

**«СӘРСЕН АМАНЖОЛОВ АТЫНДАҒЫ ШЫҒЫС ҚАЗАҚСТАН
УНИВЕРСИТЕТІ» КЕ АҚ**

ӘОЖ 544.016.5

Қолжазба құқығында

АҚАТАН ҚЫДЫРМОЛЛА

**Өсімдік тектес шикізаттан nanoцеллюлозалық материалдар алу және
олардың қасиетін зерттеу**

6D060600 - Химия

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесшісі:
т.ғ.к., Қабдрахманова С.К.
Алматы, Қазақстан

Шетелдік ғылыми кеңесшісі:
Профессор Вураско А. В.
Екатеринбург, Ресей

Қазақстан Республикасы
Өскемен, 2022ж.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	
1	БІР ЖЫЛДЫҚ ӨСІМДІКТЕР АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ	14
1.1	Бір жылдық өсімдіктердің химиялық құрамы мен қасиеттері	14
1.2	Күнбағыс тұқымы қауызының химиялық құрамы	21
1.3	Бір жылдық өсімдіктер мен ауылшаруашылық қалдықтарынан целлюлоза алу әдістері	27
1.4	Бірінші бөлім бойынша қорытынды	30
2	БІР ЖЫЛДЫҚ ӨСІМДІКТЕРДЕН ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУДЫҢ ОРГАНСОЛЬВЕНТТІК ТОТЫҚТЫРУ ӘДІСІ	31
2.1	Органосольвенттік тотықтыру әдісінің химизімі	31
2.2	Делигнификациялаушы агентті қайта қолдану мүмкіншілігі	34
2.3	Екінші бөлім бойынша қорытынды	36
3	ЦЕЛЛЮЛОЗА НАНОКРИСТАЛДАРЫН АЛУ, ОНЫҢ ҚАСИЕТІ МЕН ҚОЛДАНЫЛУЫ	37
3.1	Нанокристалды целлюлоза алу әдістері	37
3.1.1	Нанокристалды целлюлоза алудағы механикалық өңдеу әдістері	37
3.1.2	Нанокристалды целлюлоза алудың химиялық өңдеу әдістері	42
3.2	Нанокристалды целлюлоза қасиеттері	46
3.3	Нанокристалды целлюлозаның қолданылу саласы	48
3.3.1	Нанокристалды целлюлозаның химиялық түрлендірусіз қолдану	48
3.3.2	Нанокристалды целлюлозаның химиялық түрлендіру арқылы қолдану	50
3.4	Үшінші бөлім бойынша қорытынды	52
4	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	53
4.1	Қолданылған материалдар	53
4.2	Бір жылдық өсімдік пен ауылшаруашылық қалдықтары шикізаттарын синтезге дайындау әдісі	53
4.3	Делигнификациялаушы агентті дайындау әдісі	53
4.4	Алынған делигнификациялаушы агенттің концентрациясын анықтау	55
4.5	Бір жылдық өсімдік шикізаттарын органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында делигнификациялау	56
4.6	Алынған өнімнің сапа көрсеткіштерін анықтау	56
4.6.1	Алынған МКЦ-ның шығымын анықтау	56
4.6.2	Алынған целлюлозаның ылғалдылығын анықтау	57
4.6.3	α -целлюлозаның мөлшерін анықтау	57
4.6.4	Қалдық лигнинді анықтау	58
4.6.5	Гемицеллюлозаның мөлшерін анықтау	59

4.7	Механикалық өңдеу әдісімен НЦ алу	59
4.8	Күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен целлюлоза нанокристалдарын алу	60
4.9	Целлюлоза нанокристалдары негізіндегі материалдар синтезі	61
4.10	Қолданылған физико-химиялық зерттеу әдістерінің сипаттамасы	61
4.10.1	Инфрақызыл (ИК) спектроскопия әдісі	61
4.10.2	X-ray дифрактометриялік талдау әдісі	62
4.10.3	Ультра күлгін (УК) спектроскопия әдісі	62
4.10.4	МКЦ мен НЦ-ның бөлшек өлшемдері және Zeta потенциалдары	63
4.10.5	Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі	63
4.10.6	Термогравиметриялық (ТГА) анализ әдісі	63
5	АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	64
5.1	Алынған микрокристалды целлюлозаның сапа көрсеткіштері мен физико-химиялық қасиеттері	64
5.1.1	Алынған микрокристалды целлюлозаның сапа көрсеткіштері	64
5.1.2	Тиімді гидромодуль жағдайында делигнификациялаушы агент –пероксисірке қышқылының қолдану циклін анықтау	66
5.1.3	Алынған микрокристалды целлюлозаның физико-химиялық қасиеттері	68
5.1.3.1	ИК-спектроскопия әдісі	68
5.1.3.2	Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі	69
5.1.3.3	X-ray дифрактометриялік талдау әдісі	70
5.1.3.4	Бөлімше бойыншы қорытынды	71
5.2	Механикалық өңдеу әдісімен алынған целлюлоза нанокристалдарының (ЦНК) физико-химиялық қасиеттері	72
5.2.1	ИК-спектроскопия әдісі	72
5.2.2	X-ray дифрактометриялік талдау әдісі	73
5.2.3	Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі	75
5.2.4	Бөлімше бойынша қорытынды	76
5.3	Күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен алынған ЦНК-ның және пленканың физико-химиялық қасиеттері	77
5.3.1	5.3.1 Целлюлоза нанокристалдарын (ЦНК) алудағы шикізат: H ₂ SO ₄ г/мл тиімді гидролиздеу қатынасын, орташа бөлшек өлшемдерін және дисперстілігін анықтау	77
5.3.2	ИК-спектроскопия әдісі	80
5.3.3	Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі	81
5.3.4	ЦНК-нан алынған пленкалық материалды УК-спектроскопиялық әдіспен зерттеу	82
5.3.5	Сканерлеуші электрондық микроскопия әдісі	83
5.3.6	Алынған ЦНК пленканы ИК-спектроскопия әдісімен	83

	зерттеу	
5.3.7	ЦНК пленкасының X-гау дифрактометрлік зерттеуі	84
5.3.8	МКЦ, ЦНК және ЦНК пленкасының термиялық тұрақтылықтары	85
5.3.9	Бөлімше бойынша қорытынды	86
	ҚОРЫТЫНДЫ	88
	ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТ КӨЗДЕРІ	89
	ҚОСЫМШАЛАР	106

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

ASTM D1348-94(2008)	Целлюлозаның ылғалдылығын анықтау
ASTM D 588 (2000)	β-целлюлозаның мөлшерін анықтау
МемСТ 7.32-2001	Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.
ISO/DIS 21436	Қалдық лигнинді анықтау
ASTM D 5896-96 (2019) e1	Гемицеллюлозаның мөлшерін анықтау
МемСТ 8.417-81	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердің бірліктері.
МемСТ 8.315-97	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.
МемСТ 8.563-2009	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері.
ҚР СТ ИСО/МЭК 17025-2007	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Сынақ және калибрлік зертханалар бірліктерінің жалпы талаптары.
МемСТ 29252-91	Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар. Бюреткалар. Жалпы талаптар.
МемСТ 12.1.008-77	Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

СbR	-	Қарасора сабағы
РАА	-	Пероксисірке қышқылы
SFH	-	Күнбағыс тұқымының қауызы
МКЦ	-	Микрокристалды целлюлоза
ЦНК	-	Целлюлоза нанокристаллдары
ИҚ-спектрі	-	Инфра қызыл спектрі
УК-спектрі	-	Ультра күлгін спектрі
СЭМ	-	Сканерлеуші электрондық микроскоп
ТГА	-	Термогравиметриялық анализ
CI	-	Кристалдық индекс
CSR	-	Когерентті шашырау аймағы

АЛҒЫСНАМА

Мен, бұл зерттеу жұмысымды менің өмірге келуіме себепкер болған асқар тау әкем – **Нұрбекұлы Ақатан** мен асыл анам – **Шұңқырбайқызы Жайнардың** құрметіне арнаймын!

КІРІСПЕ

Тақырыптың өзектілігі. Қазіргі кезде целлюлозалық материалдардың қол жетімділігі, биоүйлесімділігі және биологиялық ыдырауға бейімділігі, оларды әртүрлі салада қолданудың негізгі факторы болып табылады [1, 2]. Сондықтан әртүрлі шикізат түрлерінен целлюлоза талшықтары мен нанокристалдарын алу ғылыми және өндірістік қызығушылық тудырып отыр. Бұның басты себебі, наноцеллюлозалық материалдардың ерекше физико-механикалық қасиеттеріне, экономикалық тиімділігі мен модификациялауға бейімділігінен болып отыр. [3, 4]. Нанокристалды целлюлозаның (НКЦ) реттелген кристаллдық құрылымы олардың жоғары беріктігін қамтамасыз етеді. Бұл НКЦ-ны беріктендіргіш жүйенің негізгі құрамдас бөлігі ретінде қолданудың алғышарттарын тудырады [5-7]. Сонымен қатар, полимерлік материалдарға НКЦ-ны толықтырғыш ретінде қолдану, олардың механикалық қасиеттерін жақсартумен қатар, ылғал сіңіргіштігін, оптикалық және сорбциялық, сонымен қатар биологиялық ыдырау қасиеттерін реттеуге мүмкіншілік береді [8, 9]. Бұл НКЦ негізінде алынған композиттік материалдарды, тамақ, фармацевтика, жеңіл және химия өнеркәсібі мен медицина саласында кеңінен қолдануға жол ашады.

Целлюлозалық материалдардың негізгі көзі болған ағаш ресурстарының жеткіліксіздігі, баламалы шикізат көздерін іздеуге ықпал етеді. Оларға біржылдық өсімдіктер биомассалары жататындығы белгілі [10, 11]. Целлюлозалық материал алуда бір жылдық өсімдіктерді қолданудың басты артықшылығы – шикізат қорының шексіздігі, өзіндік құнының төмендігі және қоршаған ортаға орасан зиян келтіретін ағаш кесу үрдісі орын алмайтындығы болып табылады. Сондықтан, өткен ғасырдың аяғынан бастап, бір жылдық өсімдіктерді өңдеу арқылы целлюлозалық материалдар алу өзекті мәселеге айналды.

Целлюлоза талшықтарын алуға қажетті шикізат көзіне ауылшаруашылық қалдықтары да жатады. Қазіргі таңда шикізаттың бұл түрін толыққанды екіншілік пайдалану жолға қойылмаған. Атап айтқанда, бір жылдық өсімдік қалдығына жататын, май экстракциялау үрдісінің қалдығы – күнбағыс тұқымы қауызынан (подсолнечная лузга) микро және наноцеллюлозалық материал алу қазіргі кезде қызығушылық тудыруда.

Күнбағыс тұқымының қауызы (SFH) – күнбағыс тұқымын май шығаруға дайындау кезінде түзілетін қосымша өнім және тұқымның жалпы массасының 14% құрайды. SFH – ұзындығы 20-70 мм, диаметрі 6-8 мм цилиндр тәрізді, тығыздығы текше метріне 1,2 мың кг-ға дейін, ал ылғалдылығы 8%-ға дейін болады. Кейбір мәліметтерге сәйкес, SFH құрамындағы целлюлоза мөлшері массаның 40-60% құрайтындығы анықталған [12, 13].

Күнбағыс өсіру Қазақстанда тұрақты түрде өсіп келе жатқан майлыдақылдар шаруашылығының жетекші саласы болып табылады. Бұл өз кезегінде күнбағыс тұқымын өңдеу өндірісін артырып, май өңдеу зауыты

қалдықтарының көбеюіне әкелетіні белгілі. Май экстракциялау зауытында күнбағыс тұқымының әр 100 кг-нан шамамен 14-25 кг қауыз шығады, яғни шамамен шикізаттың $\frac{1}{4}$ бөлігін құрайды [14]. Құрамында целлюлозалық талшықтың мөлшері көп болғандықтан, мал асқазанында қорытылу қиынға түсіп, азық ретінде таза күйінде қолдануға тиімсіз. Осыған байланысты, қазіргі кезде негізінен отын ретінде ғана қолданылып отыр. SFH-тің химиялық құрамы мен қасиеттері туралы толық зерттеулердің жеткіліксіздігінен шикізат ретінде пайдаланудың дайын технологиялары әлі де әзірленбеген. Сондықтан SFH-ті шикізат көзі ретінде толыққанды пайдалану өзекті мәселе болып табылады.

Ауылшаруашылық қалдықтарынан наноцеллюлоза алу бойынша біршама зерттеулер бар. Қазақстан аумағында өсетін біржылдық өсімдіктер атап айтқанда, қарасора, күріш, бидай сабаны мен қауызы, мақта өндірісінің қалдықтарын целлюлоза алуға шикізат көзі ретінде қолдану зерттелу үстінде. Соның ішінде SFH-ті қайта өңдеу арқылы наноцеллюлозалық материалдар алу бойынша зерттеулердің жоқ екендігі белгілі болды.

Әдеби шолу жұмысы SFH-тен қайта өңдеу арқылы наноцеллюлоза алу бір ғана зерттеу жұмысында жүргізілгенін анықтады. Зерттеу барысында Қытай ғалымдары SFH-ті алдын-ала сілтілік жолмен өңдеп, натрий гипохлоритімен ағарту арқылы микрокристалдық целлюлоза (МКЦ) алған. Келесі кезеңде күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен наноцеллюлоза алуды зерттеген. Алайда, сілтімен өңдеу және натрий гипохлоритімен ағарту әдісі – техногендік сұйық қалдықтары мөлшерінің көбеюіне жол беретіндігі белгілі. Сондықтан, «жасыл» технология қағидасын қолдана отырып, ауылшаруашылық қалдықтарын қайта өңдеу, атап айтқанда SFH-тен наноцеллюлоза алудың жүйелі зерттеуін жүргізу өзекті мәселе болып отыр.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты. Бір жылдық өсімдік биомассаларынан, атап айтқанда күнбағыс тұқымы қауызынан органосольвенттік тотықтыру әдісі арқылы микрокристалдық целлюлоза (МКЦ) алудың «жұмсақ» жағдайын анықтау және алынған МКЦ-дан нанокристалдық целлюлоза мен композиттік материал алу мүмкіншілігін зерттеу.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер жүзеге асты:

1. Органосольвенттік тотықтыру әдісімен салыстырмалы түрде қарасора (*Cannabis ruderalis Janisch*) (CbR) мен күнбағыс (*Helianthus annuus L*) тұқымы қауызынан (SFH) МКЦ алудың «жұмсақ» тәсілін әзірлеу және алынған МКЦ-ның физико-химиялық және сапа көрсеткіштерін анықтау;

2. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында қолданылған делигнификациялаушы агент пероксисірке қышқылының (РАА) қайта қолданылу циклін анықтау;

3. «Жұмсақ» жағдайда алынған (қарасора мысалында) МКЦ-дан механикалық активтеу арқылы нанокристалдық целлюлоза (НКЦ) алу мүмкіншілігін зерттеу;

4. Органосольвенттік тотықтыру әдісімен SFH-тен «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-дан целлюлозаның нанокристалдарын қышқылдық гидролиздеу арқыды алу және оның физико-химиялық қасиеттерін зерттеу;

5. НКЦ-дан пленкалық материал алу мүмкіншілігін зерттеу.

Зерттеу нысаны. Бір жылдық өсімдікке жататын қарасора сабағы (CbR) және SFH шикізаттарынан алынған микрокристалдық және наноцеллюлозалық материалдар.

Зерттеудің ғылыми-техникалық деңгейі және ғылыми-зерттеу жұмысының метрологиялық қамтамасыз етілуі. Ғылыми-зерттеу жұмысы барысында классикалық және заманауи физика-химиялық зерттеу әдістері қолданылды. Органосольвенттік тотықтырудың «жұмсақ» жағдайында алынған микрокристалды целлюлозаның және одан алынған целлюлоза нанокристалдарының сапа көрсеткіштері, бөлшек өлшемі, химиялық құрылымы, кристалдық құрылысы, беттік морфологиясы және термиялық тұрақтылығы физика-химиялық талдау әдістерін қолдана отырып, Назарбаев университеті, Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті инженерлік бейінді зертханасы менәл-Фараби атындағы ҚазҰУ ұлттық нанотехнологиялық зертханасында және С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті ұжымдық қолданыстағы Ұлттық ғылыми зертханасында жүргізілді.

Органосольвенттік әдіспен алынған микрокристалды целлюлозаның сапа көрсеткіштері, атап айтқанда ылғалдылығы ASTM D1348-94(2008), α -целлюлоза мөлшері ASTM D1103-60(1977), қалдық лигнин ISO/DIS 21436 және геммицеллюлоза мөлшері сәйкесінше ASTM D5896 және ASTM 96(2019)e1 бойынша анықталды. Микрокристалды целлюлозаның күлділігі (SiO_2) муфель пешінде (SNOL8.2/1100 L Lithuania) күйдіріліп, күлдің (SiO_2) массасы аналитикалық таразыда (SARTOGOSM LV 210-A Russian) өлшеу арқылы зерттелді. Микро және наноцеллюлозаның бөлшек өлшемі мен дзета-потенциалы Zetasizer NanoZS 90 (Malvern, UK) анықталды. Алынған МКЦ мен наноцеллюлозаның физико-химиялық қасиеттері, атап айтқанда: оптикалық жұтылуы УК-спектрофотометрінде (PE-5400UV, Russian), химиялық құрылымы ИҚ-спектретрінде (FTIR FT-801 Simex, Russian), кристалдық құрылысы ренгендік диффрактометрде (X'PertPRO Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланд), беттік морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопта (Quanta 200i 3D FEITM, Нидерланд) және термиялық тұрақтылығы дифференциалды термогравиметриялық анализаторда (LabSysevo Setaram, France) зерттелді.

Алынған тәжірибелік нәтижелердің ғылыми жаңалығы

1. Алғаш рет бір жылдық өсімдік тектес шикізаттардан, атап айтқанда CbR мен SFH-тен органосольвенттік тотықтыру әдісін «жұмсақ» жағдайға дейін жетілдіре отырып, МКЦ алу мүмкіншілігі зерттелді. Оның ішінде, делигнификациялаушы агент – пероксисірке қышқылын алуға қолданылатын мұзды сірке қышқылы мен сутек асқын тотығының концентрациясы 2 есеге жуық төмендетіліп, «жұмсақ» жағдайда алынған CbR мен SFH шығымы сәйкесінше 50,6% және 47,8% болатындығы тұжырымдалды. «Жұмсақ»

жағдайда шикізат пен делигнификациялаушы агенттің тиімді қатынасы анықталып, оның шамасы CbR-нан алынған МКЦ үшін 1:14 г/мл, ал SFH үшін 1:20 г/мл-ге тең болғаны зерттелді. Көрсетілген тиімді қатынас жағдайында делигнификациялаушы агент –пероксисірке қышқылын екі мәрте қолдану мүмкіншілігі анықталды;

2. Қарасора сабағынан «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-ны механикалық өңдеу арқылы НКЦ алу мүмкіншілігі зерттеліп, нәтижесінде МКЦ-ның кристалдық құрылымы механикалық өңдеу жылдамдығы мен уақытына тәуелді түрде белгілі бір заңдылыққа сәйкес өзгертіндігі яғни, әрбір 0.5 сағатта механикалық өңдеу жылдамдығын 50 айн/мин арттырған сайын, целлюлоза кристаллиттерінің өлшемі 4,4 %-ға кішірейіп отыратындығы анықталды. Алдын ала механикалық өңдеу арқылы аморфизацияланған целлюлозаға толық көшу режимі 400 айн/мин және 2 сағат екендігі белгілі болды;

3. SFH-тен органосольвенттік тотықтыру әдісімен «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-дан күкірт қышқылдық гидролиздеу арқылы целлюлоза нанокристаллдары синтезделіп, МКЦ:күкірт қышқылының 1:10 г/мл болатын тиімді гидролиздеу қатынасы анықталды;

4. Целлюлоза нанокристалынан пленкаалу мүмкіншілігі зерттеліп, оның оптикалық өткізгіштігі 52% болатындығы белгілі болды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1 Делигнификациялаушы агентке жататын пероксисірке қышқылын (РАА) алуға қолданылатын мұзды сірке қышқылы мен сутек асқын тотығының концентрациясын 2 есеге жуық төмендету арқылы бір жылдық өсімдіктес шикізаттарға жататын CbR мен SFH-тен МКЦ алудың органосольвенттік тотықтыру әдісін «жұмсақ» жағдайға ауыстыру арқылы жетілдіру;

2 Органосольвенттік әдіспен «жұмсақ» жағдайда МКЦ алудағы шикізат пен делигнификациялаушы агенттің тиімді қатынасы CbR мен SFH үшін сәйкесінше 1:14 г/мл және 1:20 г/мл-ге тең. Тиімді қатынас жағдайында делигнификациялаушы агент ретінде бір мәрте қолданылған пероксисірке қышқылын екінші мәрте қолданған жағдайда CbR мен SFH шығымы сәйкесінше 46,3 және 44,2 %-ға тең;

3 Қарасора сабағынан «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-ны механикалық өңдеу әрбір 0.5 сағатта механикалық өңдеу жылдамдығын 50 айн/мин арттырған сайын целлюлоза кристаллиттерінің өлшемі 4,4% -ға кішірейеді және аморфизацияланған целлюлозаға толық көшу режимі 400 айн/мин және уақыты 2 сағатқа тең;

4 МКЦ-дан қышқылдық гидролиз көмегімен целлюлоза нанокристалын алудағы шикізат: H_2SO_4 (60%) г/мл тиімді қатынасы SFH үшін сәйкесінше 1:10 г/мл-ге тең;

5 Целлюлоза нанокристалынан алынған пленканың оптикалық өткізгіштігі 50% тең.

Докторанттың жеке үлесі. Докторант өз бетінше зерттеу жұмысы барысында әдеби деректерді іздестіріп, талдау жасады. Қойылған мақсат пен

міндеттерге сәйкес тәжірибелік зерттеулер жүргізді. SFH-тен органосольвенттік тотықтыру әдісін «жұмсақ» жағдайға ауыстыру арқылы МКЦ менқышқылдық гидролиз әдісімен целлюлоза нанокристалын және алынған наноцеллюлоза негізінде композиттік материал синтезін жүзеге асырды. Алынған зерттеу нәтижелеріне теориялық, практикалық талдау жасап, диссертациялық жұмыс түрінде қорытындылап жазды.

Зерттеудің ғылыми және практикалық маңыздылығы. Ауылшаруашылық қалдығы мен біржылдық өсімдіктерден қосымша ағартуды талап етпейтін «жұмсақ» әдіспен және қолданыста болған РАА-ны бірнеше циклде қолдану арқылы целлюлозалық материал алудың практикалық маңыздылығы өте жоғары. Аталмыш әдістің қоршаған ортаға техногендік әсері аз, экологиялығы жоғары және бір сатылы. Аталмыш жағдайда целлюлоза нанокристалдары негізінде алынған пленкалық материал салыстырмалы түрде биоыдырауға бейім болғандықтан, ауыл шаруашылығында жабын ретінде, шөлейт жердегі топырақтарға «кондиционер» ретінде, тамақ өнеркәсібінде, фармацевтика, медицина салаларында кеңінен қолданысқа ие бола алады. Сондай-ақ, студенттерге химиялық технология, жоғары молекулалық қосылыстар химиясын оқыту барысында қосымша материал ретінде және зертханалық жұмыс ретінде қолданылу мүмкіншілігі жоғары болып табылады (Қосымша).

Негізгі ғылыми жұмыстың жоспармен байланысы. Зерттеу жұмысы С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің ұжымдық қолданыстағы ұлттық ғылыми зертханасының негізгі ғылыми зерттеу бағытына сәйкес және АР09260644 «Бұршақ тұқымдас дақылдардың өнімділігін арттыруға арналған көп функционалды капсулалаушы құрам әзірлеу» атты ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық жобаларды гранттық қаржыландыру жұмысы аясында орындалды.

Жұмыстың талқылануы. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі конференцияларда баяндалып, талқыланды:

1. «Дәстүрлі проблемалардың инновациялық шешімдері: инженерия және технологиялар» атты Сәтбаев оқулары-2018 (сәуір 2018ж., Алматы қ-сы);

2. «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» атты студенттерге, магистранттарға, докторанттарға және жас ғалымдарға арналған халқаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясы (10 сәуір 2019ж., Алматы қ-сы);

3. 18th IUPAC International Symposium on Macro-Molecular Complexes (ММС-18) (10-13 маусым 2019ж, Мәскеу қ-сы, Ресей);

4. «Химия және химиялық технология» бойынша X-халықаралық Бірімжанов съезі (24-25 қазан 2019ж., Алматы қ-сы);

5. «Жаратылыстану және жаратылыстану-ғылыми білім берудің өзекті мәселелері» атты ғалым-педагог, химия ғылымдарының кандидаты, доцент Қазақстан Республикасы білім беру ісінің үздігі Қуанышбаев Толыбек Досайұлын (1952-1998 жж.) еске алуға арналған халықаралық ғылыми-практикалық конференциясы (7-8 қараша, 2019ж., Қызылорда қ-сы);

6. 84-Научно-техническая конференция, посвященная 90-летию юбилею БГТУ и Дню Белорусской науки (3-14 ақпан 2020ж., Минск қ-сы, Беларусь);

Зерттеу нәтижелерінің басылымды жарық көруі. Зерттеу нәтижесі бойынша 10 ғылыми-зерттеу еңбектері жарияланды. Оның ішінде:

ҚР Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым сапасын қамтамасыз ету комитеті (БЖҒСҚК) ұсынған ғылыми басылымда - 1 мақала:

1. «ҚР Ұлттық ядролық орталық хабаршысы» журналы;

Scopus және Web of science базаларына кіретін нөлдік емес импакт-факторы бар басылымдарда - 2 мақала:

1. Journal «Oxidation communications» - CiteScore-0.9, процентиль - 28% Q46 IF=0.54;

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

Отандық журналда - 1 мақала:

1. ҚР Ұлттық инженерлік академиясының хабаршысы

Халықаралық және Республикалық конференция материалдарында 2 мақала және 4 баяндама тезистері жарияланды.

Диссертацияның құрылысы мен көлемі. Диссертация кіріспе, бес бөлім, қорытынды, 249 пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымшадан тұрады. Диссертация компьютерде терілген 107 беттен, 52 суреттен және 18 кестеден құралған.

1 БІРЖЫЛДЫҚ ӨСІМДІКТЕР МЕН АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ

Бұл бөлімде бір жылдық өсімдіктер мен ауылшаруашылық қалдықтарының химиялық құрамы мен қасиеттері туралы зерттеудің негізгі нәтижелері бойынша әдеби шолу мәліметтері берілген.

1.1 Бір жылдық өсімдіктердің химиялық құрамы мен қасиеттері

Бір жылдық ауылшаруашылық дақылдарын өңдеу кезінде үлкен көлемдегі өсімдік қалдықтары пайда болады. Бұларды өсімдіктің табиғатына байланысты әртүрлі құрамды химиялық заттарды алу үшін бағалы шикізат көзі ретінде қарастыруға болады. Қазіргі уақытта бір жылдық өсімдік шикізаттарын барынша толық пайдалануға мүмкіндік беретін, өсімдік биомассаларының жаңартылатын көздерін кешенді пайдалану технологияларын әзірлеу бойынша ғылыми зерттеулер өзекті болып табылады. Өсімдік қалдықтарын жинау мен өңдеу үлкен қаржы мен арнайы жұмыс күшін қажет етпейді және экономикалық жақтан өзін-өзі ақтауы жылдам болуымен ерекшеленеді.

Біржылдық өсімдік тектес шикізаттардан целлюлоза алу үшін химиялық өңдеудің жаңа әдістерін әзірлеу бастапқы шикізаттың құрамындағы химиялық компоненттердің құрамына және мөлшеріне тәуелді. Ал өсімдік ұлпаларының негізгі химиялық құрамы көмірсулар (гемицеллюлоза, целлюлоза), лигнин, экстрактивті заттар мен минералдардан тұрады. Химиялық компоненттердің мөлшері жағынан дәнді дақылдардың сабаны жапырақты ағашқа жақын болып келеді. 1-кестеде сабанының құрамындағы химиялық компоненттердің сандық мөлшері ағашпен салыстырмалы түрде көрсетілген [14-17].

1-кесте – Сабан мен ағаштың химиялық құрамы

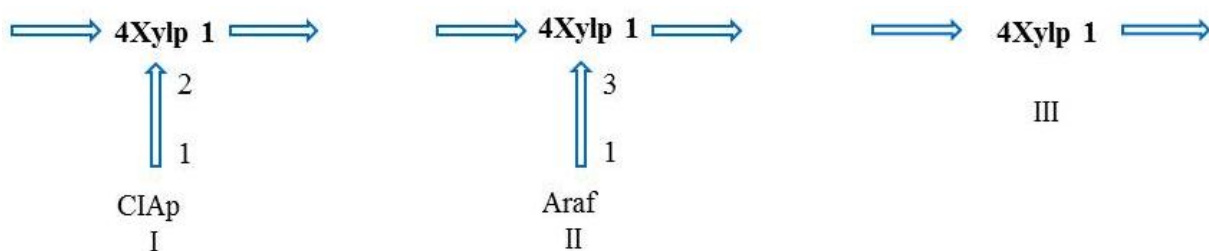
Компоненттері	Сабан		Ағаш	
	Күріш, %	Бидай, %	Шырша, %	Көктерек, %
Целлюлоза	45,6	47,0	46,1	41,8
Лигнин	14,6	18,0	28,1	21,8
Пентозандар	23,4	29,0	5,1	16,3
Сулы экстракт	12,7	2,43	2,8	2,8
Смолалар, майлар, балауыздар	6,0	3,5	1,0	0,8
Жеңіл гидролизденетін полисахаридтар	28,8	30,5	17,3	20,3
Күлділігі(SiO ₂)	17,2	3,0	0,3	0,3

Әдеби көздердегі сандық мәліметтерге сүйене отырып, өсімдіктің химиялық құрамының өсу жағдайына байланысты екендігін

көруге болады. Сабан құрамындағы көмірсутекті қосылыстардың ішінде гемицеллюлозаның (әсіресе пентозандардың) мөлшері жоғары, гексозандар әлдеқайда аз және целлюлозаның сандық мөлшері жағынан ағаш шикізаттарымен ұқсас екенді анықталған. Сондықтан одан алынған техникалықталшықтар оңай тазартылады және сапалы қағаз өндіруге болады.

Сабан гемицеллюлозаларының негізгі полисахаридтері молекулаларында D-ксилоза қалдықтарынан түзілген және құрамында аз мөлшерде L-арабиноза мен D-глюкурон қышқылы немесе 4-O-метил-D-глюкурон қышқылы бар глюкуронооксиландар болып табылады[18].

[19] зерттеудекүріш сабанынан молекулалық массасы 22100 г/моль және полимерлену дәрежесі 167 болатын арабиноглюкуронооксиланды бөліп алу үшін сілтілі экстракция әдісі қолданылған. Бөлініп алынған полисахарид D-ксилоза, Ла-арабиноза, D-глюкурон қышқылының қалдықтарынан түзілген. Гидролизаттарда глюкуроннан басқа альдобиурон және альдотриурон қышқылдары анықталған. Олардың сипаттамалары, сондай-ақ метилденген ксилан гидролизатында 2-O-метил- және 3-O-метил-O-ксилозаның, 2,3-ди-O-метил-O-ксустар және 2,3,5-три-O-метил-L-арабиноздар ксилоза мен глюкурон қышқылының қалдықтары арасында байланыс барын және соңғысының бүйірінде полисахарид тізбегінің болуын дәлелдейді. Күріш сабанынан алынған ксилан тізбегінің фрагменттері келесі формада болады (1-сурет).



1 - сурет – Күріш сабанынан алынған ксилан тізбегінің фрагменттері [19]

Бұл полисахаридтің полимер тізбегінде бір-бірімен әртүрлі тәсілдермен байланысқан 30 астам 1,3 типті, II типті және III типті D-ксилопиранозаның фрагменттері бар [19]. Сабандағы пентозандардың мөлшері ағаштағы пентозандардың мөлшерімен шамалас. [20] зерттеу жұмысының нәтижесі бойынша сабандағы пентозандардың жалпы мөлшері шамамен 40%, гидролизденуі қиын және целлюлозамен берік комплекске түскен. Сабанда гексозандар салыстырмалы түрде аз болғанымен, бірақ сілтімен өңдеу кезінде оңай гидролизденетін полиурон қышқылдарының мөлшері айтарлықтай кездеседі.

Сұлы - сабан құрамындағы лигнинінің құрылымы ағаш лигниніне ұқсайды. Оның құрамында пирокатехин қалдықтарынан басқа пирогаллол қалдықтары да кездеседі. Алайда, нитробензолмен тотықтыру барысында сабан лигнинінен бөлінетін синрингилдің шығымы аз болады, бұл делигнификация кезіндегі шығымның аз екендігін көрсетеді. Сонымен қатар,

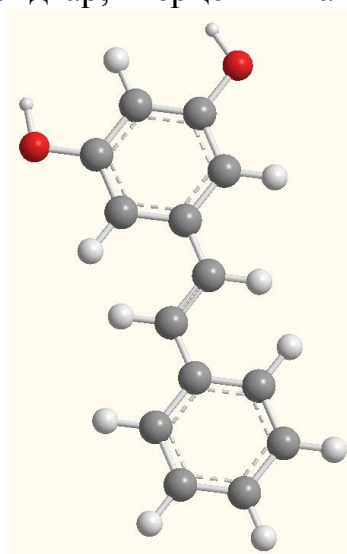
сабан лигнині ағаш лигниніне қарағанда аз полимерленген және басқа көмірсутекті компоненттермен әлсіз байланысады, нәтижесінде реакцияға бейімділігі айтарлықтай жоғары және делигнификациялаушы реагенттердің әсеріне оңай ұшырап, аз мөлшерде реагент қолданылады [21].

