43. М.Ю.Королева, Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана [Текст] / М.Ю.Королева, Д.А.Коваленко, В.М.Шкинев, О.П.Катасонова и др. // Ж. неорганической химии, 2011, т. 56, № 1. – С. 8-12.

44. M.P.Deshpande, S.H.Chaki, N.H.Patel, S.V.Bhatt, B.H.Soni Study on nanoparticles of ZnSe synthesized by chemical method and their characterization / J. Nano-Electron. Phys., 3 (2011) No 1, P. 193-202.

45. K.Senthilkumar, T.Kalaivani, S.Kanagesan, V.Balasubramanian, J.Balakrishnan Wurtzite ZnSe quantum dots: synthesis, characterization and PL properties / J Mater Sci: Mater Electron, 2012.

46. Способ получения коллоидных полупроводниковых квантовых точек селенида цинка, Inventor: Сергей Александрович Безносюк Ирина Андреевна Штоббе Original Assignee: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" Priority date: 2015-04-23 Family: RU(1) DateApp/Pub Number Status 2015-04-23 RU 2015115427A 2016-11-10 RU 2601451C1 Grant.

47. Эшчанов Хушнудбек Одилбекович, Шигабутдинов Амир Анварович Изучения Процесса гидролиза фиброина и метода получения “Полимер-металл” комплексов .Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы: сборник статей IV Международной научно-практической конференции. В 2ч.Ч. 1.–Пенза: МЦНС«Наука и Просвещение». – 2017. – 242 с.]

48. М.М.Балтаева, Х.О.Эшчанов, А.А.Сарымсаков, “Получения оригинальных полифункциональных энтеросорбентов на основе натурального местного сырья”. Международная научно-практическая конференция. International scientific-practical conference. “Актуальные проблемы отраслей химической технологии”, “Actual problems fields of chemical technology”, Bukhara 10-12 November 2015. —178-179 с.

49. А.Н.Сионихина Т.Е.Никифорова, “Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном”, Фундаментальные исследования. –2011. –№12 (часть 4) –С. 773-776.

50. А.В.Иванов, М.С.Вакштейн, Е.М.Хасанова, И.А.Чернышев, Н.Ю.Януль, “Сорбция ионов переходных металлов и свинца на карбоксиметилцеллюлозном сорбенте СМ-52”, Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. ХИМИЯ. 2003. Т. 44. №6, 412-416с.

51. X.O.Eshchanov, Sh.B.Hasanov, M.M.Baltayeva, “ Cu^{2+} va Fe^{3+} ionlarini ipak chiqindi tolasidan olingan fibroin mikrozarralariga sorbsiyasini o‘rganish”, “Kimyo sanoatida innovatsion texnologiyalar va ularni rivojlantirish istiqbollari” Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Urganch-2017. 55-56 b.

52. X.O.Эшчанов, А.А.Шигабутдинов, А.А.Саримсаков, С.Ш.Рашидова, М.М.Балтаева, “Получение металл-полимерных комплексов на основе отходов фиброина механохимическим методом”. “Таълим, фан ва ишлаб чиқариш интеграциясида инновацион технологияларни қўллаш-мамлакат таракқиётининг муҳим омили” мавзусидаги ёш олимлар, докторантлар, магистрант ва талабаларнинг анъанавий XV республика илмий-амалий конференцияси материаллари.—Самарканд: СамДАҚИ нашри, 2018. 139-б.