

## **АННОТАЦИЯ**

**диссертационного исследования на соискание степени доктора  
философии (PhD)  
по специальности 6D060600-Химия**

**АКАТАН КЫДЫРМОЛЛА**

### **Получение и исследование свойств наноцеллюлозных материалов из недревесного растительного сырья**

**Актуальность темы.** В настоящее время доступность, биосовместимость и биоразлагаемость целлюлозных материалов являются основными факторами их использования в различных отраслях. Поэтому получение целлюлозных волокон и нанокристаллов из различных видов сырья представляет научный и промышленный интерес. Основной причиной этого являются физико-механические свойства, экономическая эффективность и подверженность к модификации наноцеллюлозных материалов. Упорядоченная кристаллическая структура частиц нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) обеспечивает их высокую прочность. Это создает предпосылки для использования НКЦ в качестве ключевого компонента системы стабилизации. Кроме того, использование НКЦ в качестве наполнителя в полимерных материалах, помимо улучшения их механических свойств, позволяет регулировать влагопоглотительные, оптические и сорбционные, а также биологические деструктивные свойства. Это открывает путь к широкому использованию композиционных материалов на основе НКЦ в пищевой, фармацевтической, легкой и химической промышленности и медицине.

Нехватка ресурсов древесины, которая является основным источником целлюлозных материалов, привела к поиску альтернативных источников сырья. Известно, что они включают биомассу однолетних растений. Основными преимуществами использования однолетних растений при получении целлюлозного сырья являются бесконечные запасы сырья, дешевизна и отсутствие вредного для окружающей среды процесса рубки деревьев. Поэтому с конца прошлого века актуальным вопросом стало получение целлюлозных материалов путем переработки однолетних растений. Кроме того, источником сырья для целлюлозных волокон являются сельскохозяйственные отходы. В настоящее время вторичное использование этого вида сырья не осуществляется в полной мере. В частности, лузга семян подсолнечника (подсолнечная лузга) одновременно относящийся к однолетним растительным остаткам и являющийся остатком маслоэкстракционного процесса, вызывает интерес в получении микро- и наноцеллюлозного материала.

Лузга семян подсолнечника (SFH) — побочный продукт (14 % от общей массы семян), образующийся при подготовке семян подсолнечника к

производству масла. SFH - цилиндрической формы, длиной 20-70 мм и диаметром 6-8 мм, плотностью до 1,2 тыс. кг на куб. м и влажностью до 8%. По некоторым данным, количество целлюлозы в SFH составляет 31-42,4% по массе. Выращивание подсолнечника – стабильно развивающаяся ведущая отрасль масличного хозяйства Казахстана. Увеличение переработки семян подсолнечника увеличивает отходы маслоперерабатывающих заводов. На маслоэкстракционном заводе из 100 кг семян подсолнечника производится около 14-25 кг лузги, что составляет около ¼ части сырья. Из-за высокого содержания целлюлозного волокна, SFH нецелесообразно использовать в качестве корма для животных, потому что, тяжело происходит переваривание в желудках животных. В этой связи, в настоящее время SFH в основном используется только как топливо. Из-за отсутствия исследований по изучению химического состава и свойств SFH и готовых технологии богатая целлюлозой SFH просто сжигаются. Поэтому актуальным вопросом является исследование SFH в качестве сырья для получения целлюлозных и наноцеллюлозных материалов.

Имеются ряд исследований по получению наноцеллюлозы из отходов сельского хозяйства, в частности из однолетних растений произрастающих в Казахстане, были рассмотрены конопля сорная, шелуха риса, пшеницы и соломы, а также отходы хлопка. Обзор литературных источников показывает, что отсутствуют исследования по получению наноцеллюлозных материалов, из SFH. Известен только один способ получения наноцеллюлозы из SFH, выполненных китайскими учеными. В ходе исследования было получено микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) путем предварительного подщелачивания SFH и отбеливания гипохлоритом натрия. На следующем этапе сернокислотным гидролизом МКЦ был переведен на наноцеллюлозу. Однако, данный способ позволяет увеличить количество техногенных жидких отходов. Поэтому очень важно проводить систематическое исследование переработки сельскохозяйственных отходов по принципу «зеленой» технологии, в частности, получение наноцеллюлозы из SFH.