Сабандағы экстрактивті заттардың мөлшері ағаштыкімен шамалас келеді. Өсімдік үшін экстрактивті заттардың үлкен практикалық маңызы бар. Атап айытқанда фунгицидтік, бактерицидтік және инсектицидтік әсерге ие. зиянды саңырауқұлақтарға, микроорганизмдерге және жәндіктерге (фенолды қосылыстар) төзімділікті қамтамасыз етумен қоса зақымданудан (экссудаттар) қорғайды. Сабанның экстрактивті заттарын құрайтын әртүрлі кластағы қосылыстардың күрделі қоспаларында көптеген бағалы химиялық заттар кездеседі. Бірақ осы экстрактивті заттарды қоспаларын толық бөлу өте күрделі [22].

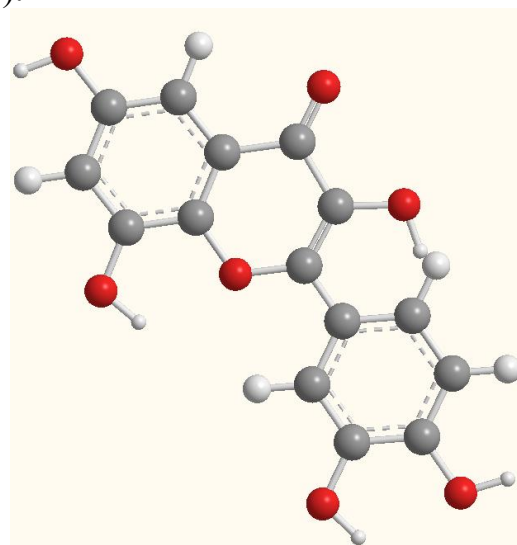
Ағаш шикізаттарынан органикалық еріткіштермен алынған экстрактивті заттарды шартты түрде шайырлар деп атайды. Оларға шайырлы және жоғары май қышқылдары (қаныққан және қанықпаған), майлар, балауыздар, сабынданбайтын заттар (фитостеролдар және т.б.) жатады. Ал дәнді дақылдар сабанының ерекшелігі – май және балауыз қабатының негізгі мөлшері сабанның сыртқы және ішкі бетінде жинақталған. Ол қорғаныс қызметін атқарумен қатар сабанның бетіне гидрофобты қасиеттер береді. Гидрофобты қабат лигнокөмірсутекті матрицаға химиялық реагенттердің әсерін азайта отырып, басқа компоненттерді бөліп алуды қиындатады. Сондықтан делигнификация кезінде реагенттерінің жақсырақ әсер етуі үшін, сабанның бетін балауыз фракцияларынан тазартуда органикалық еріткіштерді (этил эфирі, этанол, бензол және т.б.) қолдану целлюлозаның шығымы, реакция уақыты және қолданылатын реагенттердің мөлшерін азайтуға оң әсер етеді.

Балауыздар кейде құрамы мен шығу тегіне байланысты су өткізбейтін қасиеті бойынша және олар жауып тұрған беттерге арнайы жылтырлық беру қабілеті бар деп бөліп қарастыруға болады. Өсімдік балауызының құрамына молекулалары салыстырмалы түрде ұзын тізбектерге (көмірсутектер, жоғары май қышқылдары және спирттер, күрделі эфирлер) ие әртүрлі кластағы қосылыстар кіреді. Алайда басым құрамдас бөлігі жоғары май қышқылдарының және бір атомды спирттердің (жоғары алифатты спирттер, стеролдар және терпен спирттері) күрделі эфирлері болып табылады. Нәтижесінде, балауыз химиялық қасиеттері бойынша майларға ұқсас, бірақ олардың эфирлік байланысы тұрақты және берік болғандықтан майларға қарағанда оңай гидролизденеді. Жоғары атомды спирттер ($C_{16}...C_{28}$) де балауыздар құрамында бос күйінде кездесулері мүмкін. Балауыздың көмірсутекті компоненттері негізінен бос май қышқылдарының декарбоксилденуі кезінде түзілетін алкандар болғандықтан қышқылдардан айырмашылығы оларда көміртек атомдарының саны тақ болады (C_{11} - ден C_{33} - ке дейін) [23]. Бөліп алынған жоғары май қышқылдары бояулардың, жуғыш заттардың және сабындардың шикізаты ретінде, сондай-ақ өнеркәсіптік органикалық синтезде қолданылуы мүмкін.

Гидрофильді экстрактивті заттарға Фенолды қосылыстар, қосылыстар, таниндер, бояғыштар, шайырлар, моносахаридтер, гликозидтер, пектиндер және полисахаридтер (крахмал, арабиногалактан) жатады. Ағаш шикізаттарынан полярлығы жоғары еріткіштермен сатылы өндеу арқылы фенолды қосылыстарды гидрофильді компоненттерден бөлуге болады. Фенолды қосылыстар өсімдік материалдарында бос және байланысқан күйде (гликозидтер, күрделі эфирлер, таниндерді қоса) болады. Фенолдар түзетін гликозидтер агликондар ретінде әдетте суда ериді, ал фенолдардың өздері суда ерімеуі мүмкін [23]. Қарапайым фенолдардың молекулаларында бір бензол сақинасы бар және лигнин биосинтезінің аралық және қосалқы өнімдері болып табылады. Лигнандар – β - β -көміртек-көміртек байланысы арқылы қосылған екі фенилпропан молекуласынан тұратын қосылыстар [22]. Сонымен қатар фенолдық қосылыстарға стилбендер, пиносильвин; флавоноидтар, кверцетин жатады (2-сурет).



(a) пиносельвин



(b) кверцетин

2 - сурет - Пиносильвиннің (a) және кверцетиннің (b) құрылымдық формулалары

Урон қышқылдары жоғары молекулалы гидрофильді экстрактивті заттардың – пектиндік заттардың, сонымен қатар гумм (сағыз) және шайырлардың құрамына кіреді. Өсімдіктер үшін суда еритін полисахаридтер қоректік заттар болып табылады. Пектиндік заттардың құрамында негізгі компонент ретінде пектин қышқылы, сонымен қатар арабинан және галактан бар. Өсімдіктердің өсу кезеңінде пектиндердің гидрофильдік қасиеттері су алмасуда маңызды рөл атқарады. Пектиндермен байланысқан су молекулалары төмен температурада жылдам қатып қалмайды және буланбайды. Сондықтан пектиндер өскіндер мен. ұлпалардың аязға және құрғақшылыққа төзімділігін арттады. Сол себепті пектиндік заттарды таза және өзгеріссіз бөліп алу мүмкін емес.

Сабанның ағаш материалдарынан айрмашылығы оның күлділігінің жоғары болуы. Қарапайым сабан түрлері үшін 7-8% дейін, күріш сабаны

үшін 18% дейін болады. Күл негізінен түйіндерде, жапырақтарда және сабақтарында жинақталад. Ал күлдің құрамы негізінен кремний диоксиді болады. Бұл тамыр аймағындағы топырақтың қышқылдануына байланысты болып, нәтижесінде күріш өсетін топырақта көп мөлшерде кездесетін кремний өсімдікке өтеді. Кремний өсімдікте монокремний қышқылы түрінде таралып, өсімдік ұлпаларының сыртқы беттеріне жинақталып, сол жерде концентрацияланады және полимерлену нәтижесінде целлюлоза-кремний диоксиді құрылымын түзіп, суда жақсы еритін қосылысқа айналады [19, 24].

Күріш қауызы. Күріш қауызы кәдеге жаратылуы шектеулі, бірақ ауылшаруашылық қалдықтарының ішінде алатын көлемі үлкен, өндірілген тауарлық күріш массасының шамамен 20% құрайды. Күріш қауызы күріш сабаны сияқты құрамында кремний диоксиді көп болғандықтан (20%-ға дейін) калориясы төмен, отын немесе тыңайтқыш ретінде қолдануға сапасыз болып табылады [25].

Күріш дәнінің қауызы ағаш тәрізді лигнин, целлюлоза және гемицеллюлозадан (негізінен пентозандар) тұратын, яғни органикалық бөлігінің сапалық құрамы жағынан ерекшеленетін, механикалық қатты, ашық-сары үлпек (3-сурет).



3 - сурет – Микроскоппен үлкейтілген күріш қауызының көрінісі [25]

Күріш сабанына қарағанда, күріш қауызында көмірсулардың мөлшері көбірек болады. Шамамен 34 ден 42% дейін [18]. Бірақ көмірсулар кешенінде гемицеллюлозаның мөлшері көбірек, ал целлюлозаның мөлшері 30% дейін ғана кездеседі [25]. Бұл ағаш шикізаттарымен салыстырғанда әлдеқайда аз, сондықтан күріш қауызы қағаз өндірісінде іс жүзінде пайдаланылмайды. Көбінесе ол гидролиз өнеркәсібінде қолданылады. Дәлірек айытқанда күріш қауызының салмағының 17–22% құрайтын гемицеллюлозаны фурфурал мен ксилит түздіре отырып, оңай гидролиздеу арқылы бөліп алады [26, 27].

Күріш қауызындағы лигниннің мөлшері күріш тұқымының сортына және өсіру жағдайына байланысты 19-25% аралығында болады [15, 24, 28]. Күріш қауызының басқа ауылшаруашылық қалдықтарынан айырмашылығы кремнийдің нормадан тыс жоғары болуы [25, 29, 30]. Күріш қауызының күлділігі 16 мен 20% аралығында болады, ал негізгі құрамы таза кремний диоксиді болып табылады [29]. Қалған барлық элементтер, өсімдік

коректенуінің негізгі элементтері, соның ішінде калий мен фосфор күріш қауызының күлінде қоспалар деңгейінде болады [31]. Минералды қоспалардың мөлшері көп жағдайда күріш тұқымының сортына, өсіру, сақтау және тасымалдау шарттарына байланысты.

Күріш қауызындағы кремний аморфты опал диоксиді (opal dioxide) түрінде болады [25]. Опал кремнеземінің жоғары мөлшері ауа ылғалдылығына байланысты күріш қауызының салыстырмалы ылғалдық тепе-теңдігін тұрақты 8 - 13% аралығында ұстап отырады [28]. Сонымен қатар, кремний диоксиді күріш қауызына айтарлықтай қаттылық қасиет береді. Күріш қауызының тығыздығы 0,1 - 0,14 кг/м³ [24, 28]. Оны тасымалдау өңдеудегі негізгі шығын көзі болып табылады. Осыған байланысты алынған материалдың өзіндік құнының жоғарлауына әкеледі. Сондықтан қауызды күріш өнімдерін дайындайтын кәсіпорындардан алыс емес жерде өңдеуге мәжбүр етеді [25].

Қаракұмық. *Polygonaceae*, *Fagopyrum* тұқымдасына жатады. Келесі шикізат көзі дәнді дақылды өңдеу кезінде алынатын бір жылдық өсімдік қалдығы— қаракұмық. Қаракұмықты өндірісінің бірқатар қалдық өнімдері, атап айтқанда, өсімдіктің жалпы жер үсті бөлігі массасының 42 - 62% бөлігін ұстайтын сабаны және астық массасының 20-30% бөлігін құрайтын қаракұмық қауызы болып табылады. Қаракұмық жармасының жемісі (*Fagopyrum esculentum* Moench) ұзындығы 5,75 - 1,00 мм, ені 3,0 - 3,5 мм үшбұрышты жаңғақ тәрізді болып келеді (4 - сурет).



4 - сурет – Қаракұмық өсімдігі (*Polygonaceae*, *Fagopyrum*) [32]

Қаракұмық қауызының химиялық құрамы 2 - кестеде көрсетілген. Қаракұмық ауылшаруашылық қалдықтарында пентозандардың мөлшері көбірек болады [18]. Бірақ жапырақты және қылқан жапырақты ағаш шикізаттарынан айырмашылығы гидролизаттарындаманноза жоқ, сондықтан

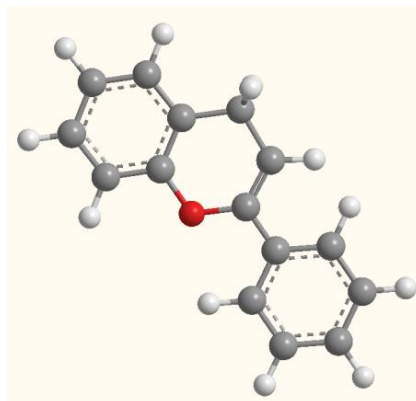
гемицеллюлозасының құрамында глюкоманнандар мен галактоглюкоманнандар кездеспейді. Қарақұмық сабағының және қауызының гемицеллюлозасының негізгі бөлігін ксиландар құрайды [33]. Бұл полисахаридтердің мономерлі ұқсас және бірқатар біржылдық өсімдіктер құрамындағы ксиландардан айырмашылығы арабинозамен байланысқан урон қышқылдарының мөлшері жоғары болуымен ерекшеленеді [19]. Урон қышқылдары негізінен галактурон қышқылы түрінде болады. Глюкурон қышқылы қарақұмық тұқымының кейбір сорттарында ғана кездеседі.

2-кесте - Қарақұмық қауызының химиялық құрамы

Химиялық құрамы	Зерттеулерге сәйкес мөлшері		
	[18]	[34]	[35]
Целлюлоза	47,72	29,89	27,83
Күлділігі	3,91	1,49	1,87
Спирт-бензолдық қосылыста еритін заттар	1,08	1,45	2,3
Гидролизденуі оңай полисахаридтер	32,95	25,17	28,49
Гидролизденуі қиын полисахаридтер	29,92	25	23
Пентозандар	25,1	18	24,51
Урон қышқылы	6,3	5,8	7,6
Пектиндер	0,42	0,5	0,4
Лигнин	31,07	30,87	30,3
N6.25 белокқа шаққандағы азотты қосылыстар	2,08	4,09	0,63
Крахмал	0,98	1,92	1

Қарақұмық қалдықтарынан алынатын полисахаридтік және моносахаридтік (сапалық және сандық) құрамы шикізат түріне (қауыз немесе сабан), тұқымның сортына және алу әдісіне байланысты. Қарақұмық қауызынан алынған полисахаридтердің жалпы шығымы құрғақ шикізат массасының 3,2 - 6,3%, сабанның 1,6 - 12,2% аралығында болады [36]. Органикалық заттардың құрамына флавоноидтар кіреді (қарақұмық сабанында қызыл бояғыш - пеларгонидин бар) [37]. Оның ішінде рутин мен кварцетин, липидтер, биологиялық белсенділік көрсететін полисахаридтерде кездеседі [36].

Флавоноидтар $C_6-C_3-C_6$ дифенилпропан қаңқасына негізделген фенолды қосылыстар болып табылады. Өсімдіктер әлемінде кеңінен таралған табиғи қосылыстардың үлкен тобын құрайды. Барлық флавоноидтар флаван деп аталатын қосылысқа негізделген. Ол 2-фенил-хроман немесе 2-фенил-бенз-ү-пиран (5-сурет). Үш көміртекті буынның құрылымына, сондай-ақ оның тотығу дәрежесіне байланысты барлық флавоноидтар топтарға бөлінеді.



5 - сурет – Флаванның құрылымдық формуласы

[33] зерттеу нәтижелері бойынша қарақұмық қауызы мен сабанның күлі кристалдық күйде кездеседі. Күлдің мөлшері қауызында өсімдік сортына байланысты 1,5 - 2,3%, ал сабанында 2,8 - 11,1% құрайды. Қарақұмық қауызы мен сабанның күлінің құрамындағы минералды элементтері бірдей болатындығы анықталған. Олар (сандық мөлшерінің кему ретімен берілген): калий, магний, фосфор, кремний, кальций, темір, натрий, марганец, алюминий, мырыш, мыс, никель, хром және күміс иондары. Олардың күлдегі концентрациясы өсімдік сортына және өсу орнына байланысты өзгеріп отыратыны анықталған. Қарақұмық қауызының күліндегі кремнеземнің мөлшері шамамен 4%, ал қарақұмық сабанының күлінде - 2% дейін. Күлдің құрамындағы SiO_2 кристалдық формада яғни, қарақұмық қауызының күлінде – α -кварц және кахчолонг, ал қарақұмық сабанының күлінде – α -кварц, кахчолонг және тридимит түрінде кездесетіндігі анықталған. Сабан мен қарақұмық қауызындағы күлдің мөлшеріне байланысты, сондықтан пайдалы өнімдерді алу үшін қызығушылық тудырмайды.

1.2 Күнбағыс тұқымы қауызының химиялық құрамы

Бір жылдық өсімдік шикізатының бір түрі – күнбағыс өндірісінің қалдықтары, дәлірек айытқанда күнбағыс тұқымының қауызы болып табылады.

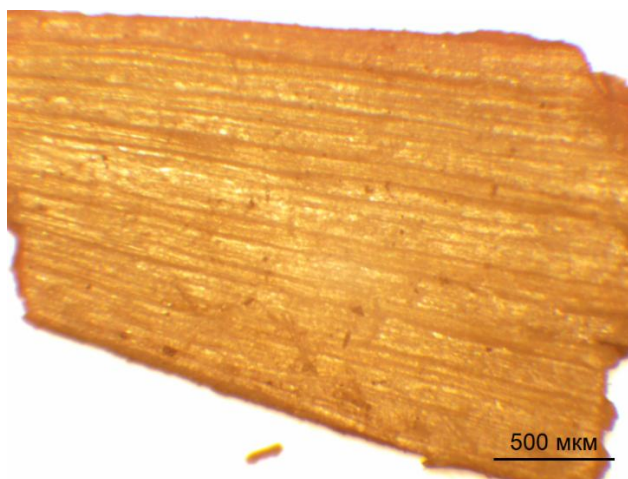
Күнбағыс астра тұқымдасына (Asteraceae) немесе көпгүлділердің (Compositae) күнбағыс тұқымдасына (Helianthus) жатады. Бұл тұқымға бірнеше ондаған түрлер кіреді. Олардың ішінде мәдени өсімдіктердің екі өкілі кеңінен белгілі: *Helianthus annuus* L. - мәдени күнбағыс (бір жылдық аралас түр) және *Helianthus tuberosus* - топинамбур, немесе жер алмұрты (көпжылдық түрлері) [38]. *Helianthus annuus* L. түрінің жабайы популяцияларының табиғи таралуы Солтүстік Американың құрғақ ыстық далаларында орналасқан [39].

Мәдени күнбағыс – бір жылдық дала өсімдігі. Гүлшоғыры - күнбағыс себетінде (диаметрі 30 см-ге дейін) 1000 гүлге дейін болады. Күнбағыстың ең жақсы сорттарында жоғары сапалы тағамдық майдың мөлшері дәннің салмағы бойынша 50% -дан астам, тұқымның (ядроның) салмағы бойынша 70% -ға дейін жетеді. Майсыз қалдық – шрот күнбағысты өңдеу кезінде

алынатын, тағамдық ақуызға бай, ал тұқымның қауызында пентозандар бар. Бұл оларды гидролиздік өнімдердің шикізат көзі ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Күнбағыс жемісі оңай ажыратылатын өз тұқымынан (ядросынан) және сыртқы қорғаныс қабығынан (қауыздан) тұрады. Тұқымның көлемін, олардың қанықтылығын, қабыршақтылығын және майлылығын (маймен бірге эфир сығындысына өтетін шикі майдың және ілеспе май тәрізді заттардың құрамы) ескере отырып, күнбағыс майлы, шағуға арналған және межеумок болып бөлінеді. Майлы сорттар мен будандарда дәндері ұсақ (ұзындығы 8-14 мм, ені 4-8 мм, қалыңдығы 3-6 мм) өзегі жақсы, қауыздығы төмен - 19-25% және майлылығы жоғары - 46-57% болады (6-сурет). Шағуға арналған түрлерінің дәндері үлкен (ұзындығы 14-20 мм, ені 6-13 мм, қалыңдығы 5-7 мм, бірақ көлемнің үштен екі бөлігін ядро алады. Қауыздығы - 45-55%, майлылығы - 28-40%). Ал межеумок осы сорттардың аралығында болады [40].

Май заводтарында тұқымдарды аршу кезінде қалдық ретінде өңделген тұқым массасының 16-20% құрайтын қауыз алынады. Қазіргі заманғы жоғары майлы сорттар мен будандардың қауыз құрамында май - 3,0%, шикі ақуыз - 3,4%, азотсыз экстрактивті заттар - 29,7%, талшық - 61,1, күл - 2,8%. Бұл қоректік заттардың беттері лигнинмен қапталғандықтан, жануарларға жем ретінде қолданған кезде ас қорту жолдарында сіңімділіктің төмендеуіне әкеледі [38]. Осы қасиетін пайдалана отырып жемді 10%-ға дейін үнемдеуге мүмкіндік беретіні анықталған [40]. Сонымен қатар, күнбағыс тұқымының қауызы жаңартылатын өсімдік шикізаты болып табылады.



6 - сурет – Микроскоппен үлкейтілген күнбағыс тұқымы қауызының көрінісі [39]

SFH-ның химиялық құрамы олардың сорттық ерекшеліктеріне, өсірудің топырақ-климаттық жағдайларына және күнбағыс өсірудің агротехникалық әдістеріне байланысты өзгеріп отырады [41]. 3-кестеде өткен ғасырдың ортасынан қазіргі уақытқа дейінгі SFH-ның химиялық құрамы бойынша зерттеу жұмыстарының нәтижелері көрсетілген.

3-кесте – SFH-ның химиялық құрамы

Химиялық құрамы	Массалық үлесі, %	Зерттеулер
Экстрактивті заттар		
Бензолда экстракцияланатын заттар	1,1	[43]
Суда экстракцияланатын заттар	13,8	[44]
Азотсыз экстрактивті заттар	34,7-39,5	[45, 46]
Органикалық заттар		
Целлюлоза	20,0-67,0	[44-53]
Кюршнер және Хофера әдістері бойынша целлюлоза	43,7	[43]
Гемицеллюлоза	18,0-35,0	[45, 48, 49, 51, 52]
Қиын гидролизденетін целлюлоза	28,7	[43]
Холоцеллюлоза		[44]
Кисель және Семигановский әдісі бойынша полисахаридтер:	54,3	[43]
Оның ішінде:		
оңай гидролизденетін полисахаридтер	22,2	
гидролизденбейтін полисахаридтер	32,1	
Гексозандар	33,8	[43]
Пентазондар	26,0-32,0	[41, 45, 50, 53-55]
Толлендер әдісі бойынша пентозандар (жалпы құрамы)	23,2	[43]
Урон қышқылдары	25,9	
Оңай гидролизденетін фракцияны тазартудан кейінгі:		[43]
пентозандар	6,7	
полиуронидтер	0,4	
Маннанға шаққандағы манноза	0,1-0,2	[43]
Шоргер әдісімен бойынша галактан,	0,4-0,6	[43]
Оңай гидролизденетін глюкан	4,5-4,6	[43]
Толленс және Лефебр әдісі бойынша полиуронидтер	7,5	[43]
Галактурон қышқылы (ангидрид түрінде)	0,3	[43]
Глюкурон қышқылы (ангидрид ретінде)	7,2	[43]
Оңай гидролизденетін ксилан	9,7	[43]
Оңай гидролизденетін арабан	2,3	[43]
Липиттер	0,5-5,2	[47, 56-58]
Сірке қышқылы	3,2	[43]
Метанол (Урон қышқылдарымен күрделі эфирлік қатынаста)	0,2	[18]
Кутин	0,3	[43]
Лигнин	23,0-35,0	[44, 45, 46, 48-52, 59]
Класон лигнині, ондағы:	27,9	

С	62,9	[60]
Н	5,9	
О	31,2	
Метоксилдер	15,3	
Гидроксилдер	5,8	
Белоктар	1,9-5,8	[61, 46, 47, 53]
Бос амин қышқылдары	0,1	[62]
Функционалды топтар		
Метоксиль топтары	4,6-4,9	[18, 24]
Карбоксиль топтары	1,8	[63]
Минералды заттар		
Күлділігі	1,29-4,6	[44, 46, 47, 49-51, 64]
Күлдің құрамы:		
Na ₂ O	0,45	
K ₂ O	19,9-38,3	[65]
P ₂ O ₅	4,2-6,0	[41, 65]
MgO	8,7-11,5	[41]
CaO	12,4-17,1	[41]
Элементтер		
Азот	0,63-5,8	[66, 44, 63, 65, 67, 42]
Көміртегі	42,0-57,0	[44, 63, 65, 67]
Сутегі	1,4-6,5	[66, 44, 63, 65, 67]
Оттегі	29,7-47,8	[66, 44, 63, 65, 67]
Күкірт	0,05-0,13	[66, 67]
P ₂ O ₅ түріндегі фосфор	0,05-0,07	[45]

Минералды заттар. SFH-ның күлі калий қосылыстарына бай болғандықтан зерттеушілердің назарын аударған. Оның мөлшері 5% дейін болады. Құрамы калий, кальций және магнийге бай. Күлдегі құрамында минералдық элементтер оксид түрінде кездеседі (Na₂O, K₂O, P₂O₅, MgO және CaO, 4-кесте).

Липидтер. Күнбағыс тұқымының жоғары сорттарының қауызының майлылығы төмен сорттарымен айрмашылыққа ие. Тұқымның май құрамының жоғарылауымен қауыздағы липидтердің мөлшері айтарлықтай артады [46]. Кейбір сорттардағы липидтердің мөлшері шикізаттың салмағы бойынша 5,0%-дан аспайды (4-кесте). [47] зерттеуде қауыздағы липидтердің үлесі неғұрлым жоғары болса, оның құрамындағы целлюлоза мөлшері солғұрлым аз болатыны анықталған. Ал [53] зерттеу бойынша майлылығы

жоғары сорттарда липидтердің мөлшері 2,7-2,8%, майлылығы азда – 1% болатындығы айтылған. Тағамдық күнбағыс майына түсетін қышқылдық мөлшері жоғары (51,44%) липидтер оның сапасын нашарлатады [68].

SFH липидтерінің бір бөлігі балауыз тәрізді заттар. Тұқымның майлылығы мен балауыз құрамының арасындағы корреляциялық тәуелділіктің шамасы 0,83 тең [69]. Балауыз тәрізді заттардың мөлшері қауыздың салмағы бойынша 0,28-ден 2,34%-ға дейін [56-59] және қауыз липидтерінің салмағы бойынша 22-ден 71%-ға дейін [57] ауытқиды, бұл оның таралуының айтарлықтай шашыраңқы екендігін көрсетеді.

Балауыз фракциясы ұзын тізбекті май қышқылдарынан (C_{14} - C_{28} , C_{20} көбірек) және майлы спирттерден (C_{12} - C_{30} , C_{22} , C_{24} , C_{26} көбірек) құралған. Липидті фракцияның қалған бөлігі құрамы бойынша күнбағыс дәnnің липидтеріне ұқсас [61]. Тұқымдағы 83% балауыздардың ішіне кіретін балауыз липидтерінің құрамына пальмиттік (шамамен 11%), стеариндік (шамамен 8%), олеинді (20%-ға жуық), линолдық (шамамен 28%), беенді (шамамен 6%), арахидтік цис-, транс- линолды (26%-ға дейін), лигноцерикалық (4 %-ға дейін) және церотиндік (2 %-ға дейін) қышқылдар кіреді[58]. Қауыз липидтеріндегі май қышқылдарының құрамы дәндегі май қышқылдарының құрамынан олеин және линол қышқылдарының аз болуына байланысты қаныққан қышқылдардың едәуір үлкен мөлшерімен және құрамымен ерекшеленеді (5-кесте) [41, 58, 60]. қауыздағы қаныққан қышқылдар дәнге қарағанда 2-2,5 есе көп. SFH-ның сабынданбайтын (гидролизденбейтін) липидтерінде токоферолдар мөлшері өте аз, бірақ каротиноидтар салыстырмалы түрде көбірек болады [69].

4-кесте – SFH мен дәніндегі липидтер құрамындағы қышқылдарының мөлшері [58, 53]

Май қышқылдары	Жалпы құрамдағы массалық үлесі, %	
	Дән липидтерінде	Қауыз липидтерінде
Пальмитин	0,7-7,5	8,6-20,3
Стеарин	2,3-4,6	3,7-13,5
Олеин	25,5-46,6	13,9-24,5
Линол	44,4-61,8	12,1-28,5
Арахикалық+цис-, транс- 9Z,11эоктадекадиен қос байланысы бар	Іздері байқалады	17,5-24,3
Беген	0-0,6	7,4-12,3
Лигноцерикалық	Іздері байқалады	2,2-4,7

Майлы дақылдардың құрамы туралы, сондай-ақ олардың физика-химиялық сипаттамалары, липидтердің жалпы құрамы және балауыздағы май қышқылдарының құрамы мен мөлшері туралы зерттеу нәтижелері әртүрлі. Бұл әртүрлі сорттағы күнбағыс тұқымдарының химиялық құрамына, балауызды алу және зерттеу әдістерінің айырмашылығына да байланы [69].

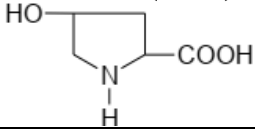
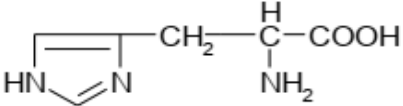
Полисахаридтер. SFH-да целлюлоза мөлшері 67%, гемицеллюлоза 35%, холоцеллюлоза 62,5%-дан аспайды (4-кесте). Дән қабығының гигроскопиялық қасиеттері негізінен оның құрамындағы гидрофильді целлюлозаның массалық үлесімен анықталады. Қауыздағы көмірсулар негізінен қозғалатын және қозғалмайтын формада кездеседі. Қауыздағы көмірсулардың (қанттар) негізгі бөлігін моносахаридтер құрайды, бірақ олардың жалпы мөлшері төмен [41].

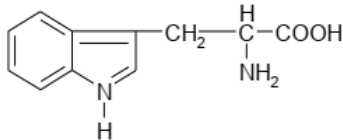
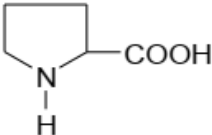
Күнбағыстың майлылығы жоғары сорттары тұқымдарының қауызында майы аз сорттарға қарағанда целлюлозаның мөлшері 3-4%, ал лигнин шамамен 2% көбірек болады. Бұл майлылығы жоғары сорттардың қауыз тіндерінің механикалық беріктігі мен серпімділігін жоғарлатады [69].

Лигнин. SFH-дағы өсімдік жасушаларын қаптап тұратын лигниннің мөлшері зерттеу нәтижелері бойынша 23-35% аралығында кездеседі (5-кесте). Майлылығы жоғары сорттарда мөлшері 29,56%, ал майлылығы төмен сорттарды 27,32% дейін болады. Лигниннің құрамы мен қасиеттері көбінесе алу әдістеріне байланысты. [59] зерттеу нәтижесі Класон лигниніндегі оттегінің мөлшері гидролитикалық лигнинге қарағанда жоғары екендігін анықтаған.

Белоктар. SFH-ның тағамдық құндылығының төмендігі құрамындағы белоктың мөлшері 6,0%-дан аспауымен түсіндіріледі (4-кесте). Күнбағыс дәннің ақуыздары аминқышқылдарының құрамы бойынша тұқым ақуыздарына ұқсас, бірақ олардың құрамында триптофан болмайды [41]. SFH-ның құрамынан 28 аминқышқы анықталды [62]. Олардың ішінде треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, лизин, фенилаланин сияқты бірқатар маңызды аминқышқылдары кездеседі. Бос аминқышқылдарының шығымы (абсолютті құрғақ зат массасы бойынша) 0,08% құрайды. 6-кестеде SFH-дағы аминқышқылдарының орташа құрамы мен сандық мөлшерлері көрсетілген.

5-кесте - SFH-дағы аминқышқылдарының орташа құрамы мен сандық мөлшері

Аминқышқылдары	Формуласы	Массалық үлесі, %
Аспаргин	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	13,4
Глутамин	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	10,1
Серин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	7,3
Гдицин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	7,3
Треонин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5,8
Аспарагин	$\text{H}_2\text{NOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5,8
Оксипролин		9,1
Аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	8,0
Гистидин		2,5

Триптофан		4,4
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1,6
Метионин	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	3,1
Пролин		7,3
Лизин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5,1
Аргинин	$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	3,6
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	2,2
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	3,2

Фенолды қосылыстар. Фенолды қосылыстар негізінен дәнінде кездеседі, қауызда тек іздік мөлшерде ғана болады. SFH-нан хлорогендік, кумариндік, ферулдік, циннамиктік, кофеин сияқты фенолды қосылыстар бөлініп алынды. бірақ олардың ішіндегі хлороген қышқылының мөлшері көбірек [70]. Хлороген қышқылын 1893 жылы алғаш рет күнбағыс тұқымынан А.С.Фаминцин бөліп алған [71]. [72] зерттеуде авторлар SFH-ның майсыздандырылған үлгілерінен, кофеин және ферул қышқылдарын қоса алғанда он бір фенолды қосылыстарды бөліп алған. Бөліп алынған қышқылдардың ішінде хлороген қышқылының мөлшері басым болды (26,6-59,1 мг/100 г). Фенолды қосылыстардың жалпы мөлшері 45,1-86,0 мг/100 г.

Фенолды қосылыстардың адам ағзасына қатысты биологиялық белсенділігі олардың капиллярларды күшейтіп, бактерияға қарсы, антиоксиданттық әсерлерімен қоса кейбір аурулардың дамуына тосқауыл болатын қасиеті бар [73]. SFH-нан антиоксиданттарды алу жағдайларын оңтайландыру үшін ферментті өңдеу жүргізіледі [74].

1.3 Бір жылдық өсімдіктер мен ауылшаруашылық қалдықтарынан целлюлоза алу әдістері

Бүгінгі таңда ағаш шикізаттарын химиялық өңдеу әдістері ішінен целлюлоза өндірісі бірінші орынды алады. Техникалық целлюлоза өндіру үшін шикізаттың негізгі түрі болып табылатын ағаш ресурстарына сұраныстың күн санап өсуі целлюлоза-қағаз өнеркәсібінің шикізат базасын кеңейту мәселесін тудырып отыр [75, 76]. Оларға ағаш тәрізді тез өсетін қатты өсімдіктер (бамбук), ағаш дайындау және өңдеу өнеркәсібінің қалдықтары, сондай-ақ біржылдық өсімдіктер мен ауылшаруашылық қалдықтары жатады. Қазіргі уақытта біржылдық өсімдік шикізаттарының жалпы қорының шамамен 1,5%-ы ғана кәдеге жаратылады. Бір жылдық өсімдіктер мен ауыл шаруашылығы қалдықтарының тек 10%-ғана өңдеу картон өндірісі үшін жылына 125 миллион тоннадан астам жартылай фабрикаларды алуға мүмкіндік береді. Бірақ ағашпен салыстырмалы түрде

талшықтардың қысқа болуы, макро- және микроқұрылымдардың гетерогенділігі; пентозандар мен күлдің жоғары мөлшері (әсіресе кремнийлі қосылыстар), шикізат массасының аз болуы техникалық целлюлозаны өндіру үшін біржылдық өсімдік шикізаттарын пайдалану барысында қиындықтар тудырады [77].

Дәнді дақылдардың сабаны химиялық құрамы жағынан ағашқа өте жақын болғандықтан, ол негізінен сілті-сульфаттық әдіспен өңделеді. Сабақтары жұмсақ болуына және құрамында лигнин мөлшері аз болғандықтан, күріш сабанын сілті-сульфатты өңдеу 140-150 °C температурада, ал барынша қатты целлюлозаны алу 95-100°C температурада қысымсыз өңделеді. Күріш сабанын концентрациясы 9-10%, өңдеу температурасы 95-100°C сілті-сульфатты өңдеу барысында 3,5 сағатта ең максималді шығым алынып, қалдық лигниннің мөлшері 4-4,5% болған. [78, 79] зерттеу жұмысында авторлар дәнді-дақылдардың сабанын 180-220°C температурада 10-20 атм. қысымда автогидролизбен 5-15 минут ішінде целлюлоза талшықтарын алу технологиясын әзірлеген.

[80] зерттеу нәтижесі бойынша күріш сабанын 20% NaOH ерітіндісімен 36 сағат бойы өндегенде 93,6% целлюлоза негізіндегі талшықты өнім алынып, өнімнің құрамындағы қалдық гемицеллюлоза 3,5%, лигнин 1,4% және күлділігі 1,5% болған. [81] авторлары сілтілі өңдеу әдісі құрамындағы қалдық лигниннің мөлшері 0,6-3,2%, шығымы 75-94% болатын целлюлоза алуға мүмкіндік беретінін анықтаған. [82, 83] әдебиетте натрондық әдіспен күріш сабанынан целлюлоза алу технологиясын әзірлеген. Күріш сабанынан целлюлозаны алу әдістері бойынша ECUST ғылыми-зерттеу институтында (Шанхай, Қытай) ауқымды зерттеулер жасалған [84,85]. Зерттеуде делигнификациялаушы агент ретінде 5% KOH және 22-27% NH₃ сулы ерітінділері қолданылған. Өңдеу уақыты 60 минут, температурасы 155°C. Шикізаттағы лигниннің 84-86% арылтқанда целлюлозаның шығымы 38,1% болған.

[21] әдебиеттегі зерттеу нәтижесінде сабанды 1% NaOH-пен 95°C-та 2 сағат өңдеу барысында сабан лигнинінің 79% гидролизделген. Ал тура осы жағдайда шырша шикізатындағы лигниннің 20%-ға ғана гидролизденетіні анықталған. Жапон ғалымдары [86] күріш сабанын NaOH 2% сулы ерітіндісімен (құрамында 0,1% Na-лаурилбензоилсульфонат (БАЗ ретінде) бар) және оны O₂ тотығуға ұшырату арқылы) целлюлоза шығымын арттыруға болатындығын ұсынған. Нәтижесінде алынған техникалық целлюлозаның шығымы 47,6%, ақтығы (белизна) 61,2% тең болған.

Natural Pulping AG фирмасы (Штутгарт, Германия) сабаннан целлюлоза алудың ерекшеліктерін зерттеген [87]. Жұмыс барысында сабанды өңдеу ерітіндісінің құрамы 79-95% құмырсқа қышқылы, 5-25% су және 1-3% сутек пероксиді қолданылған. Нәтижесінде целлюлозаның шығымы 40,4%, алынған целлюлозаның ақтығы 86% болды. Румын ғалымдары натрон мен натрон-сода әдісі арқылы сабанды 60-225 мин өңдеу барысын зерттеген. Алынған өнімнің ішіндегі ақ целлюлозаның үлесі 35-45%, жартылай целлюлозаның мөлшері 70-85% аралығында болатындығын анықтаған [88].

Сабан лигнинінің сілтіде оңай ерігіштігі сілтінің аз шығынын және сода мен сульфатты өңдеу кезінде жоғары температураны қажет етпейді. Сульфатты өңдеу содамен салыстырғанда әсері жылдам және α -ацеллюлозаның мөлшері мен шығымы көп болады. Күріш сабанынан сульфатты-сода әдісі арқылы целлюлоза алу кезіндегі басты кемшілік шикізаттағы кремний диоксид мөлшерінің жоғары болуы болып табылады. [89] зерттеу жұмысында күріш сабанындағы кремний диоксидінің сілтілік өңдеуге әсері анықталған. Күріш сабаны мен қауызын өңдеу кезінде барлық кремний диоксиді дерлік қара түсті массаға айналады. Ерітінділерде кремнийдің көп болуына байланысты ерітінділерді буландыруда, каустикизацияда және әк балшықтарын күйдіруде қиындықтар туындайды. Яғни, қыздырған кезінде буландыру түтіктерінде және қондырғылардың басқа қыздыру беттерінде силикатты қабаттар түзіліп, олардың жылу беруін күрт төмендетеді [89]. Сондықтан алынған суспензиядан сульфат және сода ерітінділерін регенерациялауда ерітінділерді кремнийсіздандыру мәселесі негізгі қиындықтардың бірі болып табылады.

Сульфатты өңдеу әдісінің кемшілігі - улы және құрамында күкірт бар қосылыстармен қоршаған ортаның ластануы болып табылады. Бүкіл әлемде целлюлоза өндірісі жыл сайын қоршаған ортаға күкіртті сутегі, органикалық сульфидтер және күкірт диоксиді сияқты зиянды қосылыстар түріндегі миллиондаған тонна күкірттің бөлінуіне әкеледі. Ағарту кезінде құрамында хлоры бар зиянды қосылыстар атмосфераға таралады. Бұл мәселені қазіргі кезде көмекші процестер мен жабдықтарды (сіңіру, буландырғыш, сода алу және т.б.) жетілдіру арқылы ғана шешу мүмкін емес. Сондықтан, зиянды қалдықтарды көптеп шығармайтын баламалы өңдеу әдістеріне көшу керек [90, 91].

Сульфат пен сульфиттік әдістерге қарағанда басқа көптеген дәстүрлі емес өңдеу әдістерінің жалпы және ең маңызды артықшылығы – экологиялылығы. Соңғы уақытта химизімдері әртүрлі көптеген өңдеу әдістері әзірленді.

Осы әдістерің бірі – органосольвенттік тотықтыру әдісі. Органикалық еріткіштермен өңдеу – органосольвенттік өңдеу (ағылшын тілінен *organic solvent* – органикалық еріткіш) салыстырмалы түрде қарапайым, еріткіш регенерация схемасы бар, қосымша химиялық реагенттерсіз жүзеге асырылатын әдіс болып табылады [21]. Органосольвенттік гидролизбен бөлінген лигнин жоғары реакциялық «белсенді лигнин» ретінде әртүрлі тәсілдермен (құрамында көміртегі бар шикізат, құрамында фенол бар шикізат, байланыстырғыш, сорбент, белсенді толықтырғыш және т.б.) пайдаланылу мүмкіндігіне ие. Бұл әдіспен өсімдік биомассасын қайта өңделетін құрамдас бөліктерге бөлуге болады. Мысалы, ферментативті гидролизге немесе химиялық өңдеуге арналған целлюлоза, сұйық отын ретінде немесе жеке қосылыстарды бөлу үшін пайдаланылатын өнімдерді алуға арналған лигнин және көмірсулардың оңай өңделетін ерітіндісі түріндегі гемицеллюлоза [88]. Делигнификация үшін қолданылатын реагенттер органикалық қосылыстардың әртүрлі кластарына жатады (бір

атомды және көп атомды спирттер, фенолдар, карбон қышқылдары, эфирлер мен күрделі эфирлер, кетондар, аминдер, сульфоксидтер) және олардың қасиеттері мен сипаты шикізат компоненттерімен әрекеттесулері бойынша айтарлықтай ерекшеленеді [89]. Көбінесе бинарлы су-органикалық қоспалар органосольвенттік делигнификациялау үшін қолданылады. Бұл лигнинді гидролиздеу өнімділігін арттырып, шикізатты алдын ала кептірілуін қажет етпейді және бастапқы еріткішті регенерациялау мүмкіндігіне ие болады. Мұндай қоспаларда шикізаттың құрамдас бөліктерінен әртүрлі қышқылдардың, негізінен сірке қышқылының гидролитикалық бөлінуіне байланысты қышқылдық ортада делигнификация жүреді. Органосольвенттік тотықтыру әдісінде целлюлозаның шығымы сульфатты целлюлозаға қарағанда жоғары, бірақ олардың механикалық қасиеттері төмендеу болады. Органосольвенттік тотықтырушы ерітінділеріне сілтіні енгізу делигнификация үрдісін жақсартумен қатар механикалық сипаттамаларын сульфатты целлюлоза деңгейіне дейін арттырады.

1.4 Бірінші бөлім бойынша қорытынды

Ғылыми зерттеу жұмыстарына жасалған шолудың нәтижесінде біржылдық өсімдіктердің, нақтырақ айытқанда ауылшаруашылық қалдықтарының химиялық құрамын зерттеу, өткен ғасырдың басынан басталып, нәтижесінде көмірсулар мен минералды заттарға өте бай екендігі анықталған. Бұл полифункционалды материалдарды алуға шикізат көзі ретінде қолдану үшін зерттеушілер мен өндірістік саланың барынша қызығушылығына ие болып, бүгінгі күнге дейін оларды кәдеге жаратудың әртүрлі жолдары мен тиімді өңдеу әдістері іздестірілу мәселесінің өзектілігіне әкелді. Бүгінгі таңдағы ең басты өңдеу жолы – оларды целлюлозалық шикізат көзі ретінде пайдалану екендігі анықталды.

Соңғы онжылдықта Қазақстан ғалымдарының да ауылшаруашылық қалдықтарын кәдеге жарату бағыты бойынша белсенді зерттеу жұмыстарын жүргізуде. Бірақ, осы уақытқа дейінгі зерттеу нәтижелерінен нақты өңдеу технологиясының жоқ екендігі байқалады. Сондықтан, ауылшаруашылығы қалдықтарын тиімді пайдалану мақсатында целлюлозалық материалдар алудың тиімді өңдеу әдісі мен технологиясын әзірлеу өте өзекті мәселе болып отыр.

2 БІРЖЫЛДЫҚ ӨСІМДІКТЕРДЕН ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУДЫҢ ОРГАНСОЛЬВЕНТТІК ТОТЫҚТЫРУ ӘДІСІ

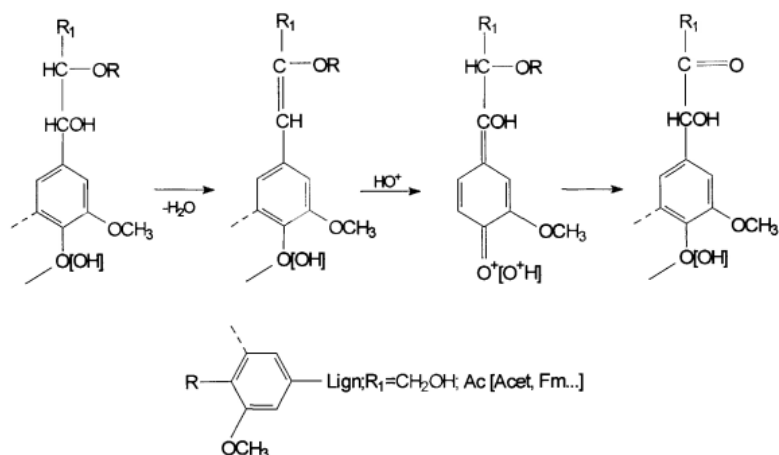
Бұл бөлімде делигнификациялаушы агент пероксисірке қышқылымен целлюлоза алу барысында лигниндік қосылыстарды тотықтыру барысы мен механизмдері химиялық тұрғыдан сипатталады. Сонымен қатар, қолданыста болған делигнификациялаушы агенттің қайта қолдану циклі туралы айтылады.

2.1 Органосольвенттік тотықтыру әдісінің химизімі

ОО,,Қарастырылып отырған органосольвенттік әдістің бірқатар ортақ белгілері бар. Олар рН=2-4 реакциялық ортада құрамында оттегі бар тотықтырғыштың, органикалық еріткіштің, өңдеу жүйесінде көп мөлшерде органикалық еріткіштің болуы технологияға ғана емес, сонымен қатар жүріп жатқан үрдістің физика-химиясына да әсер етеді. Бұл органосольвенттік тотықтыру кезінде делигнификацияның химизімін біртұтас позициядан қарастыруды талап етеді [90].

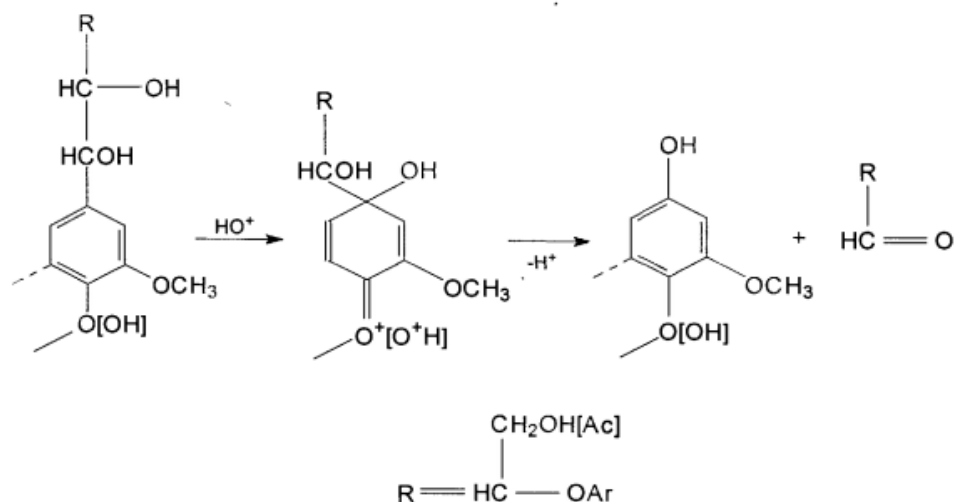
Делигнификация химизімі органикалық еріткіш ретінде, тотықтырғыш ретінде лигнинге бір мезгілде әсер ету ерекшеліктерін көрсетеді. Пероксикарбон қышқылдарының қатысуымен өсімдік биомассаларын делигнификациялау процесінде лигниннің фрагментациясы Гирер ұсынған гетеролиттік механизм бойынша жүреді. Бұл механизм бойынша лигниннің фенилпропан бөлігінің белсенді орталықтарына қышқыл ортада перокси қышқылдар түзетін электрофильді гидроксоний катиондары (HO^+) шабуыл жасайды [91].

β -О-4 байланысының бұзылуы. β -О-4байланысы лигнин макромолекуласындағы эфирлік байланыстардың ең негізгісі болып табылады. Байланыстың фрагментациялану механизмі 7-суретте көрсетілгендей іске асады. $\alpha=\beta$ -байланысы бар құрылымның түзілуі α -С карбоний катионы арқылы да болуы мүмкін [18].



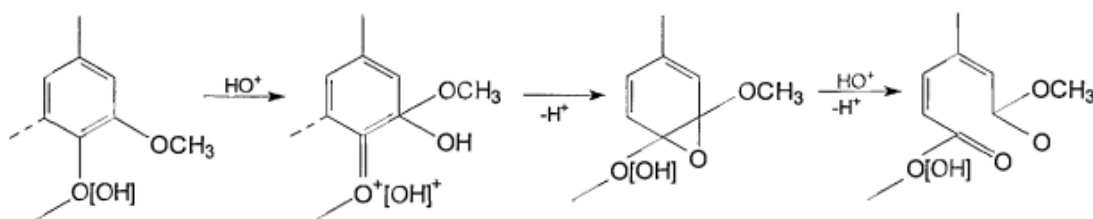
7 – сурет - β -О-4 байланыстың фрагментациялану механизмі

1-α-байланыстың үзілуі. Лигнин макромолекуласының фрагментациялануы алкил тізбегінің бөлінуі нәтижесінде жүзеге асуы мүмкін (8-сурет).



8 – сурет – Лигнин фрагментациясының алкил тізбегінің бөлінуі арқылы жүру механизмі

Лигниннің гидроксилдену және деметилдену реакциялары. Гидроксоний катионының қатысуымен жүретін бірқатар реакциялар лигниннің белсенділігін арттырады, бірақ олар тікелей фрагментацияға әкелмейді. Оларға ароматты ядроның тікелей гидроксилдену реакциялары және аралық ортокинон құрылымын түзе отырып, гуаиацил (сирингил) фенилпропан бөліктерінің деметилденуі тән [26]. Ароматты ядроның бөліну реакциялары лигниннің ароматтылығының төмендеуіне әкеледі (9-сурет).



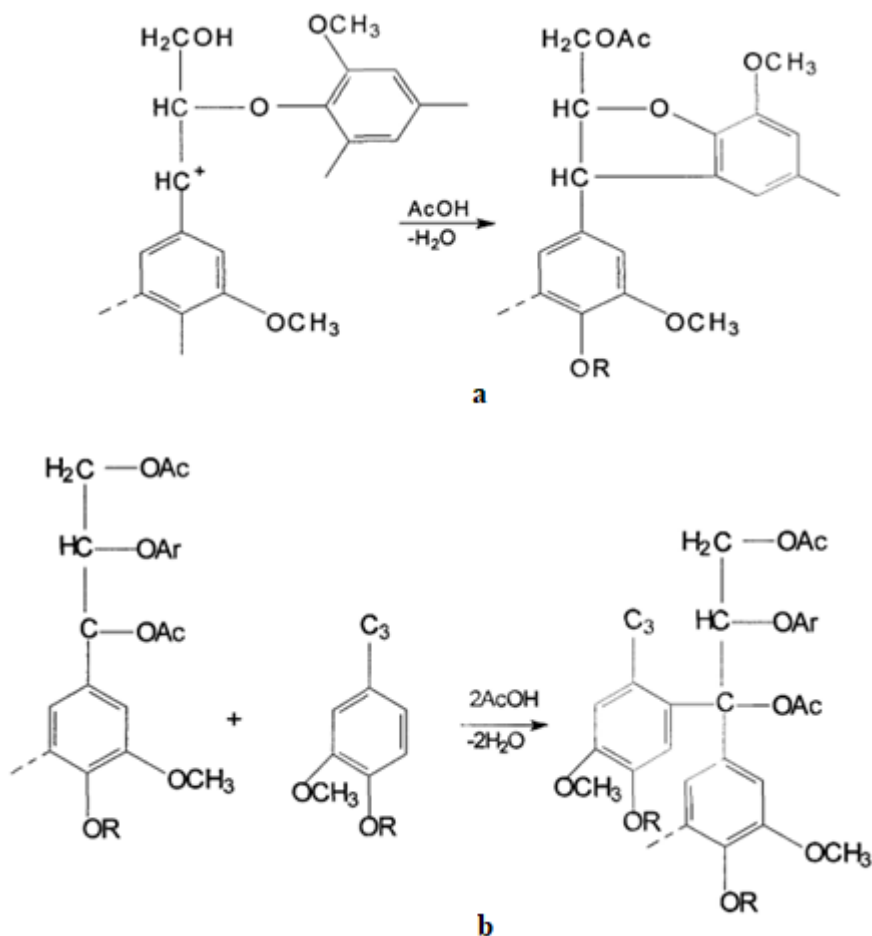
9 -сурет – Ароматты ядроның тікелей гидроксилдену механизмі

Лигниннің конденсациялану реакциясы. Қышқыл ортада тотықтырғыштың қатысуымен және қатысуынсыз жұмыс істейтін органосольвенттік өңдеу әдісі үшін 10a және 10b суретте көрсетілген құрылымдардың түзілуімен молекулааралық және молекулаішілік конденсация реакциялары жүреді [90].

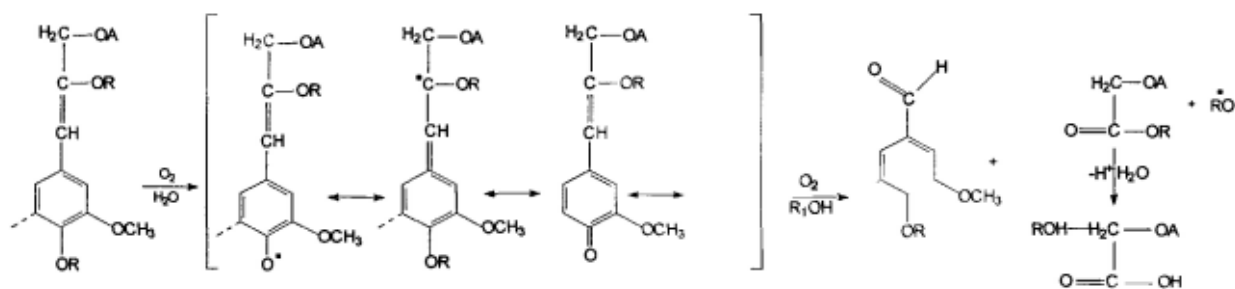
Әсіресе конденсация реакциялары делигнификация барысында қышқылдықты жоғарылату үшін құмырсқа қышқылын қолданғанда жақсы жүреді. Мұндай конденсацияланған құрылымдардың пайда болуы химиялық

реакциялар арқылы лигниннің бөлінуін қиындатады. Осыған қарамастан, алынған полимер конденсаттарының бұзылуы тотықтырғыштардың (атап айтқанда, пероксикарбон қышқылдары) әсерінен орын алады. Кез келген жағдайда алынған полимер өнімдері (олигомерлер) бастапқы лигнин макромолекуласына қарағанда төмен молекулалық өнімдерге оңай ыдырайды [54, 90].

Органосольвенттік өңдеу кезінде лигниннің радикалды тізбек механизмі бойынша белсенді түрленуі бос радикалдардың қатысуымен полисахаридтердің деструкцияға ұшырауына ықпал етеді [91] (11-сурет).



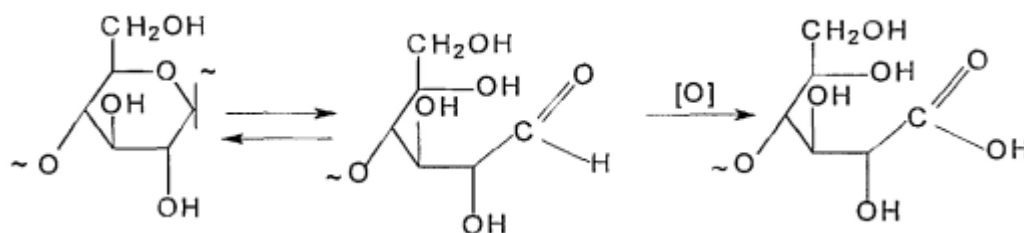
10-сурет – Қышқыл ортада органосольвенттік өңдеу кезіндегі молекулалық (а) және молекулалық (b) конденсация реакциясының механизмі.



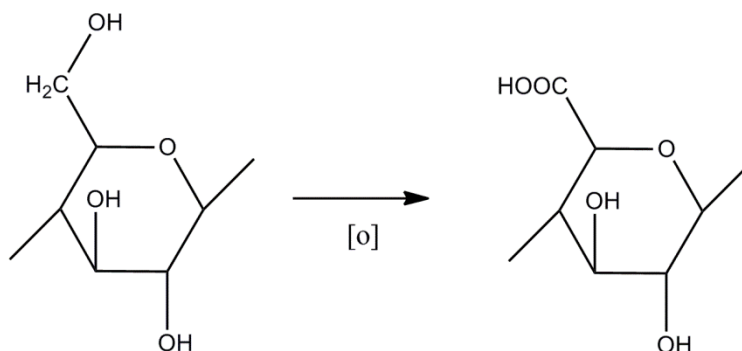
11 -сурет – Фенокси радикалының түзілу механизмі

Целлюлозаның тотығу-гидролитикалық ыдырауы екі жолмен жүреді [90]:

1. полимерлік тізбектің сатылы қысқаруы глюкон қышқылы түрінде қышқыл-катализдік элиминирленеу;
2. C1 және C6 атомдарының статистикалық тотығуы, кейіннен глюкопираноза сақинасының моно- және дикарбон қышқылдарына дейін бұзылуымен полимер тізбегінің бөлінуіне әкеледі (12 және 13-суреттер).



12-сурет – Альдегидтік топтардың тотығу реакциясы



13-сурет – Біріншілік спирт топтарының тотығу реакциясы

Осы процестерге параллель органикалық еріткіш соңғы байланысы бар жартылайацетальды гидроксилдерімен (C₁-атомында) (екеуі де табиғи целлюлозада бар және полимер тізбегінің қышқыл-гидролитикалық ыдырауы нәтижесінде түзілген) қарапайым және күрделі эфир топтарын түзеді. Сонымен бірге C₆ атомында гидроксил тобының тотығуы нәтижесінде пайда болатын урон қышқылы бөліктері бар күрделі эфир құрылымдары да түзіледі. Бұл реакциялар полисахаридтердің одан әрі ыдырауының тосқауыл болады [34, 35].

2.2 Делигнификациялаушы агентті қайта қолдану мүмкіншілігі

Органосольвенттік делигнификациялау әдістерінің артықшылықтарының бірі – оларды бірнеше рет қолдану мүмкіндігі болып табылады [92]. Бұл целлюлоза өндіру процесінің экономикалық және экологиялық көрсеткіштерін айтарлықтай жақсартады.

[93] B.R.A Iencar бастаған ғалымдар тобы жүгері сабанын H_2O_2 – ның 7,5% сулы ерітіндісімен шикізат/ H_2O_2 1/1 мл/мл қатынаста алдын ала өңдеп, өңделген жүгері сабанын бөліп алып, сұйық фазаны қайта қолдану мүмкіншілігін зерттеген. Зерттеу нәтижесі бойынша сұйық фазаны 5 цикл делигнификация үрдісіне қолданған. Әр жолғы алдын-ала өңдеуден алынған өнімнің сапасы сызықты түрде төмендеп отырған. Дегенмен, әр жолғы делигнификация үрдісіне қолданылатын судың, H_2O_2 және NaOH мөлшері сәйкесінше 57,6%, 59,6% және 57,6% дейін үнемделген. [94] зерттеуде концентрациясы 1, 3,5, 5 және 7,5% болатын алкилденген сутек асқын тотығымен жүгері сабанын делигнификациялауды зерттеген. Әр концентрациядағы делигнификациялаушы агентті 5 цикл падаланған. Алғашқы бірінші циклде алкилденген сутек асқын тотығының 1, 3,5, 5 и 7,5% концентрацияларындағы делигнификациялау жылдамдығы 15, 26, 43 и 76% тең болған. Соңғы екі циклда делигнификациялау жылдамдығы 40% дейін төмендеген. Соған сәйкес қалдық лигнин мен гемицеллюлозаның мөлшеріде артып отырғанын анықтаған.

R.G. André және оның зерттеу тобы шырша ағашының қалдықтарын этанол органосольвентті әдіспен өндірістік масштабта делигнификациялаудың және қолданылған ерітіндіні қайта қолдану циклін модельдеген. Нәтижесінде 43% жылы суды және 57% суық суды үнемдеуге болатындығын анықтаған [95]. [96] зерттеуде қант қамысын төрт қышқыл (күкірт қышқылы, лимон қышқылы, фосфор және қымыздық қышқылы), екі сілті (натрий және кальций гидроксидтері) және тотықтырғышпен (сілтілі сутек асқын тотығы) өңдеген. Жұмыс барысында әр топ реагенттерді 5 циклге дейін қайта қолданған. Әрбір өңдеу циклінен кейін қатты фракция қатты-сұйықтық 1:10 г/мл қатынасында Celluclast 1,5L ферментімен гидролизденген. Күкірт және қымыздық қышқылдары қайта қолдану циклі кезінде гемицеллюлозаның 80%-ын еріткен. Ал натрий мен кальций гидроксидтері және сутегі пероксиді төртінші циклге дейін лигнинді белсенді тотықтырған. Сілтілі сутек асқын тотығы лигниннің шамамен 70% тазартқан. Алғашқы үш циклден кейін алынған целлюлозаға ферменттік гидролиз жасағанда бөлінген глюкозаның мөлшері максималды болып, 50% жеткен. Ферменттік гидролизге тиімді алдын-ала өңдеудің реагенттік қатары сілтілі сутек асқын тотығы >NaOH> қымыздық қышқылы >фосфор қышқылы > H_2SO_4 > лимон қышқылы > $Ca(OH)_2$ > екендігін қортындылаған. Қайта қолдануды іске асыру барысында реагенттерді 62% дейін үнемдеуге болатындығы зерттелген.

Келесі [97] зерттеудің авторлары *Salix gracilistyla* Miq өсімдігінің биомассасын иондық сұйықтықтың (ацетат 1-этил-3-метилимидазолия, [EMIM]Ac) қайта қолдану циклінің ферменттік десахаризация үрдісіне әсерін зерттеген. Иондық сұйықтықты қайта қолдану циклі 1 ден 4 ретке дейін артқанда суда ерімейтін қатты қалдықтың (целлюлоза) мөлшері 18% ден 15%-ға дейін азайып, кристаллдық индексі 47-49% құрап, стандартты целлюлозамен салыстырғанда 33% аз болған.

Ал Fernanda Leitaо Vaz және басқа авторлардың зерттеуінде арпа сабаны мен ағаш қалдықтарын N-метилморфолин-N-оксидімен (NMMO) алдын-ала өңдеу барысының нәтижелері көрсетілген. Өңдеу барысы 85%NMMO қолдана отырып 90°C температурада 3,5 сағатқа жалғасып, делигнификация үрдісі 100% болған. NMMO-ны қолдану циклін бес ретке дейін жеткізгенде арпа сабанын делигнификациялау үрдісі өзгеріссіз мәнде, яғни 100% те боған. Ал ағаш қалдықтарына қайта қолдану барысында соңғы циклде делигнификациялау 50% дейін төмендейтіндігін анықтаған [98]. [99] зерттеуде қант қызылшасының сабағынан этанол алу үшін NaOH/H₂O₂ қоспасымен екі циклде өңдеуді зерттеген. NaOH/H₂O₂ қоспасын екі цикл қолдана отырып NaOH пен суды 26% және 40%-ға дейін үнемдеуге болатынын тұжырымдаған.

Карбон қышқылдарын қайта қолданудың күрделілігі олардың жылдам тотығуға бейімділігі және реакцияласу барысында көпкомпонентті жүйелер мен азеотропты жүйелердің түзілуі болып табылады.

2.3 Екінші бөлім бойынша қорытынды

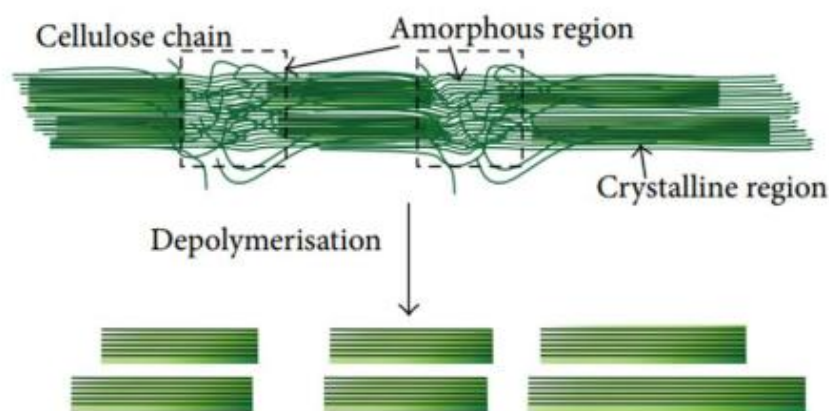
Органосольвенттік тотықтыру әдісі – өсімдік биомассаларынан целлюлозалық материалдар алудың бірден-бір тиімді әдіс болып отыр.. Делигнификациялаушы агент пероксидіске қышқылы – әрі тотықтырғыш, әрі еріткіш рөлін атқара отырып, биомасса құрамындағы лигниннің фенилпропан бөлігіне электрофильді топтармен шабуыл жасап, конденсацияға ұшыратуынан, целлюлоза құрамындағы қалдық лигниннің мөлшері максималды азайып, таза целлюлоза алуға қол жеткізуге мүмкіншілік береді. Сонымен қатар, делигнификациялаушы агентті қайта қолдану циклін анықтау үрдісінің белсенді зерттеліп жатқандығы белгілі болып отыр. Бұл экономикалық және экологиялық көрсеткіштерді барынша жақсартуға оң әсерін тигізетіндігі анық.