**Цель диссертационной работы.** Получение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из биомассы однолетних растений, в частности из лузги семян подсолнечника, методом органосольвентного окисления при «мягких» условиях и изучение возможности перевода МКЦ в нанокристаллическую целлюлозу, с последующим получением композиционного материала.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработка «мягкого» способа получения МКЦ из конопли сорной лат. *Cannabis Ruderalis Janisch* (CbR) и лузги семян подсолнечника (SFH) методом органосольвентного окисления и определение физико-химических и качественных показателей полученных МКЦ;
2. Определение цикла повторного применения делигнифицирующего агента – пероксиуксусной кислоты (РАА), в «мягких» условиях органосольвентного метода окисления;
3. Изучение возможности получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) методом механической активации из МКЦ, полученного в

«мягких» условиях органосольвентного метода окисления (на примере конопли);

4. Получение МКЦ в «мягких» условиях органосольвентным методом окисления с переводом в НКЦ методом кислотного гидролиза и изучение их физико-химических свойств;

5. Изучение возможности получения пленочного материала из НКЦ.

**Объект исследования:** полученные из однолетних растений, в т.ч. конопли сорной и лuzги семян подсолнечника материалы МКЦ и НКЦ.

**Научно-технический уровень исследований и метрологическое обеспечение научно-исследовательских работ.** В исследованиях использовались классические и современные методы физико-химических исследований.

Разработка «мягкого» способа получения МКЦ органосольвентным методом окисления, изучение физико-химических и качественных характеристик, определение размера, заряда частиц, химической и кристаллической структуры, морфологии поверхности и термических характеристик МКЦ и НКЦ, были выполнены в лаборатории Назарбаев Университета, лаборатории инженерного профиля Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, в Национальной лаборатории нанотехнологий Казахского национального университета имени аль-Фараби и Национальной научной лабораторий коллективного пользования Восточно-Казахстанского университета имени С. Аманжолова.

Влажность была определена с использованием ASTM D1348-94 (2008 г.), содержание  $\alpha$ -целлюлозы ASTM D1103-60 (1977 г.), остаточного лигнина ISO/DIS 21436 и содержание гемицеллюлозы по ASTM D5896 (ASTM D5896) и ASTM 965. Зольность микрокристаллической целлюлозы ( $\text{SiO}_2$ ) была определена обжиганием в муфельной печи (СНОЛ8.2/1100 л Литва) и путем использования гравиметрического метода. Размер частиц и дзета-потенциал МКЦ и НКЦ определяли на Zetasizer NanoZS 90 (Malvern, UK). Оптическое поглощение было исследовано с использованием УФ-спектрофотометра (ПЭ-5400УФ, Россия), химическая структура на ИК-спектрометре (FTIR FT-801 Simex, Россия), кристаллическая структура в рентгеновском дифрактометре (X'PertPRO Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланд), морфология поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (Quanta 200i 3D FEITM, Нидерланд) и термостабильность с помощью дифференциального термогравиметрического анализатора (LabSysevo Setaram, Франция).

#### **Научная новизна.**

1. За счет усовершенствования метода органосольвентного окисления, впервые «мягким» способом была получена МКЦ из однолетнего растительного материала, в частности из конопли сорной (CbR) и подсолнечной лuzги (SFH). Установлено, что при снижении концентрации в 2 раза ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода, используемых для

получения пероксиуксусной кислоты при органосольвентном окислении, выход МКЦ из СвR и SFH составляет 50,6% и 47,8% соответственно. В «мягких» условиях метода органосольвентного окисления, оптимальное соотношение сырья и делигнифицирующего агента составляет для СвR 1:14 г/мл и для SFH 1:20 г/мл. При указанном оптимальном соотношении, определена возможность вторичного использования делигнифицирующего агента-пероксиуксусной кислоты;

2. Исследована возможность получения НКЦ механической обработкой МКЦ, полученной из стеблей конопли сорной в «мягких» условиях. В результате, кристаллическая структура МКЦ изменяется по определенной закономерности в зависимости от скорости и времени механической обработки, а именно, при увеличении времени активации на каждые 0,5 часа и скорости механической обработки на 50 об/мин, размер кристаллитов целлюлозы уменьшается на 4,4%. Установлено, что режим полного перехода в аморфную целлюлозу при предварительной обработке составляет 400 об/мин и 2 часа;

1 Получена НКЦ методом сернокислотного гидролиза из МКЦ (SFH), полученной в «мягких» условиях методом органосольвентного окисления. Установлено оптимальное соотношение МКЦ и серной кислоты - 1:10 г/мл соответственно;

2 Исследована возможность получения пленочного материала из НКЦ, оптическая проводимость которой составляет - 50%.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1 «Мягкий» способ получения МКЦ путем усовершенствования органосольвентного метода окисления однолетних растений за счет снижения концентрации в 2 раза ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода, используемых в получении пероксиуксусной кислоты – делигнифицирующего агента;

2 Оптимальные соотношения сырья и делигнифицирующего агента при получении МКЦ органосольвентным способом в «мягких» условиях, которые составляют для СвR и SFH 1:14 и 1:20 г/мл соответственно. При вторичном использовании пероксиуксусной кислоты в качестве делигнифицирующего агента выход СвR и SFH составляет 46,3 и 44,2% соответственно;

3 При механической обработке МКЦ, полученной из стеблей конопли в «мягких» условиях, с увеличением скорости механической обработки на 50 об/мин каждые 0,5 часа, размер кристаллов целлюлозы уменьшается на 4,4%, а режим полного перехода в аморфизированную целлюлозу составляет 400 об/мин и 2 часа;

4 Оптимальное соотношение МКЦ и серной кислоты (конц. 60%) при получении НКЦ сернокислотным гидролизом для SFH составляет 1:10 г/мл соответственно;

5 Оптическая проводимость пленки, полученной из нанокристаллов целлюлозы составляет 50%.

**Личный вклад докторанта.** В ходе выполнения исследования соискатель самостоятельно осуществил поиск и анализ литературных данных, провел экспериментальную работу в соответствии с поставленными целями и задачами. Выполнил синтез МКЦ из СbR и SFH в «мягких» условиях методом органосольвентного окисления, а также осуществил получение НКЦ из МКЦ сернокислотным гидролизом

**Научно-практическая значимость работы.** Практическая значимость разработки «мягкого» способа получения целлюлозных материалов из однолетних растений и сельскохозяйственных отходов очень высока. Поскольку данный способ не требует дополнительной отбелки целлюлозы и имеется возможность использования делигнифицирующего агента в несколько циклов. А также данный способ имеет низкое техногенное воздействие на окружающую среду, отличается высокой экологичностью и одностадийностью. При этом пленочный материал на основе нанокристаллов целлюлозы является относительно биоразлагаемым, поэтому его широко применяют в сельском хозяйстве в качестве «кондиционера» для почв, в пищевой промышленности, фармацевтике и медицине. Полученный в рамках выполнения диссертации материал можно использовать в качестве дополнительного материала при прохождении курсов «Химическая технология» и «Высокомолекулярные соединения».

**Связь работы с научно-исследовательскими программами.** Диссертационная работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательской работы Национальной научной лаборатории коллективного пользования Восточно-Казахстанского университета имени С. Аманжолова и выполнен в рамках грантового финансирования научного и (или) научно-технического проекта AP09260644 «Разработка эффективного капсулирующего состава полифункционального назначения для повышения урожайности бобовых культур».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях:

1. Сатпаевские чтения-2018 «Инновационные решения традиционных проблем: инженерия и технологии» (апрель 2018 г., г. Алматы);
2. Международная научно-практическая конференция для студентов, магистрантов, докторантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» (10 апреля 2019 г., г. Алматы);
3. 18<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macro-Molecular Complexes (ММС-18) (10-13 июня 2019 г., Москва, Россия);
4. X-Международный Беремжановский съезд «Химия и химическая технология» (24-25 октября 2019 г., г. Алматы);
5. Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти ученого-педагога, кандидата химических наук, доцента Куанышбаева Толыбека Досаевича (1952-1998) «Актуальные проблемы естествознания и естественно-научного образования» (7-8 ноября, 2019, Кызылорда);
6. 84-я научно-техническая конференция, посвященная 90-летию БГТУ и Дню белорусской науки (3-14 февраля 2020 г., г. Минск, Беларусь);

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 10 научных работ, включая:

1 статья в издании, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки (КОКСОН) МОН РК;

1. Журнал «Вестник Национального ядерного центра Республики Казахстан»;

2 статьи в журналах, индексируемых в базах Web of science и Scopus:

1. Journal «Oxidation Communications» - CiteScore - 0.9, процентиль - 28% Q4 IF=0.5;

2. Journal «Cellulose» - CiteScore-6.6, процентиль-88% Q1 IF=5.044.

В отечественном журнале - 1 статья:

1. Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан

В материалах Международной и Республиканской конференции были опубликованы 2 статьи и 4 тезисных докладов.