3 ЦЕЛЛЮЛОЗА НАНОКРИСТАЛДАРЫН АЛУ, ОНЫҢ ҚАСИЕТІ МЕН ҚОЛДАНЫЛУЫ

Бұл бөлімде ЦНК-ын алудың негізгі әдістері, қасиеттері мен қолданылу саласы туралы әдеби шолу нәтижелері берілген.

3.1 Нанокристалды целлюлоза алу әдістері

Қайта жаңартылатын шикізат көздерінен наноцеллюлоза (НЦ) алу соңғы жылдары әлем ғалымдарының назарын көбірек аударуда. Бұл оның ерекше физика-химиялық және механикалық қасиеттерімен қоса, өзіндік құны төмен және биоүйлесімділігіне байланысты болып табылады [100]. Өсімдік шикізаттарынан НЦ алу әдетте өсімдік материалынан наноцеллюлоза компоненттерін бөлу, тазартылған целлюлоза фибрилалық кристалдарындағы аморфты бөліктерін ұзу арқылы кейінгі механикалық немесе ультрадыбыстық өңдеу үшін шикізатты тазарту үрдісі ретінде қарастыруға болады (14-сурет)[101].

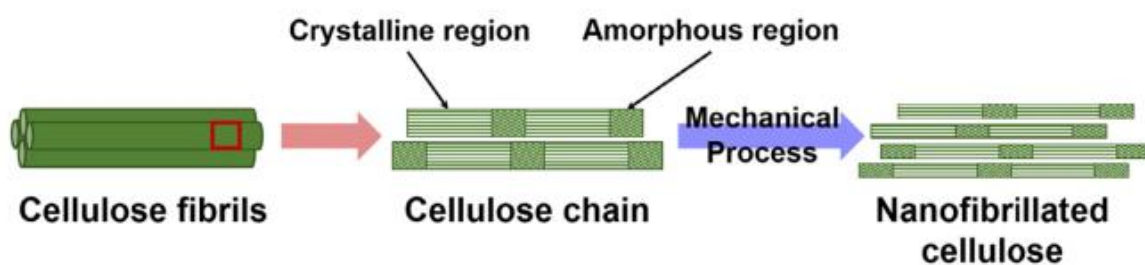


14-сурет –ЦНК алудың жалпы схемасы [102]

Соңғы жылдарда НЦ алудың кейбір жаңа әдістері пайда болды. Нақтырақ айытқанда ферменттік гидролиз[103], тотықтыра отырып деградациялау, механикалық әдістер, иондық сұйықтық, қышқылдық гидролизі, және субкритикалық гидролиз [104] әдістері. Аталған әдістердің негізгілері төменде сипатталады.

3.1.1 НЦ алудағы механикалық өңдеу әдістері

Лигноцеллюлозалық шикізаттар мен материалдар үшін «құрамы – құрылымы – қасиеті» заңдылықтарын зерттеу механикалық активтеу үрдісінің негізгі міндеті болып табылады. Механикалық активтеу нәтижесінде өсімдік материалдарының құрылымында өзгеріс орын алады. Бұл өсімдік құрамындағы табиғи қосылыстардың реакциялық белсенділігінің жоғарылауына әкелетін механикалық-химиялық өзгерістердің барысы болып табылады [105].



15-сурет - Механикалық өңдеу арқылы наноцеллюлоза алу схемасы [105].

Алдын ала механикалық өңдеуден кейін лигноцеллюлозалық шикізаттың реакциялық белсенділігінің өзгеруі бөлшек өлшемдерінің (дисперсия) төмендеуі, меншікті беттік ауданының ұлғаюы, кристалдылық дәрежесінің төмендеуімен (целлюлозаның аморфизациясы) байланысты болады. Целлюлозаның дисперсиясы және кристалдық құрылымының жалпы бұзылуы (ақаулардың пайда болуы) «қатты-сұйықтық» гетерогенді реакцияларда жанасу аймағының ұлғаюын және активтену энергиясының төмендеуін қамтамасыз етеді.

Өңдеу барысында целлюлоза бөлшектері мен механикалық дененің жанасу шекарасында белсенді әсерлесу пайда болады [105, 106]. Белсенді әсерлесу нәтижесінде пайда болған кернеу релаксацияны қажет етеді. Ол бірнеше жолдар арқылы іске асады: қызу (температураның жоғарылауы), ұнтақтау (метатұрақты полиморфты пішіндердің және жаңа беттің пайда болуы), пластикалық деформация, ақаулардың қалыптасуы және кристалдық құрылымның бұзылуы (аморфизация) [106].

Механикалық активтеу механо-химиялық үрдістер және таза механикалық активтеу болып екіге бөлінеді. Алдыңғысында механикалық әсер ету уақыты, кернеудің пайда болуы және оның релаксациясы химиялық реакция уақытынан ұзағырақ болады. Ал соңғысында механикалық әсер ету уақыты және кернеудің пайда болу уақыты реакция уақытынан аз немесе олар уақыт бойынша бөлінеді [106].

Механикалық активтеу нәтижесінде жинақталған энергия негізінен сызықтық және нүктелік ақауларды қалыптастыра отырып (дислокациялар, иондық және атомдық бос орындар, аралық иондар) сындыру немесе пластикалық деформацияға негізделген. Механикалық әсерден өңделген материалдағы байланыстар арасындағы бұрыштар өзгеріп, байланыс үзілуі мүмкін. Бұл ковалентті қосылыстарда бос радикалдардың пайда болуына, ал молекулалық қосылыстарда аморфизация құбылысы пайда болуы мүмкін [106].

Жоғары молекулалық қосылыстарда байланыстардың екі түрі кездеседі. Олар: молекулалар ішіндегі мықты атомаралық (ковалентті) байланыстар, ван-дер-Ваальс және сутектік байланыстар сияқты салыстырмалы түрде әлсіз молекулааралық байланыстар. Механикалық өңдеудің әсерінен өсімдік шикізатында келесі процестер жүреді: молекулааралық байланыстың

үзілуімен қамтамасыз етілген зат құрылымның конформациялық түрленуі, аморфизациясы, кристалдық құрылымның ретсізденуі және босауы; бөлшектердің бетінде радикалдардың пайда болуы және валенттік байланыстар мен байланыс бұрыштарының деформациясы салдарынан механо-химиялық реакциялардың пайда болуы. Механикалық активтеу нәтижесінде макромолекулалық құрылымның бұзылуы целлюлозаның кристалдық құрылымының аморфизациясы, конформациялық өзгерістер жаңа валенттік байланыстың үзілуімен және түзілуімен, әлсіз молекулааралық әсерлесулердің бұзылуымен байланысты болып табылады.

Целлюлозаның кристалдық құрылымының аморфтенуі нәтижесінде жаңа бет түзіліп, меншікті бет ауданы ($S_{\text{менш.}}$) ұлғаяды. Бірақ материалдың ұнтақтау шегіне жеткенде өсубеті тоқтап, пластикалық деформация пайда болады. Бұл бөлшектердің агрегациясына әкелуі мүмкін.

Механикалық активтеу кезінде энергияның көп бөлігі жылуға айналып, материалды белсендіруге аз ғана бөлігі (5-10%) жұмсалатыны белгілі. Материалда сақталатын энергия мөлшері өндеудің көптеген факторларына байланысты: механикалық активтеудің жылдамдығы, температурасы, ұзақтығы және лигноцеллюлозалы шикізаттың физика-химиялық қасиеттеріне тәуелді. Тіпті тиімді жағдайда активтелген материалдың өнімділігі 25-30% аспайды [107]. Өсімдік материалдарының компоненттері көбінесе термопластикалық немесе термореактивті полимерлер болғандықтан, бұл активтеу шарттарына шектеулер қояды. Сондықтан, өсімдік шикізаты құрамындағы полимерлерді, яғни целлюлозалық материалдарды тиімді механикалық активтену жағдайларын анықтау үшін әр түрлі жылдамдықта өндеу режимдері мен өндеу уақытын зерттеу ерекше қызығушылық тудырады.

Алдын ала өндеудің кез келген түрі қалаған өнімді өндірудің тиімділігін арттыруды мақсат тұтады. Өсімдік шикізатын алдын ала өндеуге таңдалған әдісі келесі талаптарға сай болуы керек: химиялық өндеу реакцияларында шикізаттың реакциялық қабілетін және төмен молекулалы сахаридтердің шығымын арттыру; көмірсулардың ыдырауы мен жоғалу мүмкіндігін азайту; экологиялық қауіпсіз және көмірсулардың түрленуін тежейтін жанама өнімдердің пайда болуына жол бермеу; жалпы алғанда үрдіс экономикалық тұрғыдан тиімді болуы шарт [108, 109].

Химиялық өндеу әдістеріне келер болсақ көбінесе, жалғасты биоконверсия үшін өңделген материалды көп реттік бейтараптау және тазалауды қажет етеді. Бұл синтез үрдісі құнының өсуіне және қоршаған ортаның ластану қаупінің жоғарылауына әкеледі. Целлюлозалық материалдарды қатты фазада өндеу агрессивті немесе қауіпті реагенттерді (еріткіштерді), жоғары қысымды және температураны қолданбай жүзеге асырылады. Бұл биоконверсиялануға бейім көмірсутек өнімдерді алуға кедергі келтіретін қосымша реакциялардың қаупін болдырмайды [109]. Механикалық активтеу әдісі «жасыл» химия қағидаттарына сәйкес келеді [110, 111]. Бұл целлюлозалық материалдар өнеркәсібінде механикалық өндеудің тиімді екендігін көрсетеді. Мысалы, целлюлоза негізіндегі

композиттер өндірісінде, катализаторлар, пигменттер [112], сонымен қатар табиғи полимерлерді өңдеуде [113, 114] кеңінен қолданылады.

Механикалық активтелген целлюлозалық материалдар активтендірілмеген материалдармен салыстырғанда жоғары реакциялық қабілеттілікке ие болады [115]. Целлюлозалық материалды механикалық активтендіру процестерін зерттеу, соңғы өнімнің физика-химиялық қасиеттерін кең ауқымда өзгертуге мүмкіндік береді. Өңдеу барысы қолданылатын қондырғылардың түріне байланысты шарлы, дискілі, білікті, балғалы диірмендерде іске асуы мүмкін.

Механикалық өңдеуді қолдану биополимерлер мен олардың негізіндегі композиттердің ерігіштік, реологиялық сипаттамалары (тұтқырлық) және биоүйлесімділік сияқты физика-химиялық қасиеттерін өзгертуге қабілетті болып табылады. [116] зерттеуде механикалық активтеу хитин мен хитозандағы функционалдық топтардың карбоксиметил эфирлерін синтездеу үшін алмастыру дәрежесін арттыруға арттырған, бұл хитиннің ерігіштігінің жоғарылауына және судағы хитозан туындыларын алуға жол ашқан. Ал [117, 118] зерттеулерде механикалық активтеу кремнийдің суда еритін формаларының пайда болуына және құрамында катехин бар шикізатты (көк шай) аморфты кремний диоксидімен қосып өндегенде еру жылдамдығының жоғарылайтындығын анықтаған. Өсімдік материалдарында кремний диоксиді мөлшерінің көп болуы қолданылатын механикалық әсердің және қолданылатын қондырғылардың түрлеріне шектеу әкеледі. Мысалы, күріш қабығындағы кремний диоксидінің мөлшері 30%-ға дейін болғандықтан, ол целлюлоза талшықтарының бетінде кремнеземдік қабаттар түзетіндіктен, жоғары беріктік пен абразивтілікке әкеледі. Бұл механикалық және ферментативті өңдеуге төзімділікті және материалға жоғары күлділікті береді [119-121]. Дегенмен, [122, 123] зерттеулердің авторлары зертханалық жағдайда роликті диірменде механикалық активтеудің көмегімен күріш қауызындағы еритін төмен молекулалы сахаридтердің шығымын 7-13 есеге арттыруға болатынын зерттеген. [124] Кузнецов және т.б. зерттеуінде көктеректен алынған целлюлозаны механикалық өңдеудің дірілді тәсілімен өңдеу кезінде супрамолекулалық құрылымының өзгеруіне әкелетіндігін байқаған. Механикалық активтеу көктерек целлюлозасының реакциялық қабілеттілігін арттырып, өңделген субстраттың химиялық құрамына өзгеріс әкелетіндігі анықталған.

Өсімдік материалдарын алдын ала механикалық активтендіруді қолданудың тиімділігі бірқатар зерттеу жұмыстарында көрсетілген. [125] жұмыста әртүрлі лигноцеллюлозалық материалдардың ферменттік гидролизінің шығымы механикалық өңдеу ақытына тікелей байланысты екендігі анықталған. Алынған сахаридтердің мөлшері 36 дан 90% дейін болған. Микродискілі ұнтақтағыш пен гидротермиялық өңдеу әдістерін біріктіре отырып күріш қауызын өңдеу кезінде [126] глюкозаның шығымы 52% дан 90% дейін, ал ксилозаның шығымы 14% дан 79% дейін артқан. Қант қызылшасының сабаны мен қабығын шарлы диірменде алдын-ала өңдеу арқылы этанолдың шығымын 82% және 78% дейін жеткізген [127].

[128] әдебиеттегі зерттеу нәтижелері бойынша сұйылтылған қышқылдар мен сілтілерді (мысалы, күкірт, тұз, сірке, азот немесе фосфор қышқылдары, натрий, кальций, калий және аммоний гидроксидтері) пайдалана отырып, шар диірменінде жүгері сабанын механикалық активтеу арқылы делигнификациялап целлюлоза алудың тиімділігін 160-қа дейін арттыруға қол жеткізуге болатындығы анықталған. Механокаталитикалық деполимеризация олигосахаридтерді алудың экологиялық таза әдісі болып қана қоймай, қант спиртінің шығымын 94% дейін жеткізеді [129].

Зерттеу жұмыстарының басым бөлігі зертханалық масштабта жүргізіліп, және целлюлозаның реакциялық қабілеттілігін максималды мәнге жеткізуге бағытталғандықтан (гидролиздің тиімділігі) [128-130], зертханалық әзірлемелерді өнеркәсіптік масштабта қолдану қиындықтарына байланысты өсімдік шикізаттарына ала механикалық өңдеу үрдістерін кеңейту бойынша қосымша зерттеулер жалғасуда [131, 132].

Осылайша, механикалық активтеу әдісін қолданып, лигноцеллюлозалық материалдарды өңдеу классикалық әдістермен салыстырғанда айтарлықтай артықшылықтарға ие. Өңделген субстраттың реакциялық белсенділіктері мен меншікті беттік ауданы артады. Ал бөлшек өлшемдері, кристалдық дәрежесі және диффузиялық коэффициенттерінің мәндері төмедейді. Бірақ жалпы жақтан химиялық құрылымның бұзылуын келтіріп шығарады. Бұл ішінара құрамдас бөліктердің ерігіштігін жақсартуға оң әсерін тигізеді.

Ферментативті гидролиз әдістері. Ферменттік гидролиз - бұл ферменттер целлюлоза талшықтарын қорыту немесе өзгерту үшін қолданылатын және жұмсақ жағдайларда жүргізілетін биологиялық тазарту процесі. Әдістің негізгі қағидасы бойынша ферменттер целлюлозаның глюкоза бөлігіндегі β -1,4-D-гликозидті байланыстарды гидролиздеу арқылы целлюлоза молекулаларын қысқа полисахаридтерге бөледі [133, 134].

Целлюлозалардың, вискозимнің және эндоглюканазалардың ферменттері НЦ-ның әртүрін синтездеу үшін пайдаланылды. Бұл әдіс қышқылдық гидролиз әдісіне ұқсас. Бірақ ферменттер целлюлозаның аморфты бөлігінің гликозидтік байланыстарын бұзады, нәтижесінде жоғары кристалды НЦ алынады [135]. Қоңыр және ақ саңырауқұлақтар мен бактериялар сияқты микроорганизмдер де лигноцеллюлозалық материалдан лигнин мен гемицеллюлозаларды ыдырату үшін биологиялық өндеуде қолданылады [136]. Дегенмен, ферменттер мен басқа микроорганизмдер қолданылатындықтан, биологиялық тазарту үшін ұзақ жұмыс уақыты және жоғары баға қажет. Дегенмен, ферменттер мен басқа микроорганизмдер қолданып, биологиялық тазарту процесі ұзақ және экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады [137]. Қышқылдық гидролизбен салыстырғанда НЦ алу үшін ферментативті гидролиз процесі қоршаған ортаға зиянсыз болғанымен, тәжірибелік жағдайлары қатал, НЦ-ның шығымы төмен, реакция уақыты ұзақ. Сондықтан ферменттік әдісті НЦ-ның өнеркәсіптік өндірісі үшін қолдану одан әрі зерттеуді қажет етеді [104].

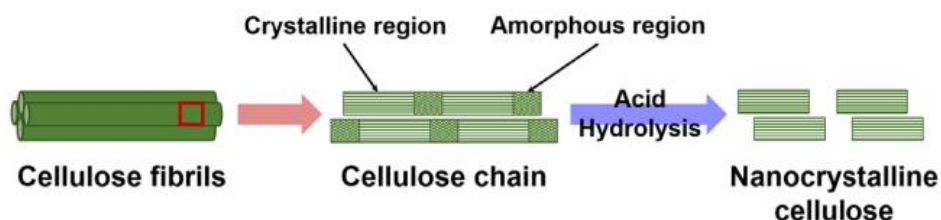
3.1.2 НЦ алудың химиялық өңдеу әдістері

Химиялық өңдеу – негізінен қышқылдық гидролиз арқылы жүзеге асырылатын НЦ алудың ең перспективалы әдісі. Басқа әдістермен салыстырғанда аз энергия жұмсау арқылы таяқша тәрізді қысқа нанокристалдарды бөліп алуға мүмкіндік береді(16–сурет)[138].

Химиялық өңдеу әдісіне сілтімен алдын ала өңдеу, тотықтырғыш агент, қышқылдық гидролиз және иондық сұйықтықтар жатады. Олардың ішінде қышқылдық гидролиз ең көп қолданылатын әдіс болып табылады. Қалыпты жағдайда алынған суспензияның дисперстілігі өте жақсы болады. Қышқылдық гидролиз процестері концентрлі қышқылдарды қажет ететіндіктен қолданылатын реакторлардың, басқа жабдықтың коррозиясы мен қышқылды қайта қалпына келтіруге арналған энергия қажеттілігі сияқты мәселелер туындайды. Сондықтан осы мәселелерді азайту мақсатында сұйылтылған қышқылдарды қолдану ұсынылады [104].

Химиялық өңдеу әдістерінің механикалық және ферменттік әдістермен салыстырғандағы артықшылығы алынға НЦ-ның кристалдық индексі жоғары, ине тәрізді кристалдардың өлшемі ұзын және шығымы жоғары болыды. Бірақ химиялық өңдеуде қолданылатын реагенттер түрі, концентрациясы, өңдеу уақыты мен температурасы гидролиз өнімінің шығымы мен сапасына әсер ететін факторлар болғандықтан, тиімді жағдайды анықтау талап етіледі.

Қышқылдық гидролиз әдісі. Қышқылдық гидролиз - целлюлоза талшығының аморфты бөліктерін гидролизге ұшырату арқылы целлюлозалық материалдардан НЦ алудың ең кең таралған әдісі. Яғни целлюлоза тізбектеріндегі реттелген (кристалды) және ретсіз аймақтардың (аморфты) бірігуіне байланысты ретсіз аймақтар қышқылмен оңай гидролизденеді, ал реттелген бөліктер НЦ түрінде бөлініп шығады (16–сурет) [90]. Целлюлоза гидролизі үшін қолданылатын типтік қышқылдар негізінен күкірт қышқылы [92, 139], тұз қышқылы, бром қышқылы, фосфор қышқылы, малеин қышқылы және т.б. қолданылады [92, 139]. Осылардың ішінде күкірт қышқылы НЦ алу үшін ең көп қолданылатын қышқылдардың бірі болып табылады.



16 - сурет - Қышқылдық гидролиз арқылы НЦ алу схемасы [133]

Күкірт қышқылдық гидролиз кезінде МКЦ/қышқылдың гидромодулі 1:8-ден 1:20 г/мл, күкірт қышқылының сулы ерітіндідегі концентрациясы 45-65%, температурасы 45-тен 60°C және өңдеу 30-60 минутқа дейін болады

[140-142]. Егер температурасы 30°C төмен болса гидролиз процесі де ұзақ уақытты қажет етеді. Ал гидролиз температурасы 60°C жоғары болса, НЦ-ы гидратацияланып карбонизацияға ұшырайды [143]. Сондай-ақ, гидролиз уақыты жеткіліксіз болса, аморфты бөліктер толық гидролизге ұшырамауы мүмкін. Бұл кристалдылықтың төмендеуіне және кристал бөлшектердің морфологиясының өзгеруіне әкеледі. Сол сияқты, реакция уақытын ұзарту кристалдық целлюлозаның деполимеризациясына әкелуі мүмкін. Бұл нанокристалдардың арақатынасын төмендетумен қоса, кейде тіпті әлдеқайда ұсақ сфералық бөлшектің пайда болуына әкеледі [144].

НЦ үшін ең көп қолданылатын әдіс қышқылдық гидролиз болып табылады. Бұл әдіспен қасиеттері жақсы НЦ жылдам алуға болады. Кейбір зерттеулерде қышқылдық гидролиз нәтижесінде алынған НЦ-ның кристалдылық индексі (КИ) басқа әдістерге қарағанда жоғары және өлшемі кішкене болатындығы анықталған. Осы артықшылықтары НЦ алу үшін қышқылдық гидролиз әдісін таңдаудың басты себебі болып табылады. Көп жағдайда НЦ алу үшін гидролизге қолданылатын күкірт қышқылының концентрациясы шамамен 65% құрайды [143]. НЦ-ның кристалдылығына алу әдістері, алдын ала өңдеу мен қышқыл түрі әсер етеді. 6-кестеде НЦ алудың әдістері мен негізгі қасиеттері туралы әдеби көздерден алынған мәліметтер көрсетілген.

Кестедегі зерттеу көздерінің нәтижелеріне сүйене отырып нанокристалдардың пішіні мен мөлшері целлюлозаның шикізат түріне аса көп тәуелді еместігін көреміз. Бұл әртүрлі өлшемдегі НЦ-ын целлюлозаның әртүрлі шикізат көздерінен ұқсас тәжірибелік жағдайларда да алуға болатынын білдіреді. Дегенмен, белгілі бір шикізат үшін НЦ-ның қасиеттеріне қышқылдық гидролиз дәрежесі мен нақты гидролиз жағдайлары әсер ететіндігін көрсетеді [145].

6-кесте—Әр түрлі шикізаттық целлюлозадан НЦ алудың режимдік сипаттамасы мен НЦ-ның негізгі қасиеттері

Целлюлозалық шикізаттар	Қолданылатын химиялық реагенттер мен алу жағдайлары			КИ және шығымы, %	Әдеби көздер
	Сілтілік өңдеу	Ағартқыш	Қышқылдың гидролизі		
Жүгері өзегі	3% NaOH ерітіндісі 3 сағат/100°C	0.02% NaClO, 80°C 2 сағат	64% H ₂ SO ₄ , 45°C 60 минут	КИ=83.7 Шығымы=41.5	[142]
Кеңсе қағазының қалдығы	Қағаз/NaOH ерітіндісінің қатынасы 1:20 (г/мл), 90 минут бойы 100°C температурада, NaOH концентрациясы 7,5%	2% NaClO	64% H ₂ SO ₄ 45°C 30 мин, гидромодулі 1:14 г/мл	КИ=75.9 Шығымы=41	[145]
Пияз қабығы	17,5% NaOH ерітіндісі 20°C температурада 45 мин.	0,7% NaClO ₂ ерітіндісі, гидромодулі 1:50 г/мл	65% H ₂ SO ₄ , гидромодулі 1:20 г/мл, 60°C 3 сағат	КИ=63 Шығымы= 39.5	[146]
Қант қызылшасының қабығы	5% NaOH, 80 °C 1 сағат	3.3% NaClO ₂ 90 °C 1 сағат	64% H ₂ SO ₄ 45°C 60 мин	КИ=56.7 Шығымы=30	[147]
Маниок қабығы	250 мл NaOH ерітіндісін 5 сағат бойы қайнату, гидромодулі 1:50 г/мл	4% H ₂ O ₂ 75°C температурада 30 мин	64% H ₂ SO ₄ 45°C 120мин, гидромодулі 1:10 г/мл	КИ=56.3 Шығымы=10.5	[148]
Картоп қабығы	0,5н NaOH ерітіндісі 80 °C 2,5 сағат	2,3% NaClO ₂ ерітіндісі 70°C 2 сағат	64% H ₂ SO ₄ 45°C 60 мин	КИ= 72.53 Шығымы=44	[149]

Банан қабығы	5% КОН 25°C 4 сағат	1% NaClO ₂ pH=5,0 70°C 1 сағат	1% H ₂ SO ₄ 80°C 1 сағат	КИ=61.5 Шығымы=35.9	[150]
Пальма майы, Бос жеміс	17,5% (NaOH 45°C 2 сағат	1,7% NaClO ₂ , 1 л дистилденген судағы 27г NaOH 75 мл мұзды сірке қышқылының қоспалары, 80 °C 4 сағат	64% H ₂ SO ₄ 45°C 45 мин	КИ=61.5 Шығымы=54.6	[151]
Ананас жапырағы	2% NaOH 100°C 4 сағат	1,7% NaClO ₂ , 27 г NaOH қоспалары 80°C температурада 1 л тазартылған судағы 75 мл мұздық сірке қышқылы 4 сағат	64% H ₂ SO ₄ 45°C 60 минут	КИ=73.63 Шығымы=50	[152]
Күріш сабаны	600 мл 5% КОН бөлме температурасында 90 мин	1,4% қышқылдандырылған NaClO ₂ (1000 мл), 70 °C 5 сағат	64-65% H ₂ SO ₄ гидромодулі г/8,75мл қышқыл 45°C 45 мин	КИ= 61.8 Шығымы= 45	[153]
Жүгері сабағы	2,0% NaOH 80°C 4 сағ	1,7% NaClO және 1:1 CH ₃ COOH/NaOH буферлік ерітінді (60 °C 24 сағат	H ₂ SO ₄ 60% 50°C 20 мин	КИ=55.04 Шығымы=64	[154]

3.2 Нанокристалды целлюлоза қасиеттері

Негізінен НЦ наноөлшемде сипаттау - оларды алу әдістеріне қарай физикалық, химиялық, жылу және морфологиялық қасиеттерімен байланысты болып келеді.

Физикалық қасиеттері. НЦ-ның физикалық қасиеттеріне бөлшек өлшемі, беттік заряды, байланыс бұрышы мен т.б. қасиеттері жатады. НЦ-ның таяқша тәрізді құрылымының негізгі қасиеттері, ұзындығы мен ені негізінен шикізат түріне және гидролиз әдістеріне байланысты болып келеді. НЦ-ның геометриялық өлшемдері әртүрлі болады. Диаметрі 4–80 нм және ұзындығы 100–1000 нм, нанокристалдарының кристалдылық дәрежесі 70% астам болады [155]. Жарықтың динамикалық шашырау әдісімен дзета потенциалын электр өрісі арқылы зарядталған бөлшектің (теріс немесе оң зарядталған) қозғалу жылдамдығына сүйене отырып анықтайды. Заряд шамасы -15 мВ-тан аз болғанда агрегацияның басталуын көрсетеді, ал -30 мВ-тан жоғары болса коллоидтық тұрақтылықты көрсетеді [156, 157]. Рентген сәулелерінің дифракциясы НЦ-ның бойлық модулінің диапазоны 90–138 Гпа аралығында болады [158].

Термиялық қасиеттері. Көп жағыдайда күкірт қышқылын пайдаланып гидролиз жасау әдісі қолданылады. Бұл алынған НЦ-ның бетіне байланысқан сульфатты топтарды эфир топтарына алмастыру жеңілдетеді. Бірақ бұл термиялық тұрақтылықтың төмендеуіне әкеледі [140]. Термиялық ыдырау температурасы шамамен 300°C және композициялық материалдардың термиялық тұрақтылық мәндеріне сәйкес келеді.

НЦ-ның бетінде гидроксил топтары көп болғандықтан, гидрофильділігі жоғары болады. Бұл өз кезегінде суда дисперстілігі жоғары суспензияны қалыптастыру оң әсер етеді. НЦ-ның гидрофильділігін негізінен сумен жанасу бұрыштарымен сипаттауға болады. Әдетте, НЦ-ның сумен жанасу бұрышы неғұрлым төмен болса гидрофильділігі соғұрлым жоғары болады [156]. НЦ-ның концентрациясының жоғарылауымен коллоидты суспензиясында көбірек қос сыну құбылысы байқалды (17-сурет).

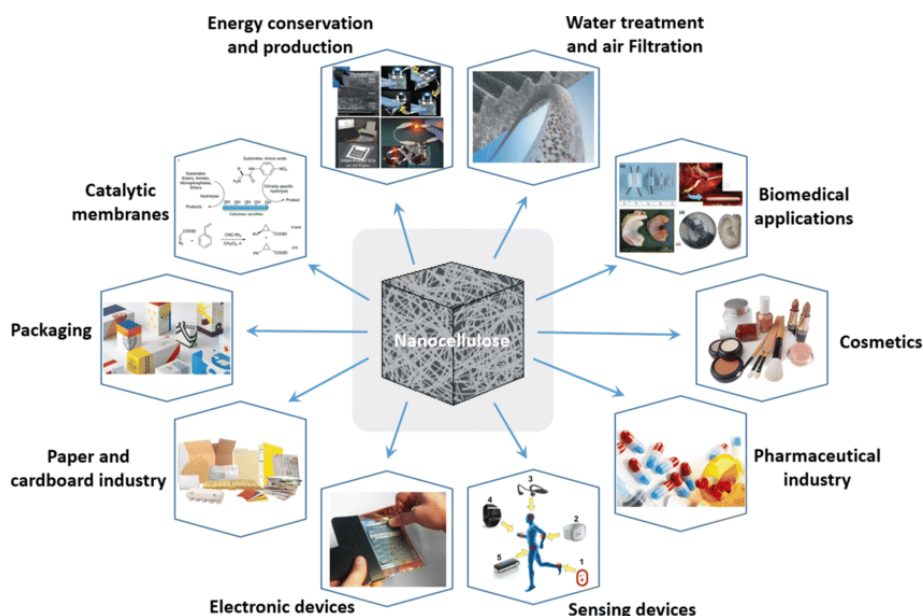


17 - сурет - НКЦ-ның коллоидты суспензиясындағы жарықтың қос сыну құбылысы [159]

Сонымен қатар, НЦ өздігінен реттелуі мүмкін немесе жоғары реттелген құрылымға өздігінен жинақтала алады. Коллоидтық суспензиядағы НЦ-ның концентрациясы критикалық нүктеге жеткенде анизотропия аймағын құрайды. НЦ-ның реологиялық қасиеттері суспензиясының тұтқырлығы ерітіндідегі концентрациясының жоғарылауымен артады. Ал төмен ығысу жылдамдығында суспензиясының тұтқырлығы ығысу жылдамдығы одан әрі жоғарылағанда сызықты түрде төмендейтінін көрсетеді [160]. Ұсақ бөлшектердің өлшемін сипаттайтын нақты метрологиялық әдістердің болмауына байланысты НЦ-ның механикалық қасиеттерін нақты анықтау өте қиын. Кристалдардың нанометрлік өлшемдері және өте жоғары механикалық қасиеттер НЦ-ның полимерлік материалдардың механикалық қасиеттерін жақсарту үшін тамаша беріктендіргіш ретінде қолдануға мүмкіндік береді [163].

НЦ-ның полимерлік материалдарға беріктендіргіш қоспа ретінде қолданылуының негізгі себебі меншікті беттік ауданның үлкендігі (ірнеше жүз m^2g^{-1} деп есептеледі), жоғары серпімділік модулі (шамамен 150 ГПа) және беріктендіргіш қоспа ретінде композиттік қоспадағы мөлшерінің аз болуы, сонымен қатар тығыздығы төмен (шамамен 1.566 гм^{-3}), бразивті емес табиғаты, биоүйлесімділігі және биоыдырағыштығы болып табылады [161].

Қазіргі уақытта НЦ-ның негізгі қолданылу саласы беріктендіргіш агент, бояулар, жабындар, арнайы қағаздар, косметика, фармацевтика, биомедициналық материалдар, тоқыма өнеркәсібі, автомобиль өнеркәсібі, аэроғарыш, құрылыс материалдары, электронды және электр өнеркәсібі және басқада салаларда қолданылады [159] (18-сурет).



18 - сурет - НКЦ негізіндегі жаңа композиттік материалдардың қолданылу саласы [162]

3.3 Нанокристалды целлюлозаның қолданылу саласы

НЦ өзіне тән ерекше қасиеттеріне яғни, тығыздығы төмен, биоүйлесімді және биоыдырауға бейімділігі[163], агрессивті ортаға төзімділігі, өзіндік құнның төмендігі және т.б. бірегей қасиеттеріне байланысты композиттік материалдардың негізгі құрамдас бөлігі ретінде назар аударта бастады[164, 165]. НЦ қолдану туралы зерттеулердің көпшілігі әліде зертханалық сатыда болса да, жаңа технологияның, әсіресе нанотехнологияның дамуымен наноцеллюлоза өнеркәсіпте қолданысқа еніп, жаңа материалдар саласына көп өзгеріс әкелуі мүмкін.

Зертханада алынған зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, НЦ-ын екі түрлі жолмен іске асуы мүмкін. Бірінші жолы химиялық түрлендірусіз, ал екіншісі химиялық түрлендіру арқылы болып табылады.

3.3.1 Нанокристалды целлюлозаның химиялық түрлендірусіз қолдану

Наноқағаз. НЦ-ын қағаз өнеркәсібінде қолдану наноқағаз [166, 167] немесе қағаз қоспаларын [167, 168] дайындау үшін шикізат ретінде пайдалану мүмкіншілігі. Ағаш целлюлозасынан алынған НЦ-ын пайдалана отырып, ғалымдар беріктігі жағынан болатқа сәйкес келетін жоғары өнімді қағаз дайындады. НЦ-нан алынған серпімділігі, термиялық ұлғаюы төмен және оптикалық мөлдір қағаздар (19-сурет) болашақта электроникалық құрылғыларды өндіруде яғни, икемді дисплейлер, күн батареялары, электронды қағаздарға субстраттр ретінде кеңінен қолдануға мүмкіншілігіне ие. Бұл қазіргі уақытта қолданылатын шыны субстраттармен салыстырғанда арзан және сапалы болып табылады.

[169] зерттеуде НЦ-ын алдымен фенолформальдегидпен араластыру арқылы нанокомпозитті шайыр алған. Ал Henriksson және басқалар [170] алдымен еріткіш алмасу әдістерін қолдану арқылы наноқағаз алуды зерттеген. Екі топ ғалымдардың зерттеу нәтижелері бойынша НЦ негізіндегі қағаздар қаттылықты $W_A=15 \text{ МДж м}^{-3}$, деформациясы 10%, кеуектілікті 28% және модуль юнга 13,2 ГПа және созылу беріктігін 214 МПа тең болды.

Olsson және басқа ғалымдар бактериялды НЦ аэрогельдерін нығыздау арқылы қатты магниттік наноқағазды алған. Ал Berglund және басқа зерттеушілер [171-173] (20-сурет) саз қосылған жаңа наноқағаздар алды. Бұл саз наноқағазының беріктігі 232 МПа, Юнга модулі 13,4 ГПа, оптикалық өткізгіштігі T600, 42% және беттік морфологиясы (бетінің кедір-бұдырлығы 21,9 нм) бір текті алынған.



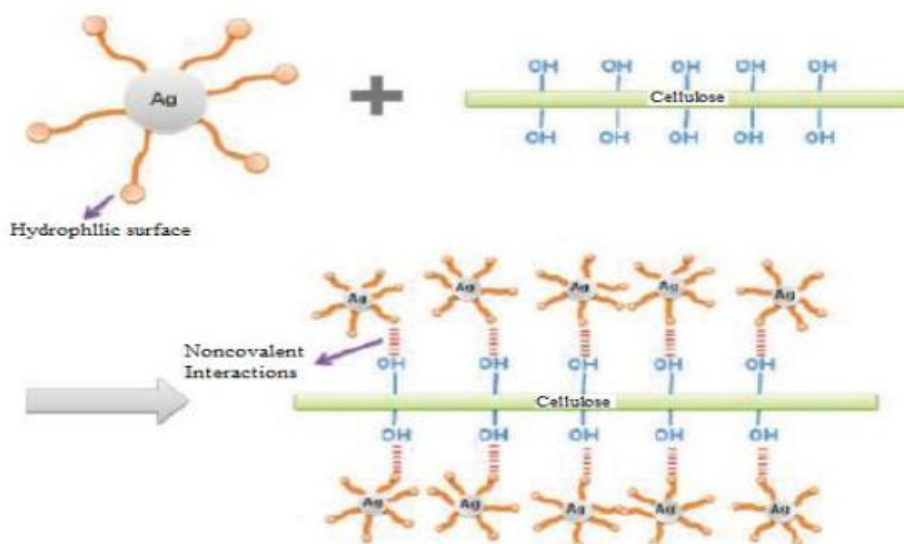
19 - сурет - НЦ-дан алынған оптикалық мөлдір қағаз (сол жақта) және кәдімгі қағаз (оң жақта) [177].



20 - сурет - Бактериялық целлюлоза негізіндегі аэрогель [180].

Аэрогель. Аэрогельдердің меншікті беттік ауданы үлкен, жылу өткізгіштігі өте төмен, өте кеуекті, жеңіл және дыбыстың таралуы немесе соққының тамаша адсорбциясы сияқты көптеген ерекше қасиеттерге ие материалдар болып табылады [181]. Ең алғаш аэрогельдер туралы 1931 жылы Kistler зерттеулерінен белгілі [182]. НЦ негізіндегі аэрогельдердің ерекшелігі шикізат көздерінің қайта жаңартылуымен байланысты болып келеді. 2001 жылы [183] зерттеу авторлары алғаш рет целлюлоза негізіндегі аэрогельдерді синтездеді. Өртүрлі кептіру әдістері (тұрақты мұздату арқылы кептіру, жылдам мұздату және еріткіш алмасу) зерттелді. Еріткіш алмасатын кептіру әдісі арқылы жоғары кеуекті аэрогельді алуға болатыны анықталды. Диаметрі 50 нм целлюлоза нанофибрилдерінен алынған аэрогельдің меншікті беттік ауданы $160\text{--}190\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ болды. Кейінірек, наноцеллюлоза аэрогелін алу үшін Ноерфнер және басқалар [177] әзірлеген жаңа әдіс - суперкритикалық кептіру көрсетілді. Мұздатып кептірумен салыстырғанда SCD біртектілігі жоғары аэрогельдерді синтездеудің ең тиімді әдісі екендігі анықталды. Бұл әдіс бойынша меншікті беттік аудандарды әлдеқайда жоғары ($250\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$) және иілу беріктігі 2 МПа тең болды. Соңғы уақытта наноцеллюлоза негізіндегі жаңа құрамды аэрогельдер алына бастады. мысалы. наноцеллюлоза/саз аэрогелі [178], наноцеллюлоза/титан диоксиді аэрогелі [179] және бактериялық целлюлозаны наноцеллюлозаның шикізаты ретінде қолдана отырып алынған аэрогельдер бактериялық наноцеллюлоза аэрогелін жасау үшін шикізат ретінде пайдаланылды [180, 181]. Келесі зерттеуде [182] *Gluconacetobacter xylinus* C-3 бактериясы арқылы алынған бактериялық целлюлозадан нанофильм синтезделіп, адам терісінің рН ортасын ескере отырып, трансдермальді емдеу қасиетіне ие орамдар алу мүмкіншілігі зерттелген. [183] зерттеуде аэрогель алу үшін тертбутанолды мұздату арқылы кептіруді қолданған. Тертбутанолдың табиғатына байланысты кептіру процесінде беттік керілу әсерлерінің (капиллярлық әрекет) төменгі дәрежесі анықталған. Бұл кәдімгі мұздатып кептіру әдісімен алынған аэрогельмен салыстырғанда меншікті бетінің ауданы $284\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ тең болған.

Қалып (Шаблон). Наноцеллюлозаны никель нанобөлшегі, кеуекті титан, күміс нанобөлшегі, алтын нанобөлшегі және т.б. нанометалл композиттерін алуда қалыпретінде қолданады [184-186]. НЦ карбонизация және диализ кезінде электрондарды босата алады [187]. Осы механизмді пайдалана отырып, Yongsoon [188] никель нанобөлшектерін термиялық тотықсыздандыру арқылы өлшемі шамамен 5-12 нм бар көміртекті дисперсті Ni нанобөлшектерін алды. Олар сондай-ақ наноцеллюлозамен бәрге термиялық тотықсыздандыру арқылы селен нанобөлшектерін [189] сәтті синтездеді. 21-суретте көрсетілгендей, Ag нанобөлшектері AgNO_3 әдеттегі тотықсыздандыру жолымен алынды. Бұл термиялық тотықсызданудан біршама ерекшеленеді. Бұл әдіс наноцеллюлозаның бетін Ag, Cu, Au және Pt нанобөлшектерімен сәтті модификациялауға болатындығын көрсетті. Кейінірек 2011 жылы бұл зерттеу тобы синтездеудің дәл осындай әдісін қолдана отырып жартылай өткізгіштер синтездеді [190].



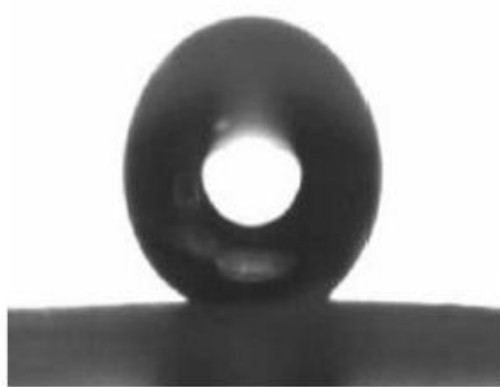
21 -сурет - Наноцеллюлозаның бетін Ag нанобөлшектерімен модификациялау механизмі [191]

3.3.2 Нанокристалды целлюлозаның химиялық түрлендіру арқылы қолдану

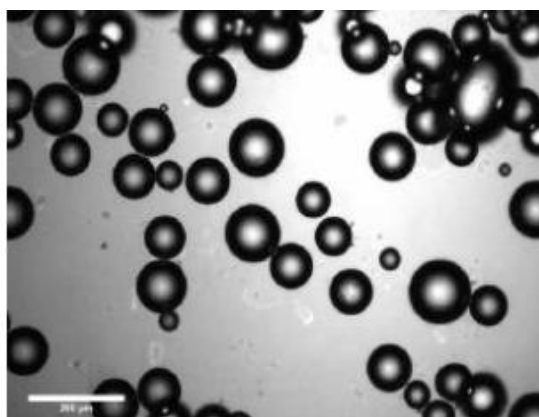
Жоғарыда сипатталғандай, НЦ-ның бетінде химиялық реакцияларға бейім көптеген гидроксил топтары бар. Гидроксил топтарының үш түрінің ішінде алтыншы көміртек атомымен байланысқан ОН тобы модификация процессіне белсенді болып келеді [192]. Наноцеллюлозаның әртүрлі химиялық модификациялары атап айтсақ ацетилдену, этерификация, силилдену, тотығу және қосылу модификациясын жүзеге асыруға болады [193-196]. Туындылардың көпшілігі оның дисперстілігі мен әртүрлі еріткіштердегі ерігіштігін жақсартуға бағытталған нанокомпозиттер алуда қолайлы материалдар. Сондықтан қазіргі таңда әртүрлі өнеркәсіптік секторларда модификацияланған наноцеллюлозаның қолданылу

мүмкіндіктерінің артуына байланысты наноцеллюлозаны модификациялауға арналған зерттеулердің саны артып келеді.

Жиырмасыншы ғасырдың басынан бастап коллоидты ертінділердің сулы және мұнай фазаларымен ішінара тұрақтандыруға қабілетті екені белгілі болды [197, 198]. Бұл қатты заттардың тұрақтандырғыш ретінде тиімділігі бөлшектердің өлшемі, бөлшектер аралық әрекеттесу және сулану сияқты факторларға байланысты. НЦ-да бұл қасиетке ие. 1986 жылы Оза мен Frank [199] алғаш рет микрокристалды целлюлоза негізіндегі тұрақтандырғыш эмульсияны алды. Andresen және басқалар [200, 201] алғаш рет наноцеллюлозаны эмульсиясыз тұрақтандырғыш ретінде қолдануды зерттеді. Олар наноцеллюлозаның беттік модификациясы үшін хлордиметил изопропилсиланды пайдаланды. Алынған материалдың байланыс бұрышы $>90^\circ$ (22-сурет), демек эмульсиясыз тұрақтандыру қабілетіне ие (23-сурет).



22 -сурет - НЦ-ның бетіндегі гидрофобталған су тамшысының пішіні [200]



23 -сурет - Наноцеллюлозамен эмульсиялардың оптикалық микросуреттері [201]

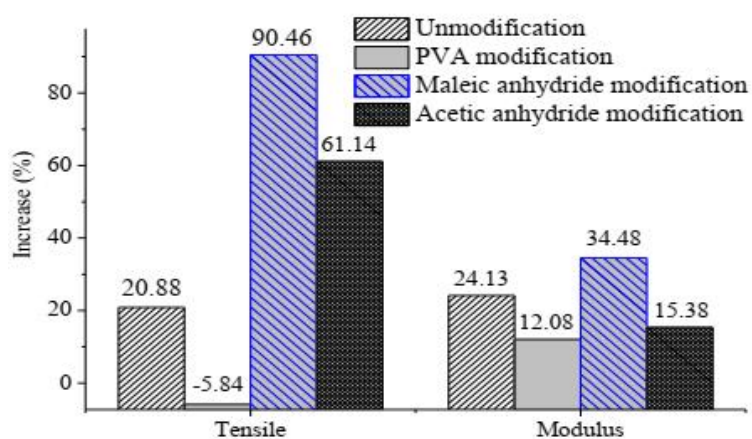
Наноцеллюлозаны қосу арқылы матрицаның механикалық қасиеттерін жоғарлатуға болатыны анықталды (7-кесте). Нанокөмірді алу үшін пленканы қабаттастыру және құю-буландыру әдістері қолданылды.

7-кесте-НЦ қосылған нанокөмірдің механикалық қасиеттері

Матрица	НЦ-ның үлесі	Созылғыштығы, %	Беріктік шегі, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Әдеби көздер
Полисүт қышқылы	0	3.4±0.4	58.9±0.5	2.9±0.6	[202]
	5	2.7±0.1	71.2±0.6	3.6±0.7	
Полиуретан	0	751.4±31.4	7.5±1.0	8.2±0.9	[203]
	0.5	1087±61.9	26.9±1.5	40.9±3.3	
	1	994.2±75.3	61.5±4.8	42.4±3.0	
	5	1110.3±101.1	49.8±6.6	44.9±2.4	
Полиэфирлер	0	1.75	16.40	1.38	[204]
	1	1.86	16.97	1.58	

	2	1.89	17.81	1.74	
	3	1.53	18.02	1.90	
	4	1.80	21.69	2.51	
	5	2.50	22.64	2.59	

24-суретте көрсетілгендей, ацетилдену модификациясы наноккомпозиттің механикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. [205] зерттеуде полисүт қышқылы негізіндегі матрицаның механикалық қасиеттерін арттыру үшін малейн ангидридi, сірке ангидридi және поливинил спиртiмен модификацияланған НЦ-ын қосу арқылы зерттеген. Малейн ангидридiмен модификациялаудан кейін созылу берiктiгi мен Юнг модулі сәйкесінше 90,46% және 34,48% артқан.



24 -сурет - Модификацияланбаған және модификацияланған НЦ қосылған полисүт қышқылды наноккомпозитінің созылу берiктiгi мен Юнг модулінің салыстырмалы мәндері [205]

3.4 Үшінші бөлім бойынша қорытынды

Бұл бөлімдегі әдеби көздердің мәліметтеріне сүйене отырып, ЦНК алуда көп әдістер қолданылатындығы белгілі болды. Әр әдіс өзіне тән артықшылықтар мен кемшіліктерге ие. Қазіргі таңда ЦНК-ын алудың кең таралған әдісі күкірт қышқылдық гидролиз әдісі болып табылады. Бұл әдістің басқа әдістермен салыстырғандағы артықшылығы алынған ЦНК беттік модификациялаудың мкіндігі болып табылады. Бұл целлюлоза туындылары мен композиттік материалдар саласы үшін кең қолданысқа ие болады. Сонымен бірге, ЦНК ерекше механо-динамикалық қасиеттеріне байланысты өндірістің барлық саласында қолдану потенциялының жоғары екендігін көрсетті.

4 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Бұл бөлімде бастапқы шикізат пен қолданылған химиялық реагенттердің сипаттамасы және негізгі зерттеу әдістері көрсетілген. Қолданылған зерттеу әдістерінің негізгі сипаттамалары қарастырылған. Диссертациялық жұмыс барысында әзірленген органосольвенттік әдістің «жұмсақ» түрі сипатталған.

4.1 Қолданылған материалдар

Зерттеуде күкірт қышқылы (H_2SO_4) 98% (Sigma-Aldrich), сутек асқын тотығы (H_2O_2) 15 % (Sigma-Aldrich), сірке қышқылы (CH_3COOH) $\geq 55\%$ (Sigma-Aldrich), натрий гидроксиді (NaOH) $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich), гексан (C_6H_{14}) 99%, (Sigma-Aldrich), этанол 96% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (MEMCT 5962-2013), натрий тиосульфаты ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 99%, (Sigma-Aldrich), калий йодиді (KI) 99%, (Sigma-Aldrich), крахмал 99% (Sigma-Aldrich), калий перманганаты (KMnO_4) (MEM CT 20490-75), натрий тиосульфаты ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (MEM CT 27068-86), сүзгі қағазы (MEM CT 12026-76), дистилденген су (MEM CT 6709-72) пайдаланылды және барлық реактивтер қосымша тазартусыз қолданылды.

4.2 Бір жылдық өсімдік пен ауылшаруашылық қалдықтары шикізаттарын синтезге дайындау әдісі

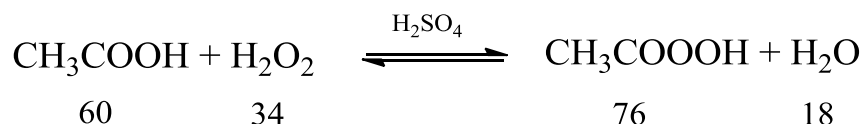
Зерттеуге қолданылған күнбағыс тұқымы қауызы (SFH) Шығыс Қазақстан облысы Өскемен қаласында орналасқан жергілікті май экстракциялау зауытынан (ТОО «Сей-Нар») алынды. Күнбағыс тұқымының қауызы қанықпаған жоғары май қышқылдарынан (стеарин қышқылы, пальмитин қышқылы т.б.) арылу үшін сокслетте гексанмен 120 минут бойы жуылады. Жуылған SFH кептіргіш шкафта $50 \pm 5^\circ\text{C}$ температурада гексаннан толық арылғанша 6 сағат бойы кептірілді.

Салыстырмалы шикізат ретінде алынған бір жылдық өсімдік - Қазақстанның Шығыс өңірінде жиі кездесетін қарасора өсімдігінің (*Cannabis ruderalis* Janisch) түріне жататды. Биіктігі шамамен 80 см болады. Шикізатты жинау уақыты қарасора толық тұқым тастаған соң тамыз айының ортасында жүргізілді. Сабағы кесіліп алынып, жапырақтарынан тазартылып, толық желдетілген көлеңке орында бойындағы суы толық кептіріліп, 1 см ұзындықта кесіліп, целлюлоза алуға дайындалды.

Ары қарай зерттеулерде екі түрлі шикізаттан алынған үлгілер шартты түрде күнбағыс тұқымы қауызы-SFH, қарасора – CbR деп белгіленді.

4.3 Делигнификациялаушы агентті дайындау әдісі

Делигнификациялаушы агент – РАА алу үшін сірке қышқылын (58,0% кем) $20 \pm 5^\circ\text{C}$ температурада сутегі асқын тотығымен (15,0%) 1,5:1 ($V_{\text{мл}}/V_{\text{мл}}$) қатынаста араластыру арқылы алынды. Катализатор ретінде концентрлі күкірт қышқылы қолданылды. Тепе-теңдік реакциясы:



Молярлық массалар, г/моль;

250г РАА алу үшін келесідей есептеулер жүргізіледі:

250г РАА алу үшін қажетті сірке қышқылының $m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ теориялық мөлшері:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \cdot 250 / 76 = 197,4 \text{ г}$$

Реагенттердің эквимольарлы мөлшерімен (1:1) 197,4 г сірке қышқылы қажет, ал қатынасы 1,5:1 болғанда сірке қышқылының мөлшері көбірек болады. Яғни:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 197,4 \cdot 1,5 = 296,1 \text{ г.}$$

Сірке қышқылының көлемі ($V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, мл) тығыздығы мен концентрациясын ескере отырып есептеледі:

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = m_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 100 / C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (1)$$

мұндағы $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – сірке қышқылының тығыздығы (1,06 г/см³).

Сутегі асқын тотығының қажетті мөлшерін есептеу үшін біз ұқсас қатынастарды қолданамыз:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \cdot 250 / 76 = 111,8 \text{ г}$$

Сутегі асқын тотығының көлемі ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$, мл) ерітіндінің тығыздығы мен концентрациясын ескере отырып есептелді:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = m_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100 / C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (2)$$

мұндағы $\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – сутегі асқын тотығының тығыздығы (1,136 г/см³).

Күкірт қышқылының массасы сутегі асқын тотығы мен сірке қышқылының массасының 2% құрайды:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (296,1 + 111,8) \cdot 0,02 = 8,16 \text{ г}$$

Күкірт қышқылының көлемі ($V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мл) ерітіндінің тығыздығы мен концентрациясын ескере отырып:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100 / C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (3)$$

мұндағы $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – күкірт қышқылының тығыздығы (1,811 г/см³);

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – күкірт қышқылының концентрациясы, тығыздығына (95,4%) байланысты анықтамалық бойынша анықталды.

Сірке қышқылының қажетті көлемін цилиндрмен өлшеп, көлемі 500 мл колбаға құйылды. Үстіне қажетті мөлшерде күкірт қышқылы қосылды. Алынған қоспаға сутегі асқын тотығының қажетті көлемін бюреткадан тамшылата отырып, қосылды. Дайын болған қоспаны араластырып, бөлме температурасында 24 сағатқа қалдырады. Дайын болған РАА-ын тоңазытқышта сақталды. Қолданар алдында РАА-ның концентрациясы анықталды.

4.4 Алынған делигнификациялаушы агенттің концентрациясын анықтау

Алынған қоспадағы пероксисірке қышқылы мен сутегі асқын тотығының концентрациясы анықталды. РАА-нан пипеткамен 1 мл алып, 100 мл өлшегіш колбаға құйып, дистилденген сумен белгіге дейін толтырылды. Алынған ерітіндіден пипеткамен титрлеуге арналған колбаға 10 мл аликвотты алып, оған 1 мл 2н күкірт қышқылы H_2SO_4 және 30 мл тазартылған су қосылды. Алынған қоспаны 0,1 н калий перманганатының KMnO_4 ерітіндісімен әлсіз қызғылт түске (V_1) дейін титрлейді. Осыдан кейін 1 шпатель құрғақ калий йодид және 5 мл 0,5% крахмал ерітіндісін қосып, 0,1н натрий тиосульфатымен $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ толық түссізденгенше титрлейді (V_2).

Сутегі асқын тотығының концентрациясы ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/л) төмендегі формула бойынша есептелді.

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = V_1 N_1 m\text{Э}_1 * 100 / V_{\text{пр}} * 10 * \rho \quad (4)$$

мұндағы V_1 – үлгі титрлеуге жұмсалған калий перманганатының көлемі, мл;

N_1 – калий перманганатының нормасы (0,1 Н);

$m\text{Э}_1$ – сутегі асқын тотығының миллиэквиваленті (0,017 мг/моль);

$V_{\text{пр}}$ – титрлеу үшін алынған үлгінің көлемі (1 мл);

ρ – H_2O_2 тығыздығы, г/см³.

РАА концентрациясы ($C_{\text{РАА}}$, г/л) келесі формула бойынша есептелді:

$$C_{\text{РАА}} = V_2 N_2 m\text{Э}_2 * 100 / V_{\text{пр}} * 10 * \rho \quad (5)$$

мұндағы V_2 – титрлеуге жұмсалған натрий тиосульфатының көлемі, мл;

N_2 – натрий тиосульфатының нормасы (0,1 Н);

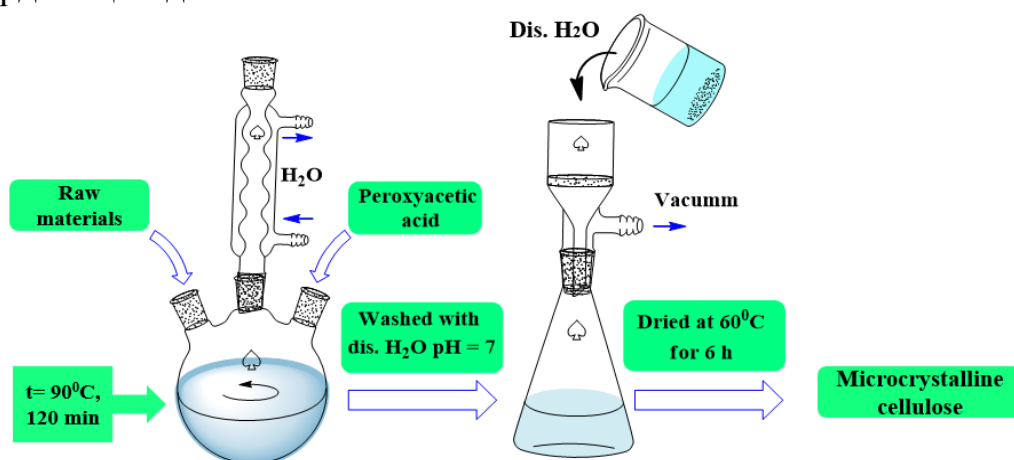
$m\text{Э}_2$ – персірке қышқылының миллиэквиваленті (0,038 мг/моль);

$V_{\text{пр}}$ – титрлеу үшін алынған үлгінің көлемі (1 мл);

ρ – РАА-ның тығыздығы, г/см³.

4.5 Бір жылдық өсімдік шикізаттарын органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында делигнификациялау

SFH мен CbR-дан МКЦ алу үшін, шикізат пен делигнификациялаушы агенттің тиімді гидромодулі анықталды. Ол үшін 10 г шикізатты пероксисірке қышқылымен (шикізат/РАА, г/мл) сәйкесінше: 1/8, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20, 1/22 қатынастары алынды. МКЦ алу – айналмалы суытқышы бар колбада шикізат пен РАА-ын 90⁰С температурада 120 минут бойы үздіксіз интенсивті араластыра отырып, қайнату арқылы жүргізілді (25-сурет). Алынған МКЦ-ны 25⁰С температураға дейін суытылып, сүзгі қағаз көмегімен сүзіліп, дистилденген сумен рН=7 болғанша жуылып, бейтарапталды. Бейтарапталған МКЦ 80⁰С температурада 6 сағат бойы массасы тұрақталғанша кептірілді. Кепкен материал ауадағы су буынан бөлек эксикаторда сақталды.



25– сурет - Органосольвенттік тотықтыру әдісімен МКЦ алу схемасы

4.6 Алынған өнімнің сапа көрсеткіштерін анықтау

4.6.1 Алынған МКЦ-ның шығымын анықтау

Алынған микрокристалды целлюлоза 25⁰С температураға дейін суытылып, сүзгі қағаз көмегімен сүзіліп, дистилденген сумен рН=7 болғанша жуылып, бейтарапталды. Бейтарапталған целлюлоза 80⁰С температурада 6 сағат бойы массасы тұрақталғанша кептірілді. Кепкен материалды аналитикалық таразыда 0,0001г дейінгі дәлдікпен өлшеніп, шығымы келесі формуламен есептелді:

$$\text{Шығымы} = (m_{\text{SFH}} - m_{\text{МКЦ}}) / m_{\text{SFH}} \times 100\% \quad (6)$$

мұндағы m_{SFH} —SFH-ның массасы, г; $m_{\text{МКЦ}}$ — алынған МКЦ-ның массасы, г.

4.6.2 Алынған целлюлозаның ылғалдылығын анықтау

Бұл - ең қарапайым, қайталанатын және жеткілікті дәлдіктегі әдіс. Кептіру пеште $103 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада жүзеге асырылады. Материалға ауаның еркін кіруін қамтамасыз ету үшін кептіру процесін кең, биік емес колбаларда орындаған дұрыс. Кептіру процесінде жеткілікті мөлшердегі ауа алмасуы қамтамасыз етілуі керек, олай болмаған жағдайда материалдағы шкаф ішіндегі су буының парциалды қысымының жоғарылауына байланысты материалда біраз ылғал қалуы мүмкін (0,5% дейін). Сондай-ақ, жаңа үлгілерді кептірілген үлгілері бар шкафаға салуға болмайды, өйткені бұл шкафтағы су буының мөлшерін бірден арттырады.

Таза бос бюкс пеште $103 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада тұрақты салмаққа дейін кептіріледі. Тұрақты салмақ болып, қатарынан екі өлшеу арасындағы салмақ айырмашылығы бюкстің (немесе үлгінің) бастапқы салмағының 0,1%-ынан аз болған кез саналады. Бюксті кальций хлориді бар эксикаторда салқындатады және өлшейді. Бюкске зерттелетін шикізаттың шамамен 1 г үлгісі салынады. Өлшендісі бар бюкс (103 ± 2) $^\circ\text{C}$ температурада 3-4 сағат бойы кептіріледі, содан кейін құтыны қақпақпен мықтап жауып (кептіру шкафынан шығарар алдында), эксикаторда суытып, өлшейді. Бюкстің қақпағын өлшегенге дейін ауа қысымын теңестіру үшін қысқа уақытқа аздап ашады. Кептіруді 1 сағат ішінде қайталайды және үлгіні салмағы тұрақталғанша кептіреді.

Үлгідегі ылғалдылықты есептеу төмендегі формула бойынша жүргізіледі:

$$X = (m_1 - m_2 / m_1 - m) * 100\% \quad (7)$$

Мұндағы m - бос бюкстің қақпағымен бірге массасы, г; m_1 – кептіргенге дейінгі бюкстің өлшендімен бірге массасы, г; m_2 – кептіргеннен кейінгі бюкстің өлшендімен бірге массасы, г.

4.6.3 α -целлюлоза мөлшерін анықтау

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

Сыйымдылығы 150 см^3 фарфор стақанға салынған салмағы шамамен 3 г құрғақ целлюлоза үлгісі алынады және температурасы (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ болатын 45 см^3 17,5% NaOH құйылды. Натрий гидроксиді ерітіндісін бөліп құямыз: алдымен 15 см^3 құйылады және ұшы жалпақ шыны таяқшамен целлюлоза 2-3 минут бойы ақырын араластырылады. Содан кейін ерітіндінің қалған бөлігін 30 см^3 қосылып, 1 минут бойы біркелкі және ақырын араластырылды. Қоспасы бар стақанды сағат шынысымен жауып, температурасы (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ термостатқа 45 минутқа салынады (целлюлозаны сілтімен өңдеудің басынан бастап есептегенде).

Уақыт аяқталғаннан кейін массаға 45 см^3 дистильденген су $20 \pm 2^\circ\text{C}$ қосылады, ақырындап 1,5 минут араластырылады және массаны шыны

сүзгіге немесе Бюхнер воронкасына тұрақты салмаққа дейін кептірілген қағаз сүзгісіне ауыстырады. Целлюлоза массасы біркелкі үлестіріледі және фильтрат Бунзен колбасына сорылады. Сүзгідегі қалдық әлсіз вакуум кезінде (20 ± 2) °C температурадағы 9,5% натрий гидроксиді ерітіндісінің 25 см^3 мөлшерімен үш қайтара жуылады. Сілтімен жуудың жалпы ұзақтығы 2-3 минут болуы керек.

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

$$X_{\alpha} = (m_1 - m/g) * 100\% \quad (8)$$

Мұндағы m - бос бюкстің қақпағымен бірге массасы, г; m_1 – кептірілген α -целлюлозасы бар бюкстің массасы, г; g — абсолютті құрғақ целлюлоза өлшендісінің массасы, г. Екі параллельді анықтау арасындағы сәйкессіздік 0,3% аспауы керек.

4.6.4 Қалдық лигнинді анықтау

0,0002 г артық емес қателікпен өлшенген, салмағы шамамен 1 г целлюлоза үлгісі көлемі 500 мл-к стақанға салынады және концентрациясы 75% күкірт қышқылының 6 бөлігінен және концентрациясы 85% фосфор қышқылының 1 бөлігінен тұратын 15 мл қышқыл қоспасымен суланады. Үлгі бар стақан температурасы $(35 \pm 0,5)$ °C су термостатына салынады және стақанның ішіндегісін қоспаны мезгіл-мезгіл араластыра отырып, 45 минут бойы араластырылады. Көрсетілген уақыт аяқталғаннан кейін стақанға 400 мл дистилденген су құйылады, стақанның ішіндегісін қайнағанша қыздырып, 15 минут қайнатады. Стақан салқындату және бөлінген лигнинді тұндыру үшін 10 минутқа қалдырылады.

Лигнин тұнбасы бар ерітіндіні тұрақты салмаққа дейін кептірілген екі қағаз сүзгіден өткізіп, қышқылдың барлық іздері жойылғанша, индикатор ретінде қызғылт-сары метилді қолдана отырып, 0,5 г/л натрий хлоридінің ерітіндісімен жуады. Лигнин қалдығы бар сүзгілер пеште (103 ± 2) °C температурада тұрақты салмаққа дейін кептіріледі. Лигниннің абсолютті құрғақ үлгіге қатысты пайызбен есептелгендегі массалық үлесі (X) формула бойынша есептелінеді:

$$X = (\Phi_{\text{л}} - \Phi/g) * 100\% \quad (9)$$

Мұндаағы $\Phi_{\text{л}}$ - лигнин бар фильтр массасы, г; Φ –тұрақты массаға дейін кептірілген сүзгілер массасы, г; g – абсолютті құрғақ целлюлоза өлшендісі, г. Сынақ нәтижесі екі параллельді анықтау нәтижелерінің орташа арифметикалық 0,1%-ға дейін дөңгелектенген мәні алынды.

4.6.5 Гемицеллюлоза мөлшерін анықтау

0,0002 г дәлдікпен өлшенген 5 г ауалы - құрғақ целлюлоза тығыз тығыны бар 250 мл-лік колбаға салынады. Тамшуырман 100 мл 5% натрий гидроксиді ерітіндісі (20 ± 2) °C қосылады және колбадағы құрамды жақсылап араластырады. Содан кейін колбаны 2 сағатқа (20 ± 2) °C температурадағы су моншасына қояды және мезгіл-мезгіл колбаның ішіндегісін жақсылап шайқайды. Уақыт аяқталғаннан кейін қоспаны сүзгідегі қалдық үстінен фильтратты екі рет өткізе отырып, кеуекті пластиналы шыны сүзгіден өткізеді.

Алынған фильтраттан пипеткамен 25 мл алып, көлемі 250 мл өлшеуіш колбаға құяды, оған 10 мл 1,5 н калий бихроматының ерітіндісі құйылады. Содан кейін мұқият 35 мл концентрлі күкірт қышқылын қосады. 5 минуттан кейін (осы уақыт ішінде колба жиі шайқалады) колбадағы құрамды суытады (күкірт қышқылының сумен әрекеттесу реакциясы экзотермиялық) және дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Тамшуырман 50 мл ерітіндіні 250 мл колбаға алып, 10 мл 20% калий йодид ерітіндісін қосып, қараңғы жерде 5 минутқа қояды. Содан кейін колбадағы құрамды 0,1 н натрий тиосульфаты ерітіндісімен крахмал қатысында титрлейді. Титрлеудің соңы сұйықтық түсінің көк түстен көгілдір жасылға ауысуымен анықталады.

Сонымен қатар, 25 мл 5% күйдіргіш натр ерітіндісімен нөлдік анықтау жүргізіледі. Гемицеллюлозалардың мөлшері келесі формула бойынша анықталады (%):

$$S = (b - a) 0,000675 * 100 * 250 * 1000 / 25 * 50g \quad (10)$$

Мұндағы: a – сілтілі фильтратты титрлеу кезіндегі жұмсалған натрий тиосульфатының мөлшері, мл; b - нөлдік үлгіні титрлеу кезіндегі жұмсалған натрий тиосульфатының мөлшері; g - абсолютті құрғақ целлюлозаның өлшендісі, г; 0,000675 - 1 мл-ге 0,1 н $K_2Cr_2O_7$ ерітіндісіне сәйкес келетін целлюлозаның граммен алғандағы мөлшері. Екі параллельді анықтау жүргізіледі және 0,2% дәлдікпен көрсетілген орташа арифметикалық нәтиже алынады.

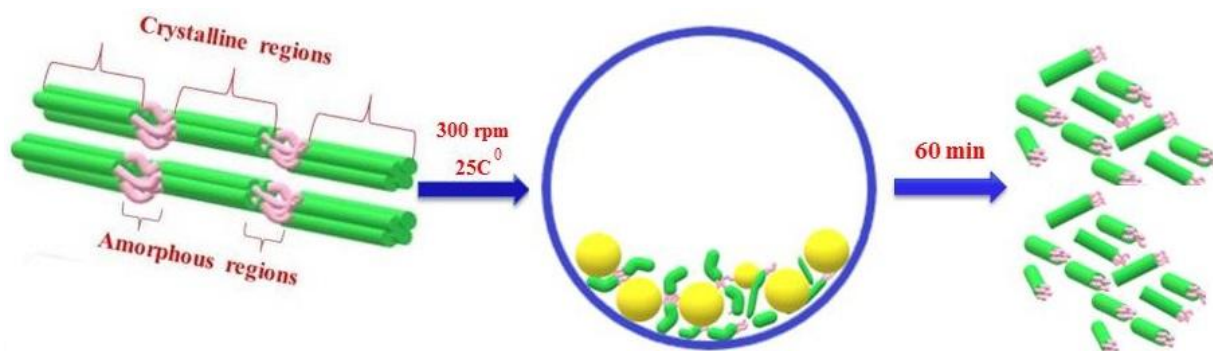
4.7 Механикалық өңдеу әдісімен НЦ алу

Механикалық өңдеу әдісімен НЦ алу бөлме температурасында CbR - даналынған МКЦ-дан 2 г өлшеп алынып, шар стакан сыйымдылығы 50 мл-лік, диаметрі 10 мм болатын, FRITSCH Pulverisette-6 (Germany) планетарлы шар диірменде 25 ± 2 °C температурада 6-кестеде көрсетілген режимге сәйкес механикалық өңдеу жүргізілді (26-сурет) [206]. Қолданылған режим жағдайына, яғни диірмен шарының айналу жылдамдығына (300 –400 rpm)

және активтеу уақытына (0,5-2 сағат) сәйкес үлгілер ары қарай BM300/0.5; BM300/1; BM300/2; BM350/0.5; BM350/1; BM350/2 және BM400/0.5; BM400/1; BM400/2 ретінде белгіленеді(8-кесте). Бұндағы BM – шар диірменінде өңдеуді білдіреді (Ball Milling).

8-кесте – CbR-дан органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында алынған МКЦ-ны шар диірменде механикалық өңдеу режимі

Проба	Жылдамдық, rpm	t, h
BM300/0.5	300	0.5
BM300/1		1
BM300/2		2
BM350/0.5	350	0.5
BM350/1		1
BM350/2		2
BM400/0.5	400	0.5
BM400/1		1
BM/400/2		2



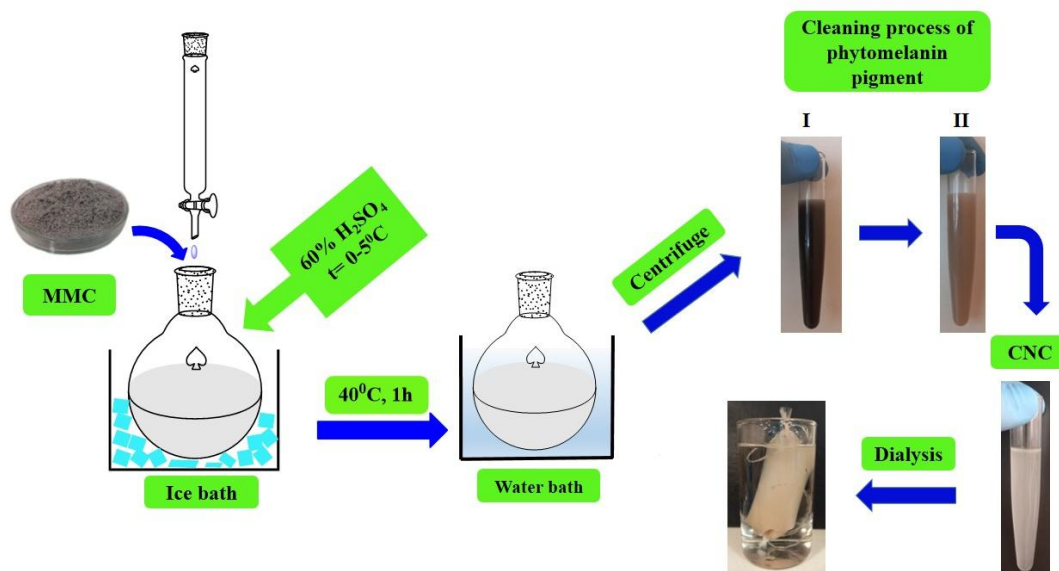
26 - сурет - Шар диірменде механикалық активтеу арқылы наноцеллюлоза алу процесі

4.8 Күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен целлюлоза нанокристалдарын алу

Целлюлозананокристалын алу үшін МКЦ:H₂SO₄ г/мл тиімді гидролиздеу қатынасы анықталды. Ол үшін бастапқы МКЦ 1г өлшеп, 60% H₂SO₄-мен МКЦ:H₂SO₄ қатынасын 1:8, 1:10, 1:12 г/мл алынып, 0-5°C температурада H₂SO₄араластыру арқылы біртіндеп қосады. Целлюлоза мен қышқыл толық араласып, гель тәрізді болғанда, 25 мл ионсызданған су қосып, 40°C температурада су моншасында 1 сағат интенсивті түрде араластыра отырып, қыздырады. Алынған суспензиядан НЦ-ныбөліп алу екі сатыдан тұрады. Бірінші, НЦ фитомеланин пигментінен тазартылады. Ол үшін суспензия айналу жылдамдығы1500rpm/min жағдайында 5 мин

центрифугаланады (Centrifuge 5427Reppendorf). Нәтижесінде фитомеланин қара түсті ірі бөлшек түрінде тұнбаға түседі. Тазарту процессі пигменттің ірі бөлшектері толық бөлінгенше 2 мәрте қайталанады.

НЦ-ын бөліп алудың екінші сатысы 15 минут бойы центрифугада 8000 rpm/мин айналдырып, алынған НЦ рН ортасы 6-7 болғанша ионсыздандырылған суда бір апта диализдеудентұрады [207](27-сурет).



27-сурет - SFH-нан алынған МКЦ-дан ЦНК-ын күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен алудың схемасы

НЦ-ның шығымы келесі формуламен есептелді:

$$\text{Шығым (\%)} = (m_{\text{МКЦ}} - m_{\text{НЦ}}) / m_{\text{МКЦ}} \times 100\% \quad (11)$$

мұндағы $m_{\text{МКЦ}}$ – гидролизге алынған МКЦ-ның массасы, $m_{\text{НЦ}}$ – гидролизден кейін алынған НЦ-ның массасы.

4.9 Целлюлоза нанокристалдары негізіндегі материалдар синтезі

НЦ негізіндегі пленканы дайындау үшін 10 мл 15%-дық наноцеллюлозаның сулы ерітіндісіне 96% 10 мл этанол қосылды. Қоспа 15 минут магнитті араластырғышта араластырылды. Толық араласқан қоспа беті тегіс диск тәрізді пластикке құйылып, бөлме температурасында 48 сағат кептіріледі. Нәтижесінде қалыңдығы 18 мкм болатын түссіз пленка түзіледі (сілтеме өзіміздің статьяға). Үлгілер ауадағы су буы мен көміртегі диоксидін сіңіріп алмасу үшін кальций хлориді толтырылған эксикаторда сақталады.

4.10 Қолданылған физико-химиялық зерттеу әдістерінің сипаттамасы

4.10.1 Инфрақызыл (ИК) спектроскопия әдісі

Барлық алынған үлгілердің химиялық құрылысы ИҚ спектрометрінде FTIR FT-801 (Simex, Ресей) $450\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ толқын санында 1 см^{-1} дәлдікпен ішкі және айнымалы-диффузиялық шағылысу әдісімен үлгіні приставканың бетіне орналастыру арқылы $25\pm 2^\circ\text{C}$ 100 скан санымен зерттелді.

4.10.2 X-ray дифрактометриялік талдау әдісі

Барлық алынған үлгілердің кристалдық құрылымдары X'PertPRO дифрактометрінде (Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланд) $0,02^\circ$ сканерлеу қадамымен (шаг) монохроматизацияланған мыс ($\text{CuK}\alpha$, K-Alpha1 [$\text{\AA}$] 0.1542) сәулеленуі арқылы рентгендік дифракция арқылы зерттелді. Зерттеу барысында өлшеу бұрышы $10\text{--}45^\circ$, рентгендік түтік кернеуі 45 кВ, ток қарқындылығы 30 мА, әр қадамдағы өлшеу уақыты 0,5 с және әмбебап алюминий үлгі ұстағыш (PW1172/01) пайдаланылды. Рентгеннәтижесін талдау үшін ICDD PDF-4/AXIOM XRD үлгілерінің дерекқоры пайдаланылды. Сондай-ақ, POWDER CELL 2.5 бағдарламалық пакеті ұяшық параметрлерін және когерентті шашырау аймағын (КША) нақтылау үшін пайдаланылды. 4 формула және POWDER CELL 2.5 бағдарламалық пакеті бойынша КША 3 рет есептелді.

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

$$\text{CI (\%)} = (A_{\text{cryst}}/A_{\text{crys}} + A_{\text{amorph}}) * 100\% \quad (12)$$

Мұндағы A_{cryst} – кристалдық целлюлоза үшін есептелген үлгі сигналының ауданы; A_{amorph} - аморфты целлюлоза үшін есептелген үлгі сигналының ауданы.

КША мәні Scherrer формуласымен анықталды:

$$\text{CSL} = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (13)$$

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

4.10.3 Ультракүлгін (УК) спектроскопия әдісі

Алынған НЦ сулы ертіндісінің оптикалық жұтылу спектрі спектрофотометрде (PE-5400UV, Ресей) сканерлеу жылдамдығы 240 нм/мин, 190-1000 нм толқын ұзындығы аралығында әр 1 нм сайын түсірілді. Зерттеуге қалыңдығы 10 мм болатын кварц кювета қолданылды. НЦ пленканың мөлдірлігі 600 нм оптикалық жұтылуы келесі формуламен есептелді:

$$\text{Оптикалық жұтылу} = \text{Abs}_{600}/d \quad (14)$$

мұндағы Abs_{600} – 600 нм НЦ пленкасының оптикалық тығыздығы, d – НЦ пленкасының қалыңдығы (мкм).

4.10.4 МКЦ мен НЦ-ның бөлшек өлшемдері және Zeta потенциалдары

МКЦ мен НЦ-ның орташа бөлшек өлшемдері Zetasizer NanoZS 90 (Малверн, Ұлыбритания) қондырғысында лазерлік жарықты динамикалық шашырату әдісімен анықталды. Сондай-ақ, НЦ бөлшектерінің өлшенген электрофоретикалық қозғалысы зета потенциалына айналдырылды. Талдау жүргізудің алдында НЦ-ның сулы суспензиясын 30 кГц жиілікте 10 минут бойы U-sonic UZTA-0.15/22-0 (Алена, Ресей) ультрадыбыстық генератормен өңделді.

4.10.5 Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі

Барлық целлюлоза үлгілерінің морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопта зерттелді. МКЦ мен НЦ film-нің беттік морфологиясы СЭМ-да Quanta 200i 3D (FEI TM Нидерланды) жоғары вакуумда 15 кВ secondary electron детектордың көмегімен жүргізілді. МКЦ мен НЦ ұнтақтарына концентрациясы 10^{-3} моль/л болатын күмістің нанобөлшектерінің ерітіндісі 2 сағат араластыру арқылы сорбцияланды. Дайын болған үлгілер сүзгі қағазда сүзіліп, 50⁰С температурада кептіргіш шкафта 1 сағат кептірілді. Ал НЦ film-нің бетіне электрондардың өтуін жақсарту мақсатында алтын қапталды. Үлгілер өткізгіш көміртекті таспамен алюминий кюветаға орнатылды.

4.10.6 Термогравиметриялық (ТГА) анализ әдісі

Алынған МКЦ, НЦ және НЦ пленканың термиялық тұрақтылық сипаттамалары дифференциалды термогравиметриялық анализаторында LabSysevo (Setaram, France) аргон атмосферасында зерттелді. Температура аралығы 30±5 -700±5°С. Қыздыру жылдамдығы 10±1°С/мин. Үлгілердің массасы 20±2 мг алынды.

5 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Бұл бөлімде CbR мен SFH-нан органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында МКЦ алудың шикізат:РАА 1/8, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20, 1/22, 1/24 г/мл қатынасында алынған МКЦ-ның шығымы мен сапа көрсеткіштері туралы мәліметтер мен қолданыста болған РАА-ның тиімді гидромодульдегі (CbR үшін 1/14, г/мл, SFH 1/20, г/мл) қолданылу циклі анықталды. Сонымен қатар, анықталған шикізат:РАА г/мл тиімді гидромодульде «стандартты» және «жұмсақ» жағдайлардыңсалыстырмалы зерттеу нәтижелері жән ЦНК алу үшін МКЦ-ны механикалық активтеуден кейінгі алынған нәтижелері берілген.сондай-ақ, ЦНК алудың күкірт қышқылдық гидролиздеудің тиімді МКЦ:H₂SO₄ г/мл қатынасы анықталып, анықталған тиімді гидромодульдегі (1/8 г/мл) алынған ЦНК бөлшек өлшемдері мен зарядының мәндері көрсетілген. Алынған барлық целлюлозалық материалдардың физико-химиялық сипаттамалары бойынша зерттеу нәтижелері берілген.

5.1 Микрокристалды целлюлозаның сапа көрсеткіштері мен физико-химиялық қасиеттері

5.1.1 Микрокристалды целлюлозаның сапа көрсеткіштері

28-29-суреттерде бастапқы шикізат пен алынған өнім көрсетілген. 28a-суретте бастапқы шикізат SFH ішкі беті ақшыл, сырты фитомеланин пигментімен қара түске боялған, ұзындығы 8-12, ені 4-6мм болып келеді. Делигнификация үрдісінен кейінгі МКЦ-ның түсі қалдық пигменттің әсерінен сұр, мақта тәрізді екендігі байқалады (28b-сурет).29a -суретте көрсетілгендей ұсақталғанбастапқы қарасора сабағының ұзындығы шамамен 1 см, ал, делигнификациядан кейінгі қарасорадан алынған МКЦ - ақ түсі, таза мақта тәрізді болыпкеледі (29b-сурет).



а



б

28-сурет – а - бастапқы SFH;б-SFH-тен алынғанМКЦ



беретінін көруге болады. SFH-нанМКЦ алу барысында аталмыш әдіс бойынша делигнификация процесінің қарқынды жүретіндігі анықталды.

10-кесте –CbR-ден органосольвенттік әдістің «жұмсақ» жағдайында әр түрлі гидромодуль бойынша алынған МКЦ-ның сапа көрсеткіштері

Қарасора: РАА, г/мл	МКЦ-ның сапа көрсеткіштері					
	Шығымы, %	Ылғалдыл ығы, %	α- целлюлоз а, %	Қалдық лигнин, %	Гемицел люлоза, %	Күлділік (SiO ₂), %
1:8	38.9±2	2.77±0.5	68±3	13.5±0.5	21.2±2	2.4±0.5
1:10	42.2±2	2.68±0.5	74.9±3	13.2±0.5	18.1±2	2.4±0.5
1:12	46.6±2	2.78±0.5	85.4±3	11.4±0.5	15.8±2	2.3±0.5
1:14	50.6±2	2,78±0.5	91.2±3	7.3±0.5	13.87±2	2.1±0.5
1:16	50.6±2	2.79±0.5	90±3	7.8±0.5	13.91±2	2.2±0.5
1:18	49.8±2	2.73±0.5	89.8±3	7.6±0.5	14.01±2	2.3±0.5
1:20	50.6±2	2.71±0.5	90.2±3	7.5±0.5	13.91±2	2.2±0.5
1:22	48±2	2.7±0.5	87.8±3	8.3±0.5	14.5±2	2.3±0.5
1:24	47,7±2	2,72±0.5	87,7±3	8,2±0.5	14,5±2	2,3±0.5

Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында CbR-нан целлюлоза алудағы оптималды гидромодуль мөлшері, атап айтқанда шикізат:еріткіш қатынастары 1:14 екендігі және бұл жағдайда целлюлозаның шығымы 50,6%, ылғалдылығы 2,78%, α-целлюлоза мөлшері 91,2%, қалдық лигнинның мөлшері 7,3%, гемицеллюлоза 13,87% екендігі анықталды (10-кесте). Кестеден гидромодульдің 1:20 және 1:14 г/мл жағдайында алынған МКЦ-ның сапа көрсеткіштері сан жағынан жақын екендігі анықталды. Дегенмен, 1:20 қатынаста қолданылатын еріткіш мөлшері 1:14 г/мл қатынаспен салыстырғанда көп және целлюлозаның мөндері аздап кіші болуы себепті 1:14 г/мл қатынас тиімді деп белгіленді.

5.1.2 Тиімді гидромодуль жағдайында делигнификациялаушы агент – пероксисірке қышқылының қолдану циклін анықтау

«Жұмсақ» жағдайға дейін жетілдірілген органосольвенттік әдістің артықшылығын анықтау мақсатында, аталмыш әдістің стандартты жағдайымен, яғни концентрлі мұзды сірке қышқылы (90%) мен 40%-дық сутек асқын тотығынан тұратын пероксисірке қышқылының қолдану арқылы тиімді гидромодульде SFH пен CbR-ден МКЦ алынып, олардың сапа көрсеткіштері анықталды (11және 12-кестелер).

11-кесте–Органосольвенттік әдістің стандартты және «жұмсақ» жағдайында SFH-тен алынған МКЦ-ның салыстырмалы сапа көрсеткіштері

SFH:РАА, г/мл	МКЦ-ның сапа көрсеткіштері					
	Шығым ы, %	Ылғалдылығы, %	α- Целлюлоза, %	Қалдық лигнин, %	Гемицел- люлоза, %	Күлділік (SiO ₂), %
1:20	47,8±2	2,7±0,5	72±3	2,1±0,5	13,02±2	2,2±0,5

«жұмсақ» жағдай						
1:20 стандартты жағдай	48,3±2	2,6±0,5	72,2±3	2±0,5	12,6±2	1,9±0,5

12-кесте – Органосольвенттік әдістің стандартты және «жұмсақ» жағдайында СbR-ден алынған МКЦ-ның салыстырмалы сапа көрсеткіштері

СbR:РАА, г/мл	МКЦ-ның сапа көрсеткіштері, %					
	Шығымы	Ылғалдылығы	α-Целлюлоза	Қалдық лигнин	Гемицеллюлоза	Күлділік (SiO ₂)
1:14 «жұмсақ» жағдай	50.6±2	2,78±0.5	91.2±3	7.3±0.5	13.87±2	2.1±0.5
1:14 стандартты жағдай	52,3±2	2,75±0.5	91.6±3	6.8±0.5	12.91±2	2,0±0.5

Алынған нәтижелер көрсеткендей, SFH-тан стандартты жағдайда алынған МКЦ-ның шығымы «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-ның шығымынан 0,5%, α-целлюлоза 0,2%-ға ғана артық болса, ылғалдылығы 0,1%, қалдық лигнин 0,1%, гемицеллюлоза 0,42%, күлділігі (SiO₂) 0,3%-ғана аз болғатындығы анықталды. Ал стандартты жағдайда алынған МКЦ-ның сапа көрсеткіштері «жұмсақ» жағдаймен салыстырғанда алынған МКЦ-ның шығымынан 1,7%, α-целлюлоза 0,4%-ға ғана жоғары болса, ылғалдылығы 0,03%, қалдық лигнин 0,5%, гемицеллюлоза 0,96%, күлділігі (SiO₂) 0,1%-ға ғана кем екендігін көреміз.

Бұдан МКЦ алудағы органосольвенттік тотықтырудың стандартты және «жұмсақ» жағдайындағы өнімнің сапа көрсеткішін салыстыра отырып, сірке қышқылы мен сутегі асқын тотығының концентрациясын екі есеге жуық төмендету арқылы әзірленген «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ сапасы, бастапқы стандартты жағдайда алынған өнімнен еш кем түспейтінін байқауға болады. Зерттеу нәтижелері органосольвенттік тотықтырудың «жұмсақ» жағдайында да шығымы жоғары, сапалы МКЦ-ны алуға болатындығын дәлелдеді.

Экологиялық және экономикалық тиімділікті ескере отырып, 1 мәрте қолданылған делигнификациялаушы агенттің ары қарайғы жарамдылық циклі зерттелді (13-14-кестелер).

13-кесте–Тиімді гидромодуль жағдайында SFH-тен МКЦ алудағы РАА-ны қайта қолдану арқылы алынған өнімнің сапа көрсеткіштері

«Жұмсақ» жағдайдағы РАА-ның қолданылу циклы						
Цикл саны	Шығымы, %	Ылғалдылығы, %	α-Целлюлоза, %	Қалдық лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Күлділік (SiO ₂), %
Біріншілік	47.8±2	2.7±0,5	72±3	2.1±0.5	13.02±2	2.2±0.5
Екіншілік	44,2±2	2,6±0,5	65,3±3	4,2±0,5	16,1±2	2,01±0,5

Үшіншілік	29,1±2	2,5±0,5	51,2±3	11,6±0,5	23,4±2	2,3±0,5
Төртіншілік	8,3±2	2,7±0,5	34,5±3	17,5±0,5	32,3±2	2,33±0,5
Стандартты жағдайдағы РАА-ның қолданылу циклы						
Біріншілік	48,3±2	2,6±0,5	72,2±3	2±0,5	12,6±2	1,9±0,5
Екіншілік	45±2	2,4±0,5	67,3±3	3,8±0,5	14,1±2	2,0±0,5
Үшіншілік	31±2	2,5±0,5	53,2±3	11,3±0,5	21,4±2	2,1±0,5
Төртіншілік	9,6±2	2,4±0,5	35,5±3	17,2±0,5	31,3±2	2,0±0,5

14-кесте– Тиімді гидромодуль жағдайында СbR-ден МКЦ алудағы РАА-ны қайта қолдану арқылы алынған өнімнің сапа көрсеткіштері

«Жұмсақ» жағдайдағы РАА-ның қолданылу циклы						
Цикл саны	Шығымы, %	Ылғалдылығы, %	α-Целлюлоза, %	Қалдық лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Күлділік (SiO ₂), %
Біріншілік	50,6±2	2,78±0,5	91,2±3	7,3±0,5	13,87±2	2,1±0,5
Екіншілік	46,3±2	2,72±0,5	86,0±3	9,5±0,5	16,7±2	2,3±0,5
Үшіншілік	36,3±2	2,6±0,5	73±3	13,2±0,5	22,2±2	2,1±0,5
Төртіншілік	13,8±2	2,2±0,5	55,3±3	26,2±0,5	32,1±2	2,0±0,5
Стандартты жағдайдағы РАА-ның қолданылу циклы						
Біріншілік	52,3±2	2,75±0,5	91,6±3	6,8±0,5	12,91±2	2,0±0,5
Екіншілік	48,1±2	2,12±0,5	88,5±3	8,55±0,5	14,4±2	1,9±0,5
Үшіншілік	37,4±2	2,8±0,5	75,1±3	12,2±0,5	21,1±2	2,1±0,5
Төртіншілік	14,8±2	2,5±0,5	57,3±3	25,2±0,5	33,05±2	2,4±0,5

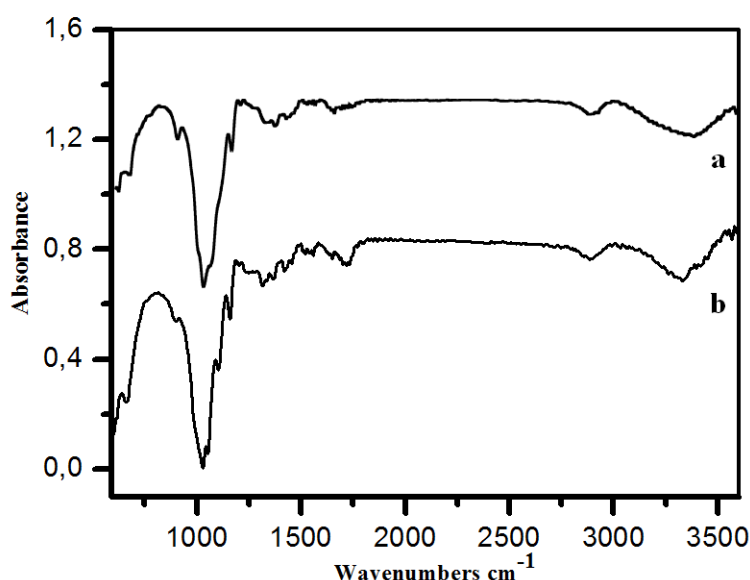
Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» және стандартты жағдайларында РАА-ны қайта қолдану циклы артқан сайын, алынған МКЦ-ның сапа көрсеткіштері төмендей беретіндігі анықталды. SFH-нан «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-ның шығымы 47,8%-дан 8,3%-ға төмендесе, стандартты жағдайда 48,3%-дан 9,6%-ға дейін азайған. Ал СbR-ден «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-ның шығымы 50,6%-дан 13,8%-ға дейін азайып, стандартты жағдайда 52,3%-дан 14,8%-ға дейін төмендеді. Сәйкесінше МКЦ-ның басқа да сапа көрсеткіштері өзгерді. Бұл РАА-ын қолдану циклы артқан сайын лигнин мен гемицеллюлозаны тотықтара гидролиздеу барысында пероксидіріткі қышқылының концентрациясының азаюымен байланысты екендігімен түсіндіріледі. Екі шикізаттан тиімді гидромодуль жағдайында алынған МКЦ-ның сапа көрсеткіші бойынша РАА-ны екіншілік циклде қолдану арқылы шығымы салыстырмалы түрде жоғары өнім алуға болатындығы анықталды.

5.1.3 Алынған микрокристалды целлюлозаның физико-химиялық қасиеттері

5.1.3.1 ИҚ-спектроскопия әдісі

SFH мен СbR-дентиімді гидромодульде(1:20 г/мл және 1:14 г/мл) органосольвенттік әдістің «жұмсақ» жағдайында алынған МКЦ-ның химиялық құрлымының салыстырмалы ИҚ-спектрлері 30-суретте көрсетілген. ИҚ-спектроскопия бойынша барлық спектрлерде жұтылу

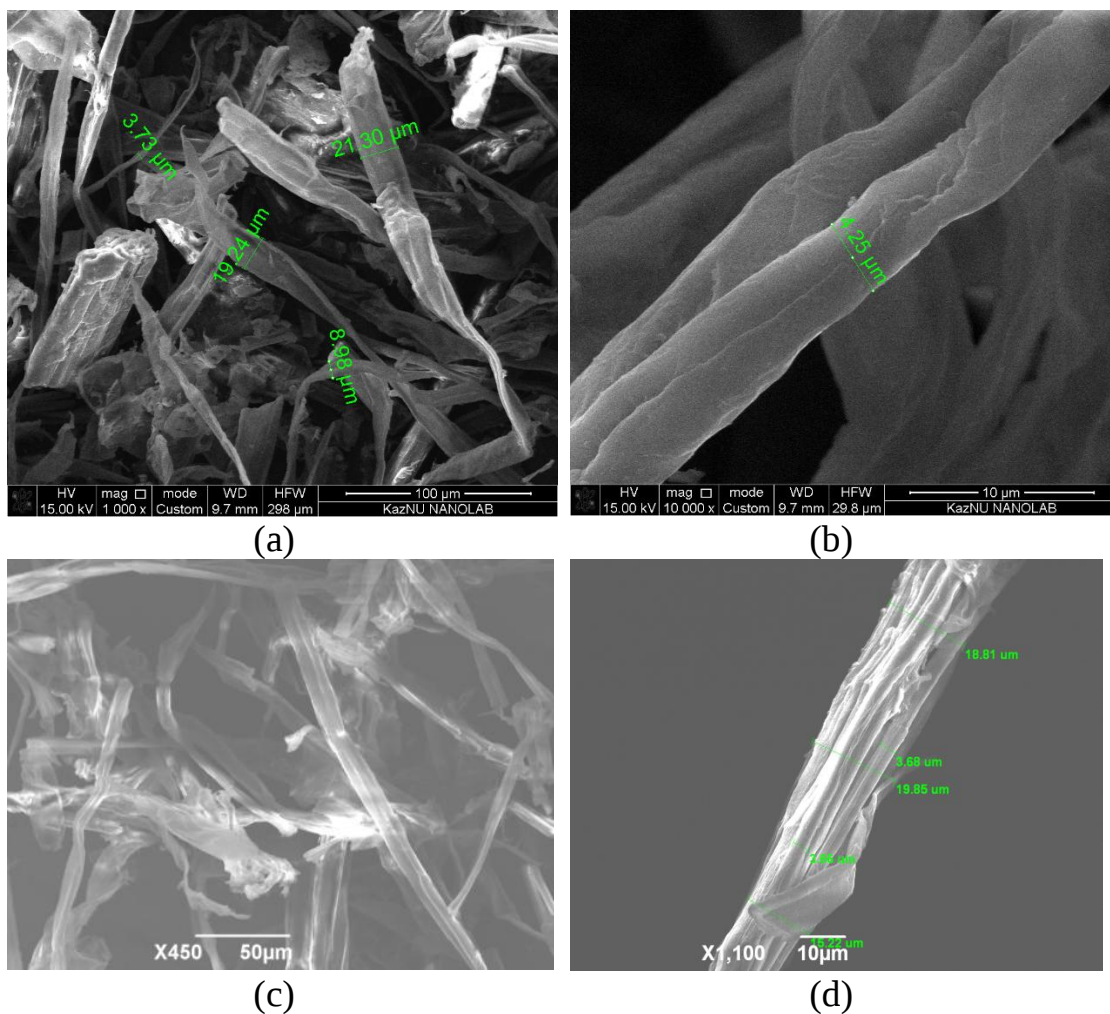
облысы $655,9\text{ см}^{-1}$ C–ОН байланыстың жазықтықтан тыс тербелісін [210, 211], 891 см^{-1} және $1153,6\text{ см}^{-1}$ β -(1,4)-гликозидті C–O–C байланысты (аморфты бөлік) [212, 213], $1014,7\text{ см}^{-1}$ мен $1153,6\text{ см}^{-1}$ интенсивтілігі жоғары сигналдар – ароматты сақинадағы C–O мен C–C байланыстарды, $1053,3\text{ см}^{-1}$ пираноза сақинасындағы C–O–C байланыстың созылмалы тербелісін, $1253,9\text{ см}^{-1}$, $1307,9\text{ см}^{-1}$ және $1365,8\text{ см}^{-1}$ C–H, $1412,1\text{ см}^{-1}$ C–H₂ группасын [212, 214], $1635,9\text{ см}^{-1}$ целлюлозаның ауадан сорбциялаған су молекуласындағы O–H байланысын [212], $2889,8\text{ см}^{-1}$ және $3337,8\text{ см}^{-1}$ толқын ұзындығында СН пен ОН топтарының сигналдарын [213, 215, 216] сипаттайды. МКЦ спектрінде $1516,2\text{ см}^{-1}$ лигниннің ароматты сақинасындағы C=C байланысты [216], $1724,6\text{ см}^{-1}$ гемицеллюлоза молекуласындағы ацетильдік және күрделі эфирлік C=O тобының созылмалы тербелісін көрсетеді [217]. Бұл 9 және 10–кестелердегі берілген гемицеллюлозаның сандық мәндерінің нақты екендігін дәлелдей түседі.



30-сурет- SFH (a) мен CbR (b) алынған МКЦ-ның ИҚ спектрі

5.1.3.2 Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі

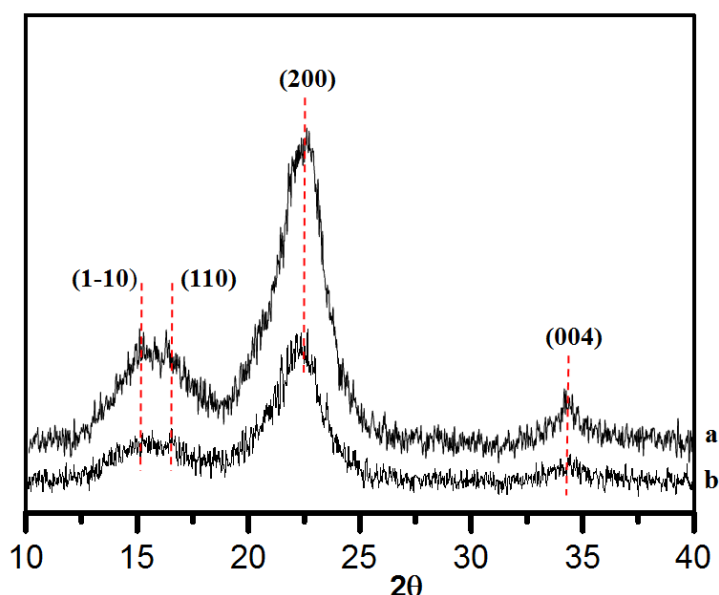
SFH мен CbR-нан алынған МКЦ-нің беттік морфологиясы 31-суретте көрсетілген. МКЦ талшықтарының ұзындығы орта есеппен 200-300 мкм, ені 3,73-21,30 мкм, беті таза және салыстырмалы түрде тегіс екендігін көреміз. Бұл, органосольвенттік тотықтыру барысында SFH мен CbR-нан алынған целлюлоза микроталшықтары жекеленген күйде бөлініп, гемицеллюлоза мен лигниннен таза екендігін көрсетіп тұр.



31-сурет –SFH (a, b) мен CbR-нан (c, d) алынған МКЦ-ның беттік морфологиясының СЭМ микрофотографиялары

5.1.3.3 X-ray дифрактометриялік талдау әдісі

Жалпы, целлюлозаның кристалдылығы оның термиялық және механикалық қасиеттерін анықтайтын өте маңызды көрсеткіші болып табылады. 32-суретте тиімді гидромодульде SFH (1:20 г/мл) пен CbR-нан (1:14 г/мл) алынған МКЦ-ның рентгендік дифрактограммалары салыстырмалы түрде көрсетілген. Целлюлозаның кристалдылығы [218, 219] зерттеулерге сүйене отырып, анықталды. Барлық рентгендік дифрактограммада төрт дифракциялық пиктер тіркелді. Олар $2\theta=15,6^{\circ}$ (1-10), $16,5^{\circ}$ (110), $22,3^{\circ}$ (200), $34,5^{\circ}$ (004) тең болып, молекуласының кристалдық құрылысы екі тізбекті моноклиник, целлюлоза I β -ге тән [218] дифракциялық пиктерді көрсетті. Бұл органосольвенттік тотықтырудың «жұмсақ» жағдайында алынған МКЦ-ның кристалдық құрылысы өзгеріске ұшырамайтындығын дәлелдейді.



32-сурет – SFH (a) мен CbR-нан (b) алынған МКЦ-ның рентгендік дифрактограммасы

5.1.3.4 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге сәйкес, 5.1 бөлім бойынша келесі қорытынды алынды:

1. Делигнификациялаушы агент – РАА-ны алуға қолданылатын мұзды сірке қышқылы мен сутек асқын тотығының концентрацияларын 2 есеге жуық мәнге төмендету арқылы концентрациясы 12% тең РАА көмегімен салыстырмалы түрде CbR және SFH-дан МКЦ алу үшін органосольвенттік тотықтырудың «жұмсақ» жағдайы әзірленді;

2. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында SFH-тен МКЦ алудағы SFH:РАА-тің тиімді қатынасы, яғни эффективті гидромодулі 1:20 г/мл екендігі анықталып, бұл жағдайда алынған целлюлоза шығымы 47,8% жоғарғы деңгейде болатындығы зерттелді;

3. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында CbR-нан МКЦ алудағы оптималды гидромодуль, яғни CbR:РАА қатынасы 1:14 г/мл екендігі тұжырымдалып, бұл жағдайдағы МКЦ шығымы 50,6% тең болатындығы анықталды;

4. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайымен салыстырғанда, стандартты жағдайда SFH пен CbR-дан алынған МКЦ шығымының айырмасы сәйкесінше 0,5 және 1,7%-ға ғана жоғары екендігі, яғни 48,3% және 52,3% екендігі дәлелденді;

5. SFH мен CbR-ден тиімді гидромодуль жағдайында алынған (сәйкесінше 1:20 және 1:14 г/мл) МКЦ-ның химиялық құрлылымы ИҚ-спектроскопия, кристалдық құрылысы рентгендік дифрактометрия, беттік морфологиясы СЭМ микроскопта зерттелді.

6. «Жұмсақ» жағдайда қолданылған делигнификациялаушы агент РАА-ның жарамдылық циклі МКЦ шығымы бойынша біріншілікциклден

төртіншіциклге өткенде CbR үшін 50,6-дан 13,8% дейін, SFH үшін 47,8- дан 8,3%-ға дейін төмендейтіні зерттелді, яғни «жұмсақ» жағдайда PAA ерітіндісін екіншілікциклге дейін қолдану тиімділігі анықталды.

7. Стандартты жағдайда біріншілікциклден төртіншіциклге өткенде CbR шығымы 52,3% дан 14,8% дейін, ал SFH үшін 48,3%-дан 9,6% дейін төмендейтіні белгілі болып, PAA ерітіндісін екіншілікциклге дейін қолдану тиімділігі зерттелді.

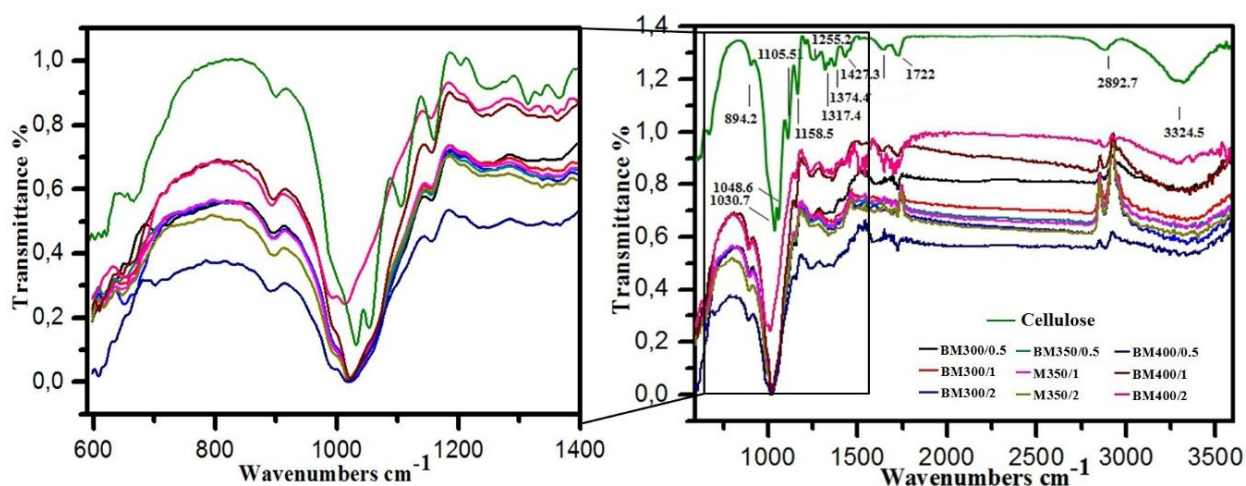
5.2 Механикалық өңдеу әдісімен алынған целлюлоза нанокристалдарының (ЦНК) физико-химиялық қасиеттері

Механикалық активтеу әдісі – жоғары жылдамдықтағы қозғалыс негізінде целлюлозаның көлденеңінен ыдырауына жол беріп, аморфты бөлігін ұзып, кристалдық бөлімін босатып алуға негізделген. Аталған механикалық әдістің ішінен шар тиірмені көмегімен ЦНК-ын алу әдісі басқалармен салыстырғанда химиялық реагенттер, қысым, температура т.б. айырықша факторларды қажет етпейтін, өңделген целлюлозаны қосымша тазартусыз қолдануға мүмкіншілік беретін барынша қарапайым тәсіл екендігі белгілі.

Сондықтан бұл тарауда CbR-дан органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында алынған МКЦ-ны механикалық өңдеу арқылы ЦНК-ға айналдыру мүмкіндігі зерттеліп, алынған ЦНК-ның физико-химиялық сипаттамасы берілді.

5.2.1 ИҚ-спектроскопия әдісі

CbR-дан алынған МКЦ-ны механикалық активтеу арқылы ЦНК-ға айналдыру барысында химиялық құрлымындағы өзгерістерді анықтау үшін ИҚ-спектрлері алынды (33-сурет, 15-кесте). 15-кестеде әр түрлі активтеу режимі жағдайында өзгеріске ұшыраған ЦНК-ның жұтылу обылыстарының мәндері бастапқы МКЦ-ның жұтылу мәндерімен салыстырмалы түрде көрсетілген. ИҚ-спектроскопия бойынша, жұтылу облыстары 900 см^{-1} гликозидті C–H байланысының деформациясын, 1100 см^{-1} целлюлоза молекуласындағы C–O, 1430 см^{-1} CH₂, 2880 см^{-1} C–H тобының симметриялық және асимметриялық созылмалы тербелісінің сигналдарын, $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ жұтылу ауданындағы кең пик O–H тобының валенттілік тербелісін сипаттайтын спектрлер тіркелді [220, 221]. Алайда жұтылу обылысы $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ аралығында МКЦ-мен салыстырғанда активтеудің әр түрлі жылдамдығы мен уақыты жағдайында сигналдардың интенсивтіліктері айтарлықтай өзгеріске ұшырады (29-сурет). Атап айтқанда, механикалық активтеуден өткен ЦНК-ның $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ аралығындағы жұтылу мәндері азайып, активтеу жылдамдығы 400 rpm жағдайында C–O байланыстың сигналын сипаттайтын бастапқы целлюлозаға тән 1105 см^{-1} жұтылу спектрі жоғалғаны байқалады (15-кесте). Бұл айналу жылдамдығы мен өңдеу уақыты арытқан сайын целлюлоза кристаллиттерінің мөлшері азайып, аморфты бөліктерінің мөлшері артатындығымен түсіндіріледі. Алынған нәтижелер [222, 223] зерттеулердің нәтижелерімен сәйкес келеді.



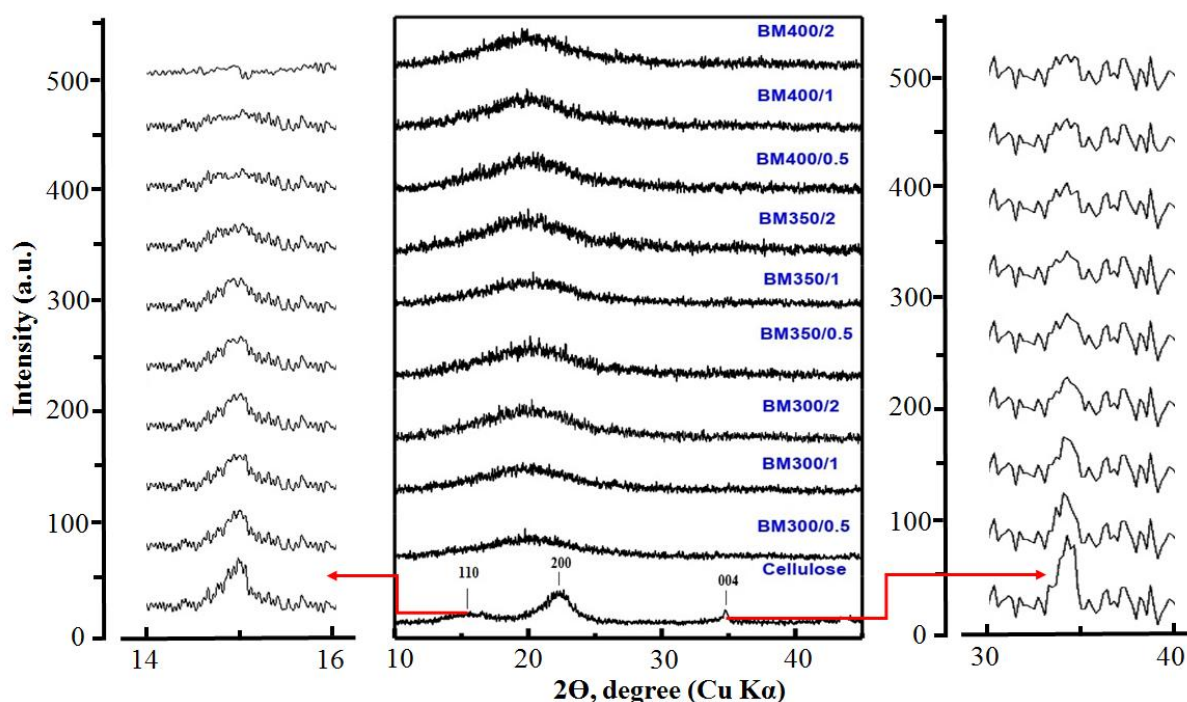
33 – сурет – Бастапқы МКЦ және механикалық активтеу арқылы алынған ЦНК-ның ИҚ – спектрлері

15-кесте - Бастапқы целлюлоза және механикалық активтеу арқылы алынған наноцеллюлозаның ИҚ-спектрлерінің салыстырмалы мәндері

Үлгілер	Пираноза сақинасының C–O–C тербелісі, см ⁻¹	Целлюлозалық C–O тербеліс, см ⁻¹	C – O созылмалы тербелісі, см ⁻¹
МКЦ	1030	1105	1160
BM300/0.5	1021	1061	1154
BM300/1	1019	1061	1154
BM300/2	1022	1060	1153
BM350/0.5	1022	1060	1153
BM350/1	1020	1059	1154
BM350/2	1020	1058	1153
BM400/0.5	1018	-	1154
BM400/1	1020	-	1154
BM400/2	1012	-	1152

5.2.2 X-ray дифрактометриялік талдау әдісі

Бастапқы МКЦ-ның рентгендік дифрактограммасының 2 θ мәндері 15,3 (110), 22,5 (200) және 34,5 (004) тең болып, молекуласының кристалдық құрылысы моноклиндік целлюлоза I-ге тән дифракциялық пиктерді көрсетті (34-сурет). 34-суреттен механикалық өңдеу жылдамдығы мен уақыты артқан сайын дифракциялық пиктердің интенсивтіліктері азайып, ені кеңейе түскендігін байқауға болады. Бұл өзгеріс сәйкесінше кристалдық индекс пен кристалл размерінің азайғандығының негізгі көрінісі екендігін білдіреді.



34 - сурет - Бастапқы МКЦ және механикалық активтеу арқылы алынған ЦНК-ның рентгендік дифрактограммасы

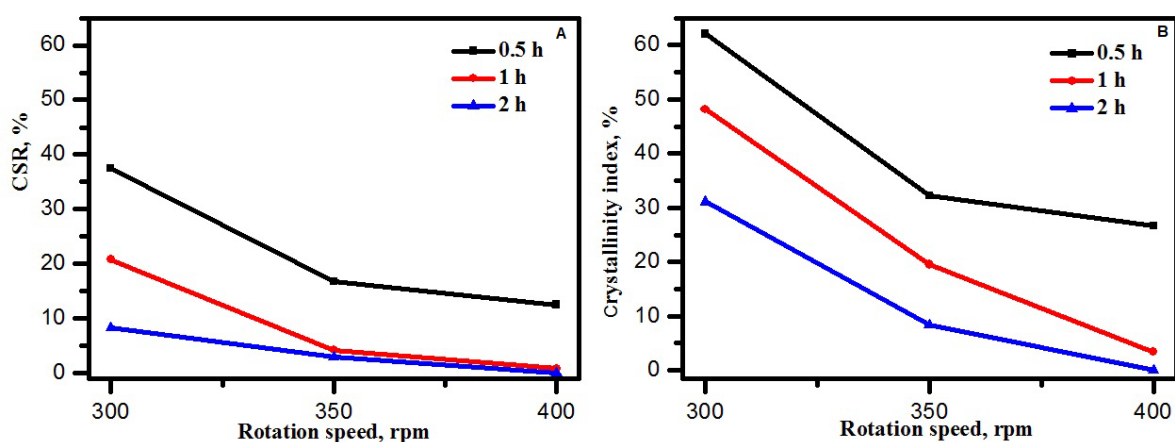
16-кесте мен 35-суретте көрсетілген бастапқы МКЦ мен ЦНК-ның кристалл размері (CS) мен кристалдық индекс (CI) мәндеріне қарай отырып CI 54,5%-дан 11.7%-ға дейін яғни 4,6 есе, ал CS 31nm-ден 12nm дейін 2,5 есе азайғандығын байқаймыз. Нақтырақ айтқанда, активтеу жылдамдығын әрбір 50 грт арттырған сайын, активтеу уақытының әрбір 0.5 сағатында кристаллиттердің өлшемі 2 нм-ге кішірею заңдылығы байқалады. Ал, 1 сағат уақытта әр айналу жылдамдығы әрбір 50 грт артқан сайын кристаллиттердің өлшемі 4 %-ға кішірейген (35-сурет).

16-кесте - Бастапқы МКЦ және механикалық активтеу арқылы алынған ЦНК-ның кристалл размері (CS) мен кристалдық индекс (CI) мәндері

Samples	Cristal size, nm	Crystallinity index, (%)
Cellulose	31	54.5
BM300/0.5	28	32,5
BM300/1	26	32.4
BM300/2	21	31.4
BM350/0.5	26	30.9
BM/350/1	22	29,6
BM350/2	18	27.3
BM/400/0.5	24	23,9
BM400/1	19	15.2
BM400/2	12	11.7

Бұдан механикалық өңдеу жылдамдығы мен уақыты артқан сайын целлюлозаның кристалдық құрылысы аздаған мөлшерде бүлініп, жоғары

өңдеу интенсивтілігінде аморфтылыққа қарай өзгеретіндігін байқауға болады. Диірмен шарларының айналу жылдамдығы 300 rpm жағдайында кристалдық индекстің өзгерісінің уақытқа тәуелділігі айқын байқалмайды, оның мәні тек 1,1 бірлігіне азайған (14-кесте). Айналу жылдамдығы 350-ге артқанда, кристалдық индекстің төмендеуі 3,6 бірлікке өзгерген. Ал, айналу жылдамдығын 400-ге көтеру кристалдық индекстің 12,2 бірлікке төмендеуіне жол беретіндігі анықталды. Бұл заңдылық кристаллиттердің размеріне де қатысты сақталып отырғанын көруге болады. Бұдан, CbR-нан органосольвентті әдістің «жұмсақ» жағдайында алынған МКЦ-ны механикалық активтеуде айналу жылдамдығын 350 rpm мәнінен жоғары көтеру – целлюлозаның кристаллдық құрылымының шамадан тыс бұзылуына әкеліп соғатынын байқауға болады.

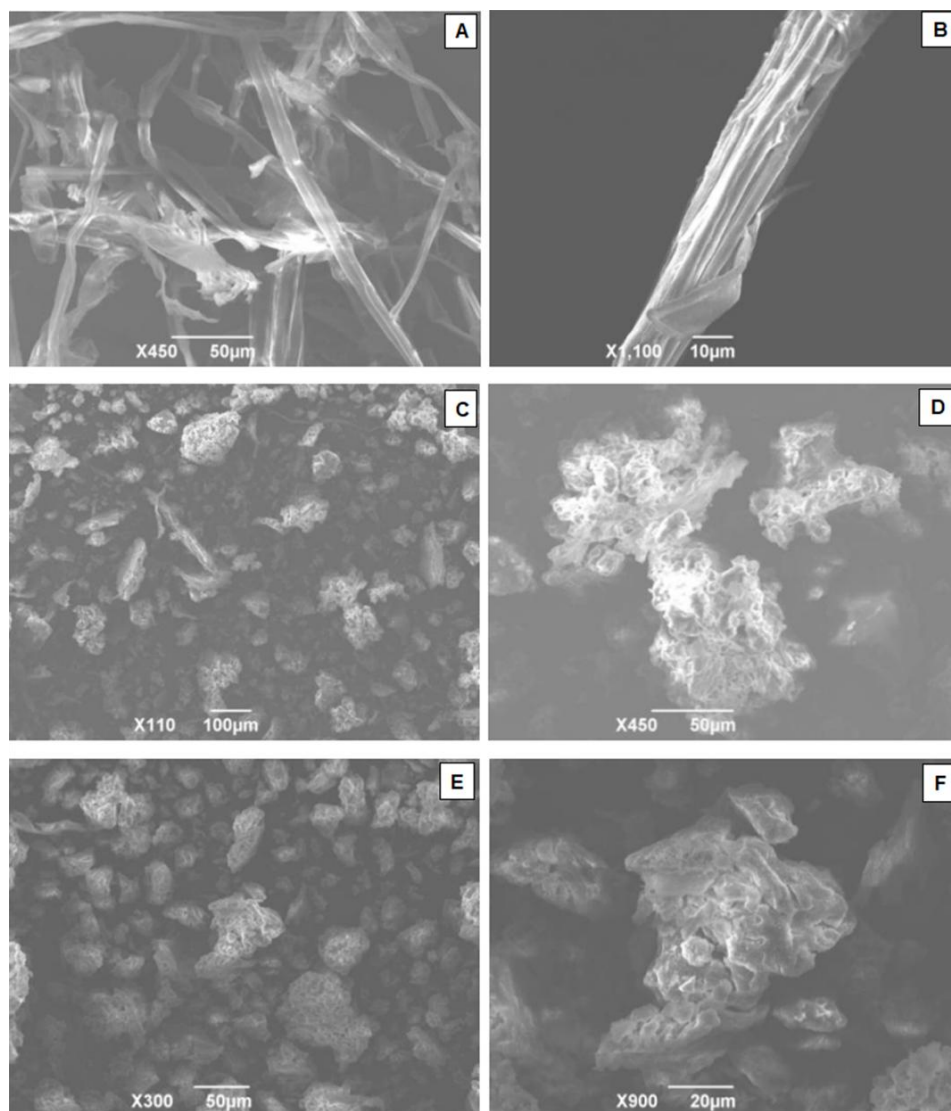


35 – сурет - Бастапқы МКЦ мен механикалық активтелген ЦНК-ның кристалл размері (CS) мен кристалдық индексі (CI) мәндерінің әртүрлі уақыттағы активтеу жылдамдығына тәуелділік қисықтары

5.2.3 Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі

Механикалық активтеу барысындағы кристалдық құрылымдағы өзгерісті СЭМ көмегімен алынған микросуреттерден де көруге болады (36-сурет). Суреттен механикалық активтеу үрдісі бастапқы МКЦ-ның морфологиясын айтарлықтай өзгеріске ұшыратқандығын байқауға болады. Бастапқы МКЦ жіңішке талшықты формаға ие болса (36а, b – суреттер), 2 сағат бойы 300 rpm жағдайында механикалық активтеуден өткен МКЦ-ның бастапқы кристалды морфологиясы ұсақ фрагменттерге бөлшектеніп, таяқша тәрізді талшықтардың еніне қарағанда ұзындықтары едәуір қысқарып, формасыз денеге айналғанын байқауға болады (36с, d - суреттер). Бұл механикалық активтеу барысында целлюлоза кристаллиттерінің перпендикуляр үзілетіндігін көрсетеді. Алынған нәтиже алдыңғы зерттеулермен жақсы сәйкестікте екендігін байқауға болады [224]. Механикалық активтеу жылдамдығын 400 rpm-ге көтеріп, 2 сағат ұстаған кезде, кристаллиттердің барынша ұнтақталып, өлшемдері біркелкі, формасы

квазициркулярлық, сондай-ақ, үлкен бөлшектердің бетіне жабысқан кіші бөлшектердің әсерінен кеуекті агломерациялық құрылым пайда болады. Зерттеу нәтижесі [225-227] зерттеу нәтижелерімен жақсы сәйкестікте болып отыр. Агломерациялық құрылымның пайда болуы, механикалық активтеу барысында кристаллит өлшемдерінің кішіреюінен беттік көлемінің артуы, целлюлоза молекуласындағы интер-интра молекулалық және ұсақ бөлшектер арасындағы сутектік байланысты тек механикалық өңдеу әдісі арқылы үзудің қиын болатындығын көрсетті [225, 228].



36 – сурет - Бастапқы МКЦ (а, b) мен механикалық активтеу арқылы алынған ЦНК-ның (с, d - BM300/2, е, f - BM400/2) микросуреттері

5.2.4 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге талдау жасай отырып, 5.2 бөлім келесідей қортындыланады:

1. СbR-дан органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында алынған МКЦ-ны планетарлы шар диірмені көмегімен механикалық өңдеу - оның белгілі мөлшерде морфологиялық трансформацияға ұшырайтындығын көрсетті;

2. Бұл өзгеріс ИҚ-спектроскопиясының жұтылу обылысы $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ аралығында байқалып, активтеу жылдамдығы 400 rpm жағдайында целлюлоза кристаллиттерінің мөлшері азайып, аморфты бөліктерінің мөлшері артатындығы зерттелді;

3. Механикалық активтеуге ұшыраған целлюлозаның кристалдық құрылымы механикалық өңдеу жылдамдығы мен уақытына тәуелді түрде белгілі бір заңдылыққа сәйкес өзгертіндігі анықталды. Әрбір 0.5 сағатта механикалық активтеу жылдамдығын 50 rpm -ге арттырған сайын целлюлоза кристаллиттердің өлшемі 4% -ға төмендейді. Целлюлозаның кристаллдық құрылымының өзгерісі диірмен шарларының айналу жылдамдығы 300 rpm жағдайында уақытқа тәуелсіз екендігі анықталды. Кристаллдық құрылым өзгерісінің уақытқа тәуелділігі айналу жылдамдығын 400 -ге көтергенде анық байқалып, кристалдық индекстің $12,2$ бірлікке төмендегендігі зерттелді;

4. Планетарлы шар диірменінің айналу жылдамдығын 350 rpm мәнінен жоғары көтеру – целлюлозаның кристаллдық құрылымының шамадан тыс бұзылып, целлюлозаның микрокристалды, жұмыр таяқша тәрізді құрылысы шарлардың соқтығысуы әсінен перпендикуляр үзілетіндігі, сондай-ақ кристаллиттердің размерлері кішірейіп, біркелкі және кеуекті ұнтаққа айналатындығы белгілі болды;

5. Механикалық өңдеудің жылдамдығы мен уақытын арттырған сайын МКЦ-ның кристалдық құрылысына кері әсер ететіндігі анықталды. Бірақ, екі өңдеу режимін тиімді таңдау арқылы белгілі қасиетке ие материалдар алуға болатындығы дәлелденді.

5.3 Күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен алынған ЦНК-ның және пленканың физико-химиялық қасиеттері

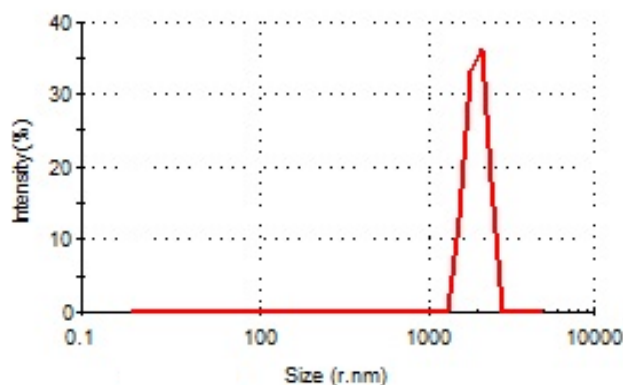
5.3.1 Целлюлоза нанокристалдарын (ЦНК) алудағы шикізат: H_2SO_4 г/мл тиімді гидролиздеу қатынасын, орташа бөлшек өлшемдерін және дисперстілігін анықтау

Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында SFH-тен алынған МКЦ-дан ЦНК алу үшін шикізат: H_2SO_4 г/мл тиімді гидролиздеу қатынасы анықталды. Ол үшін МКЦ: H_2SO_4 $1:8$, $1:10$, $1:12$ г/мл қатынастары алынды. 17-кестеде үш түрлі қатынаста гидролиздеу барысында алынған ЦНК-ның бөлшек өлшемдері бастапқы МКЦ-мен салыстырмалы көрсетілген.

МКЦ талшықтарының орташа бөлшек өлшемі ұзындығы бойынша 1971 нм болса, ені 266 нм екендігі анықталды (37 және 38-суреттер және 17-кесте). 38a және 38b суреттерінде жаңадан алынған және бір айдан кейінгі МКЦ сулы суспензиясының фотосуреттері көрсетілген. МКЦ суспензиясы бір айдан кейін ыдыс түбіне ауырлық күшінің әсерінен тұнып қалғандығын байқауға болады.

17-кесте- Әртүрлі гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның шығымы мен бөлшек өлшемдерінің бастапқы МКЦ мен салыстармалы мәндері

Үлгілер	Шығымы, %	Орташа бөлшек өлшемі, нм	
		Ұзындығы	Диаметрі
МКЦ		1971±50	266±15
1:8 г/мл	24	860±50	150±15
1:10 г/мл	35	450±50	50±15
1:12 г/мл	0	0	0

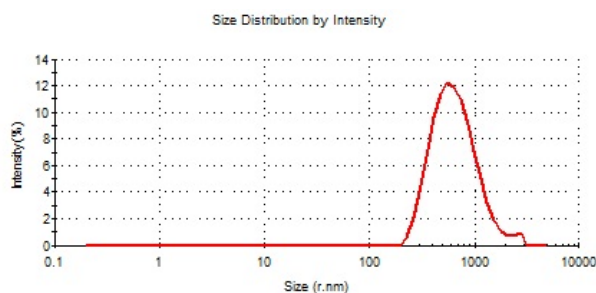


37 – сурет – Бастапқы МКЦ-ның орташа бөлшек өлшемі



38– сурет – Бастапқы МКЦ суспензиясы: а – жаңадан дайындалған МКЦ; b – бір айдан кейін

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, МКЦ:Н₂SO₄ 1:8 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның орташа бөлшек өлшемі ұзындығы бойынша 860±50 нм, диаметрі 150±15 нм тең болғанын (39-сурет), сонымен бірге толық гидролизденбеген МКЦ қалдықтары ауырлық күшінің әсерінен тұнбаға түскенін көреміз (40-сурет). Гидролизге ұшыраған ЦНК-ның шығымы 11%, Zeta потенциалының мәні -6,3 мВ тең болды.



(a)

39– сурет - МКЦ:Н₂SO₄ 1:8 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның орташа бөлшек өлшемі

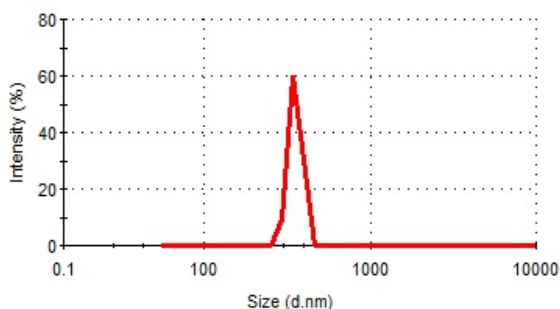


(b)

40– сурет – МКЦ:Н₂SO₄ 1:8 г/мл гидролиздеу қатынасында толық гидролизгенбеген МКЦ

МКЦ:Н₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында ұзындығы бойынша 450±50 нм, диаметрі 50±15 нм тең болып, МКЦ-ның бөлшек өлшеміне қарағанда ені шамамен 5 есе кішірейіп, 50 нм-ге тең болды (41– сурет және 18-кесте). Бұл МКЦ:Н₂SO₄ 1:8 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-мен салыстырғанда ұзындығы бойынша 2 есе, диаметрі бойынша 3 есеге кіші мәнге ие. Алынған ЦНК-ның шығымы 35%-ға тең болды. Осыған ұқсас [229] зерттеуде алынған ЦНК-ның шығымы 31.67% құраған. Бұдан осы зерттеуде алынған ЦНК-ның шығымы алдыңғы зерттеумен салыстырғанда 3,33%-ға артық болғаны анықталды.

42a және 42b- суреттерден ЦНК-ның сулы суспензиясының бір айдан кейін де өзгеріссіз қалғанын байқауға болады. байқауға болады. 42b-суретте ЦНК ақ түсті бір текті ерітіндісі тұнбаға түспегендігі байқалады. Бұл ЦНК бөлшектерінің дисперстілігі өте жақсы екендігін көрсетеді. 40a – суретте ЦНК-ның суспензиясынан лазер сәулесінің кедергісіз өтетінін көрсетілген. Бұл целлюлоза нанобөлшектерінің бетіндегі зарядтардың тебу күші әсерінен пайда болған «Тиндаль эффектісі» әсерінен туындайды [230-232]. ЦНК-ның Zeta потенциалының мәні -21,2 мВ тең болды. Сондықтан, жоғардағы алынған мәліметтерді ескере отырып, МКЦ:Н₂SO₄ 1:8 г/мл гидролиздеу қатынасы тиімді екендігі анықталды. Жалғасты зерттеу барысында осы қатынаста алынған ЦНК-дан пленкалық материал синтезделді.

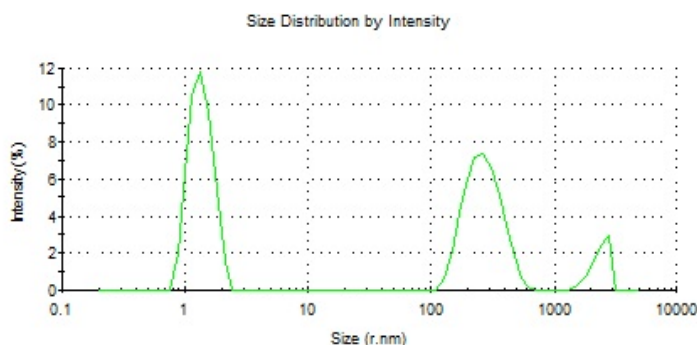


41 – сурет - МКЦ:Н₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның орташа бөлшек өлшемі

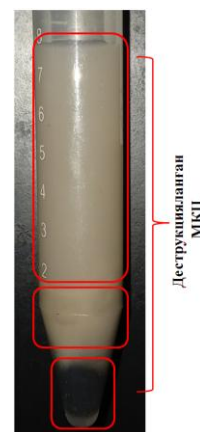


42 – сурет –ЦНК суспензиясы: а – жаңадан дайындалған ЦНК; b – бір айдан кейінгі ЦНК

Ал МКЦ:Н₂SO₄ 1:12 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның орташа бөлшек өлшемдері әр түрлі мәнге ие болып (43-сурет), гидролизден кейінгі суспензия үш бөлікке бөлінді. Бұл құбылыс күкірт қышқылдық гидролиз барысында МКЦ-ның химиялық құрылысы бұзылып, деструкцияға ұшырағандығымен түсіндіріледі (44-сурет).



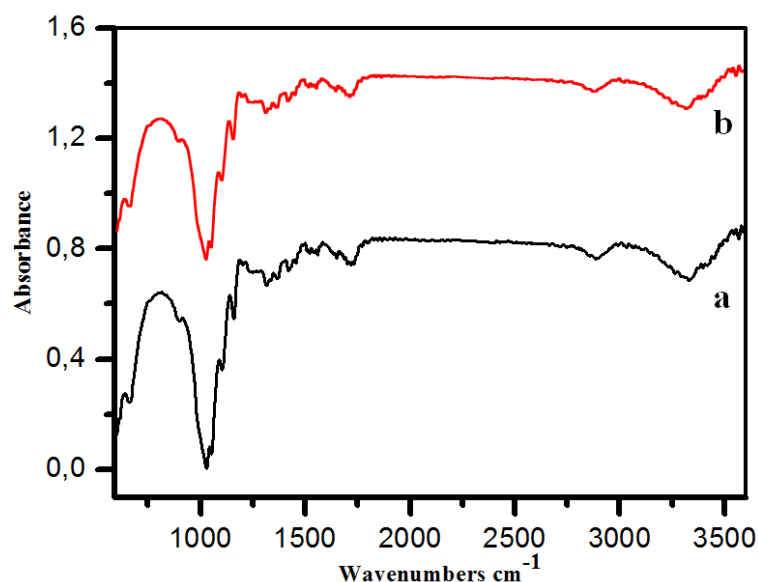
43 – сурет - МКЦ:Н₂SO₄ 1:12 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның орташа бөлшек өлшемі



44– сурет – МКЦ:Н₂SO₄ 1:12 г/мл гидролиздеу қатынасында деструкцияға ұшыраған МКЦ

5.3.2 ИҚ-спектроскопия әдісі

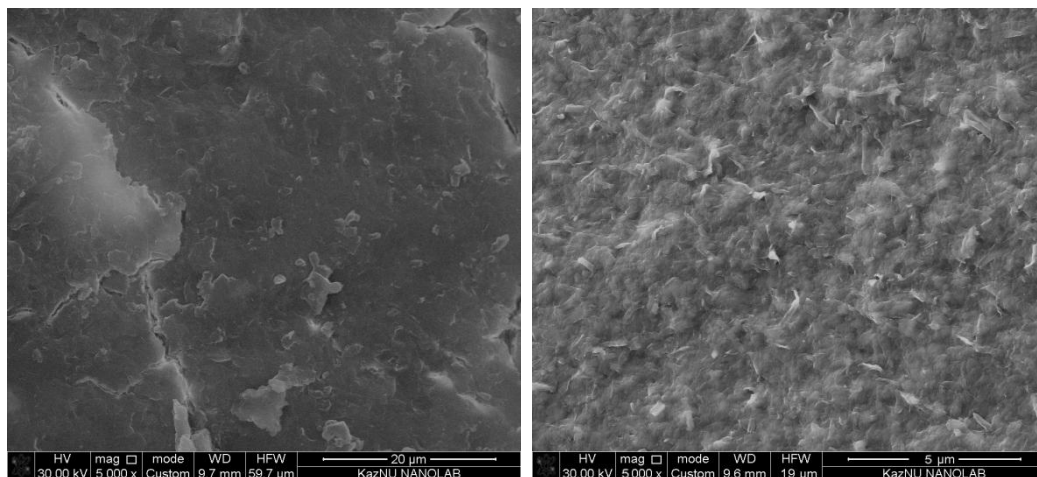
Күкіт қышқылдық гидролиздеудің тиімді гидромодулыінде алынған (1:20 г/мл және 1:14 г/мл) МКЦ-ның химиялық құрлымының салыстырмалы ИҚ-спектрлері 45-суретте көрсетілген. ИҚ–спектроскопия бойынша барлық спектрлерде жұтылу облысы 655,9 см⁻¹ С–ОН байланыстың жазықтықтан тыс тербелісін [210, 211], 891 см⁻¹ және 1153,6 см⁻¹ β-(1,4)-гликозидті С–О–С байланысты (аморфты бөлік) [212, 213], 1014,7 см⁻¹ мен 1153,6 см⁻¹ интенсивтілігі жоғары сигналдар – ароматты сақинадағы С–О мен С–С байланыстарды, 1053,3 см⁻¹ пираноза сақинасындағы С–О–С байланыстың созылмалы тербелісін, 1253,9 см⁻¹, 1307,9 см⁻¹ және 1365,8 см⁻¹ С–Н, 1412,1 см⁻¹ С–Н₂ группасын [212, 214], 1635,9 см⁻¹ целлюлозаның ауадан сорбциялаған су молекуласындағы О–Н байланысын [212], 2889,8 см⁻¹ және 3337,8 см⁻¹ толқын ұзындығында СН пен ОН топтарының сигналдарын [213, 215, 216] сипаттайды. МКЦ спектрінде 1516,2 см⁻¹ лигниннің ароматты сақинасындағы С=С байланысты [216], 1724,6 см⁻¹ гемицеллюлоза молекуласындағы ацетильдік және күрделі эфирлік С=О тобының созылмалы тербелісін көрсетеді [217].



45- сурет – МКЦ (а) мен МКЦ:H₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған ЦНК-ның (b) салыстырмалы ИҚ спектрлері

5.3.3 Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі

46-суреттегі СЭМ микрофотографияға сүйене отырып, күкірт қышқылдық гидролизбен алынған ЦНК-ның беттік морфологиясы агломерацияланған фибриллден тұратынын көруге болады. Гидролиз процесі микрокристалды талшықтардың көлемін айтарлықтай азайтып, нәтижесінде ұзындығын 450 ± 50 нм-ге, енін 50 ± 15 нм-ге дейін кішірейткендігі байқалады (жоғардағы 17-кесте). Сонымен қатар, нанофибрилдердің қосымша агломерациясы молекула аралық сутектік байланысының әсерінен болуы мүмкін. [233, 234] зерттеулерде әртүрлі шикізаттан қышқылдық гидролиз арқылы алынған нанофибрилдердің агломерацияланатындығы және орташа диаметрі 50-150 нм болатыны көрсетілген. Осылайша, SFH-тен алынған ЦНК-ның беттік морфологиясы басқа шикізаттардан алынған ЦНК-ның сапалық-морфологиялық жағынан кем түспейтіндігін көрсетті.



46 – сурет –ЦНК-ның беттік морфологиясының микрофотографиясы

5.3.4 ЦНК-нан алынған пленкалық материалды УК-спектроскопиялық әдіспен зерттеу

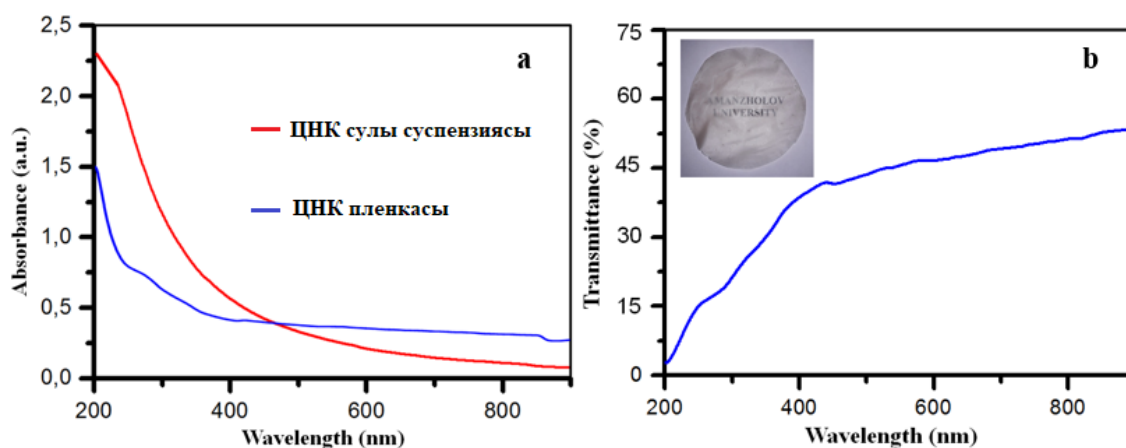
ЦНК-дан пленкалық материал 47-суреттегі схеманегізінде алынды. Алынған пленкатуссіз, беті тегіс және мөлдір, қалыңдығы 18 мкм болды.

ЦНК-ның сулы суспензиясы мен пленканың 200 – 1000 нм толқын ұзындығындағы ультракүлгін спектрлері салыстырмалы түрде алынды (48-сурет). Екі үлгінің спектрі бойынша 260 – 280 нм аралығындағы толқын ұзындығында ароматты сақинаның π - π^* (C=O) байланыстың электрондық ауысуларының жұтылуын көрсетпеді (48a - сурет). Бұл – үлгілердің қалдық лигнин мен гемицеллюлозадан толық тазаруымен түсіндіріледі. Бұл 51-суреттегі ИҚ спектрінде анық байқалады. Алынған нәтиже алдыңғы [235, 236] зерттеулермен жақсы сәйкес келеді.

ЦНК пленкасының жарықты өткізу коэффициенті толқын ұзындығы азайған сайын кіші мәнге ие болып, көрінетін аймақтағы ең жоғары өткізу коэффициенті $50 \pm 1\%$ тең болды (48b - сурет). Яғни ЦНК пленкасының көрінетін аймақтағы өткізгіштігінің жақсы екендігін көрсетеді. [237] зерттеудесисал (*Sisal* (*Agave sisalana*)) ЦНК-нан алынған пленканың жақсы оптикалық қасиетке ие екендігі анықталған. Алдыңғы зерттеулер нәтижелерімен салыстырғанда, зерттеу барысында алынған ЦНК пленкасының оптикалық қасиеттері кем емес екендігін көруге болады.



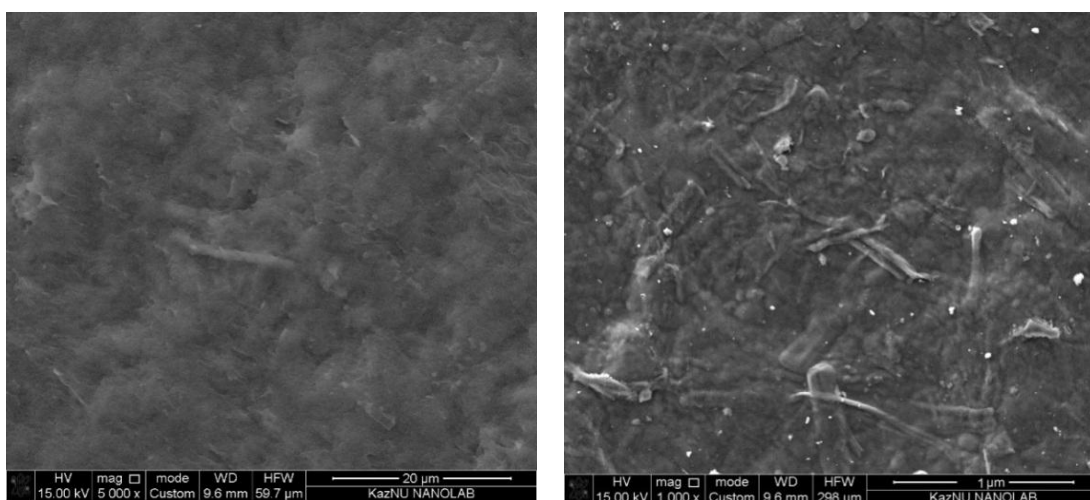
47-сурет -ЦНК-дан пленкалық материал алу схемасы



48 – сурет – ЦНК-ның сулы суспензиясы (а) мен пленканың (b) 200 – 1000 нм толқын ұзындығындағы ультракүлгін спектрлері

5.3.5 Сканерлеуші электрондық микроскопия әдісі

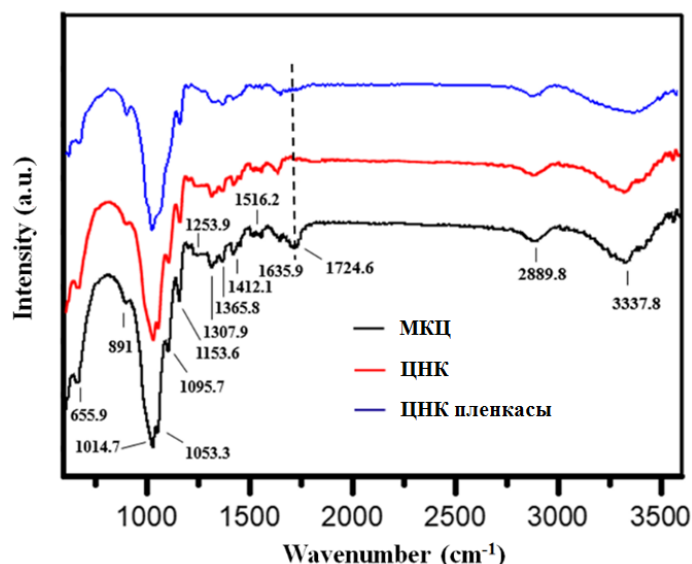
ЦНК-дан алынған пленканың беттік морфологиясы 49-суретте көрсетілген. ЦНК пленкасының беті бір текті және таяқша тәрізді нанофибрилден тұратындығын көруге болады. Бұл кристалл талшықтардың шөгуі әсерінен тығыздала түскендігін білдіреді. Сондай-ақ, нанокристаллиттердің беттік зарядқа (сульфотоптары) ие болуы пленканың беті бір текті болуына оң әсер беретіндігі алдыңғы зерттеулерден белгілі [237, 238].



49– сурет – ЦНК-дан алынған пленканың беттік морфологиясының микрофотографиясы

5.3.6 Алынған ЦНК пленканы ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу

50-суретте ЦНК пленкасының ИҚ-спектрі бастапқы МКЦ және ЦНК-мен салыстырмалы түрде келтірілген. ИҚ спектрін салыстыра отырып, МКЦ-ның спектрінде $1516,2\text{ см}^{-1}$ лигниннің ароматты сақинасындағы $\text{C}=\text{C}$ байланысты [239], $1724,6\text{ см}^{-1}$ гемицеллюлоза молекуласындағы ацетильдік және күрделі эфирлік $\text{C}=\text{O}$ тобының созылмалы тербелісінің сигналдары күкірт қышқылдық гидролиз арқылы ЦНК-ныалу барысында жоғалғандығы байқалды. Бұл лигнин мен гемицеллюлозаның эффективті экстракцияланғанын көрсетеді. ИҚ-спектрлері ЦНК-ның химиялық құрылысы МКЦ-ға ұқсас екендігін көрсетіп, қышқылдық гидролиз МКЦ-ның химиялық құрылымын деструкцияға ұшыратпағандығын көрсетеді [240, 241]. Алынған нәтиже [242] зерттеу нәтижелерімен сәйкес келеді. Пленка үлгісінің химиялық құрылымы ЦНК-ның құрылымынан ешқандай айырмашылығы жоқ екенін байқауға болады.

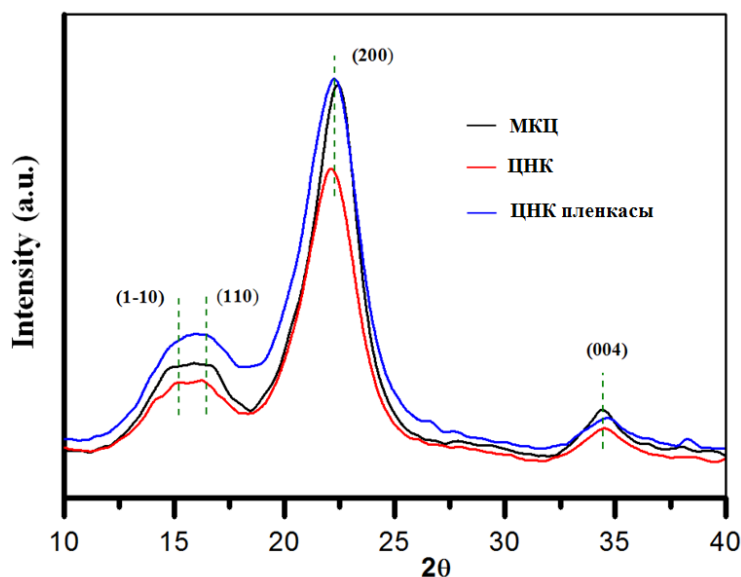


50- сурет –ЦНК пленкасының бастапқы МКЦ және ЦНК-мен салыстырмалы ИҚ спектрлері

5.3.7 ЦНК пленкасының X-ray дифрактометрлік зерттеуі

52-суретте ЦНК пленкасының МКЦ және ЦНК-мен рентгендік дифрактограммаларының салыстырмалы қисығы берілген. Алынған пленканың дифрактограммасынан да төрт дифракциялық пиктер анықталды. Олар $2\theta=15,6$ (1-10), $16,5$ (110), $22,3$ (200), $34,5$ (004) тең болып, молекуласының кристалдық құрылысы екі тізбекті моноклиндік целлюлоза ІВ-ге тән [243] дифракциялық пиктерді көрсетті. 18-кестеден 1:20 г/мл қатынаста алынған МКЦ-ның кристалдық индекісі (СІ) 72,9%, когерентті шашырау аймағы (CSR) 2,4 нм орташа бөлшек өлшемі талшықтардың ұзындығы бойынша 1971 нм, ені 266 нм болғанын байқауға болады.

Күкірт қышқылдық гидролизбен алынған ЦНК-ның СІ 82%-ға артып, CSR 0.9 нм-ге төмендеген. Бұл күкірт қышқылдық гидролиз барысында целлюлозаға жатпайтын компоненттер қалдық лигнин мен гемицеллюлозаның және целлюлозаның аморфты бөлігінен эффективті түрде тазартылып, β -целлюлозаның мөлшері арытқандығын дәлелдейді [244]. Бұл ЦНК-ның және ЦНК-нан алынған пленканың СЭМ микрофотография нәтижелерінен де айқын байқалады (49-сурет). Ал ЦНК-дан алынған пленканың кристалдық құрылымы ЦНК-мен салыстырғанда ешқандай өзгеріске ұшырамағаны анықталды.



51 -сурет. ЦНК пленкасының МКЦ және ЦНК-мен салыстырмалы рентгендік дифрактограммасы

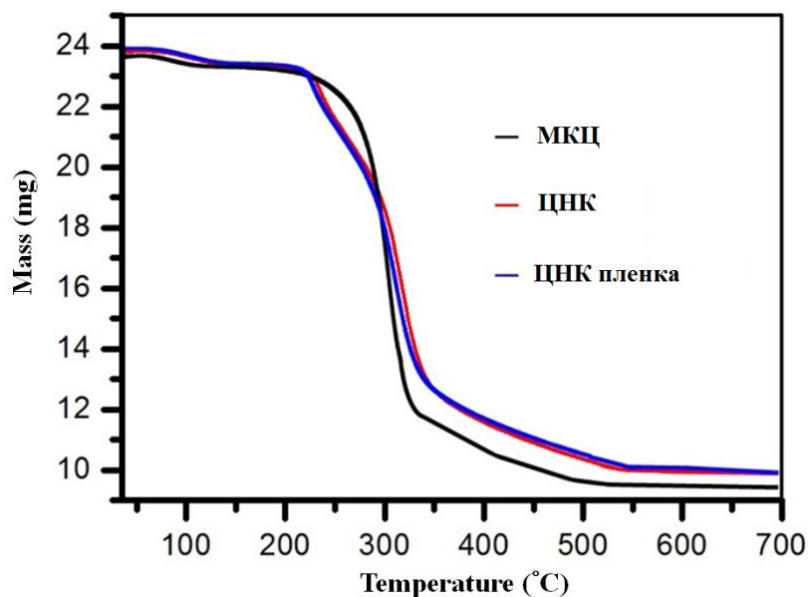
18-кесте - МКЦ және қышқылдық гидролизбен алынған ЦНК-ның CI, CSR және орташа бөлшек өлшемдерінің мәндері

Үлгілер	Когерентті шашырау аймағы (CSR), nm	Кристалдық индексі (CI), (%)
МКЦ	2.4±0.2	72,9±4
ЦНК	0.9±0.1	82±4

5.3.8 МКЦ, ЦНК және ЦНК пленкасының термиялық тұрақтылықтары

52-суретте МКЦ, ЦНК және ЦНК пленкасының термиялық тұрақтылықтарын сипаттайтын салыстырмалы термограммалары көрсетілген. Барлық үлгілер массаларының азаюын үш кезеңге бөліп қарастыруға болды. Бірінші кезең – барлық үлгілерде 35⁰С – 125⁰С температура аралығында ауадан сорбцияланған су молекулаларының булануынан массаның азаюы байқалды. Бұл алдыңғы [245,246] зерттеулерге сай келеді. Бұл ретте МКЦ~11% массасын жоғалтты. Ал ЦНК мен ЦНК пленкасы массаларының азаюының максималды мөлшері ~6% тең болды. Бұл XRD-дің нәтижесімен сәйкес келетіндігін көрсетеді (52-сурет және 19-кесте). Үлгілер массаларының көп мөлшерде жоғалуы – екінші кезеңде орын алды. Яғни 200 – 358⁰С температура аралығында жүзеге асты. МКЦ, ЦНК және ЦНК пленкасы массаларының сәйкесінше 63%, 50%, 51% бөліктерін жоғалтты. Жоғалған массалық мөлшер бойынша ЦНК-да аз екендігі байқалады. Бұл құбылыс ЦНК-ның құрамындағы кристаллиттер мөлшерінің жоғары болуымен байланысты болуы мүмкін [247]. Осы температура аралығында целлюлоза күшті деполимеризацияланып, ұшқыш СО, СО₂ және

СН₄ түзілуі жүзеге асады [248]. МКЦ массасының бірден азаюы 254⁰С температурада байқалады. ЦНК мен ЦНК пленкасы массаларының азаюы 226⁰С температурадан басталады. Массаларының көп бөлігі 226 – 366⁰С аралығында азаюы орын алды. ЦНК мен ЦНК пленкасы термиялық тұрақтылықтары МКЦ салыстырғанда бір температуралық режимге төмендеу болды. Бұл ЦНК-ның бетіндегі сульфотоптардың тез ыдырауымен байланысты [248, 249]. Ал үшінші кезеңде температура 360 – 700⁰С аралығында левоглюкозан, кокс және сутегі, этилен, этан мен смола сияқты аралық ұшқыш өнімдердің термиялық ыдырауы жүреді [248].



52 – сурет. МКЦ, ЦНК және ЦНК пленкасының термиялық тұрақтылық қисығы

5.3.9 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге талдау жасай отырып, 5.3 бөлімі келесідей қортындыланды:

1 Күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен ЦНК алудың МКЦ:H₂SO₄ тиімді қатынасы 1:10 г/мл екендігі анықталып, осы жағдайда ЦНК шығымы 35±1%, нанокристалдық целлюлозаның орташа бөлшек өлшемі талшық ұзындығы бойынша 450±50 нм, талшық диаметрі бойынша 50±15 нм-ге тең болатындығы зерттелді. Бұл өлшем МКЦ талшығымен салыстырғанда 4 есеге кіші. ЦНК-ның Zeta потенциалы теріс мәнге -21,2 мВ тең екендігі анықталды;

2 ЦНК-ның кристаллдық құрылымы пленкалық материал алу барысында өзгеріске ұшырамайтындығы анықталды. УК-спектроскопия әдісі бойынша ЦНК-ның сулы орта дисперістілігі жақсы екендігін зерттелді. ЦНК пленкасының өткізу коэффициенті 50±1%. тең болатындығы дәлелденді;

3 СЭМ нәтижелері ЦНК пленкасының беті бастапқы ЦНК тәріздес біртекті таяқша тәрізді нанопибриллдардан тұратындығын көрсетті;

4 Барлық алынған целлюлозалық материалдар $200-358^{\circ}\text{C}$ температура аралығында деградацияға ұшырап, массасының 51-63%-ын жоғалтты;

5 Рентгендік талдау барысында МКЦ-ның $\text{CI } 72,9 \pm 4\%$, $\text{CSR } 2,4 \pm 0,2$ нм екендігі анықталды. Ал, күкірт қышқылдық гидролиз нәтижесінде алынған ЦНК кристаллдарының $\text{CI } 82 \pm 4\%$ -ға, кристаллиттерінің өлшемі МСС-мен салыстырғанды 3 есе төмендеп, 0.9 нм болатындығы дәлелденді;

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Делигнификациялаушы агент - РАА алуға қолданылатын мұзды сірке қышқылы мен сутек асқын тотығының концентрациясын 2 есеге жуық мәнге төмендету арқылы концентрациясы 12% тең РАА көмегімен салыстырмалы түрде СbR және SFH-ті органосольвенттік тотықтырудың «жұмсақ» жағдайы әзірленді;
2. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында SFH-тан МКЦ алудың тиімді SFH:РАА қатынасы, яғни эффективті гидромодулі 1:20 г/мл екендігі анықталып, бұл жағдайда алынған целлюлоза шығымы 47,8% деңгейде болатындығы зерттелді;
3. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайында СbR-нан МКЦ алудағы оптималды гидромодуль, яғни СbR:РАА қатынасы 1:14 г/мл екендігі тұжырымдалып, бұл жағдайдағы МКЦ шығымы 50,6% тең болатындығы анықталды;
4. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің «жұмсақ» жағдайымен салыстырғанда, стандартты жағдайда SFH пен СbR-дан алынған МКЦ шығымының айырмасы сәйкесінше 0,5 және 1,7%-ға ғана жоғары екендігі, яғни 48,3% және 52,3% екендігі дәлелденді;
5. СbR және SFH-нан МКЦ алу үшін стандартты және «жұмсақ» жағдайларда қолданылған делигнификациялаушы агент РАА-ның жарамдылық циклі МКЦ-ның шығымы бойынша екі циклге дейін қолдану тиімділігі анықталды;
6. Механикалық өңдеудің жылдамдығы мен уақытын арттырған сайын МКЦ-ның кристаллдық құрылысына кері әсер ететіндігі белгілі болды. Бірақ, екі өңдеу режимін тиімді таңдау арқылы белгілі қасиетке ие материалдар алуға болатындығы зерттелді.
7. SFH-тен органосольвенттік тотықтыру әдісімен «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-дан күкірт қышқылдық гидролиз арқылы целлюлоза нанокристаллдары синтезделіп, МКЦ:күкірт қышқылының 1:10 г/мл болатын тиімді гидролиздеу қатынасы анықталды;
8. Целлюлоза нанокристалынан пленка алу мүмкіншілігі зерттеліп, оның оптикалық өткізгіштігі 52% болатындығы белгілі болды;
9. Алынған барлық целлюлозалық материалдардың химиялық құрылымы, кристалдық құрылысы, беттік морфологиясы, орташа бөлшек өлшемдері, термиялық тұрақтылығы зерттелді

ПАЙДАЛАНЫЛҖАН ӘДБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Alves, J. S., Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Pereira, F. V., & Pereira, J. (2015). Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. *Carbohydrate Polymers*, 115, 215-222. PMID:25439888. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.057>.
2. Alemdar, A., & Sain, S. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68(2), 557-565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.044>.
3. Sá, R. M. D., Miranda, C. S. D., & José, N. M. (2015). Preparation and characterization of nanowhiskers cellulose from fiber arrowroot (*Maranta arundinacea*). *Materials Research*, 18(suppl 2), 225-229. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.366214>.
4. Rambabu, N., Panthapulakkal, S., Sain, M., & Dalai, A. K. (2015). Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. *Industrial Crops and Products*, 83, 746-754. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.083>.
5. Kvien I., Tanem B.S., Oksman K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy // *Biomacromolecules* J. 2005. N6. Pp. 3160–3165.
6. Oksman K., Mathew A., Bondeson D., Kvien I. Manufacturing process of cellulose whiskers-poly(lactic acid) nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2006. N66. Pp. 2776–2784.
7. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*. 2006. V. 13, №2. Pp. 171–180.
8. Montero B, Rico M, Rodri'guez-Llamazares S, Barral L, Bouza R (2016) Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. *Carbohydr Polym* 157:1094–1104
9. Abdul Khalil HP, Davoudpour Y, Islam MN, Mustapha A, Sudesh K, Dungani R, Jawaid M (2014) Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydr Polym* 99:649–665.
10. Brown R.M., Saxena I.M. Cellulose biosynthesis: A model for understanding the assembly of biopolymers. *Plant Physiol. Biochem.*, 2000, 38 (1–2), 57–67. DOI: 10.1016/S0981-9428(00)00168-6.
11. W.Boerjan, J.Ralph, M.Baucher; *Annu.Rev.Plant Biol.*, 54, 519.546 (2003).
12. Долгих, О.Г. Получение нефтесорбентов карбонизацией лузги подсолнечника [Текст] / О.Г. Долгих, С.Н. Овчаров // *Экология и промышленность России*. – 2009. – № 11. – С. 4-7.

13. Хусид С.Б., Гнеуш А.Н., Нестеренко Е.Е. Подсолнечная лузга как источник получения функциональных кормовых добавок // Научный журнал КубГАУ, №107(03), 2015. <http://ej.kubagro.ru/2015/03/pdf/08.pdf>.

14. **Москалева, В.Е.** Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон [Текст] / В.Е. Москалева, З.Е. Брянцева, Е.В. Гончаров и др. - М.: Лесная пром-сть, 1981. - 120 с.

15. **Шарков, В.И.** Количественный химический анализ растительного сырья [Текст] / В.И. Шарков и др. — М.: Лесная пром-сть, 1976. - 72 с.

16. **Дербенцев, Ф.Ф.** Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст] / Ф.Ф. Дербенцев, П.Б. Хейфец-Полисская // Бумажная промышленность Т.33, 1959. - №5. - С. 14-15.

17. **Никитин, В.М.** О составе рисовой соломы Северной Кореи [Текст] / В.М. Никитин, Ким Ха Дин. // Бумажная промышленность Т.33, 1958. — №5. - 15-16.

18. Шарков, В.И. Химия гемицеллюлоз [Текст] / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина. М.: Лесная пром-сть, 1972. - 440 с.

19. Дудкин, М.С. Гемицеллюлозы [Текст] / М.С. Дудкин, В.С. Громов, Н.А. Ведерников и др. — Рига: Зинатне, 1991. - 488 с.

20. Жеребов, Л.П. Химический состав ржаной соломы [Текст] / Л.П. Жеребов, А.М. Палеев // Бумажная промышленность, 1936. - №3. - С. 16-24.

21. Непенин, Н.Н. Технология целлюлозы в 3 т [Текст]: учеб. пособие для вузов. / Н.Н. Непенин, Ю.Н. Непенин. - 2-е изд., перераб. - М.: Экология, 1994. - 592 с.

22. Евстигнеев, Э.И. Химия древесины: Текст лекций [Текст] / Э.И. Евстигнеев. - СПб: СПбЛТА, 2001. - 92 с.

23. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: Учебник для вузов. / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. — СПб: СПбЛТА, 1999. - 628 с.

24. Сергиенко, В.И. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи [Текст] / В.И. Сергиенко, Л.А. Земнухова, А.Г. Егоров, Е.Д. Шкорина, Н.С. Василюк // Российский химический журнал, том XLVIII, 2004. - №3. - С. 112-122.

25. Сапрыкина, Л.В. Состояние и перспективы термической переработки рисовой шелухи. [Текст] / Л.В. Сапрыкина, Н.В. Киселева // Химия древесины, 1990. — № 6. - С. 3 - 7.

26. Савиных, А. Г. Рисовая лузга - ценный материал для гидролизной промышленности [Текст] / А. Г. Савиных, Н. И. Исайкина, Б. А. Глазман, П. М. Гол овинов, Л. А. Ткаченко, Т. С. Стародубцева // Гидролизная и лесохим. Промышленность, 1967.-№2. -С. 19.

27. Гладнева А. Н. Рисовая лузга как сырье для производства дрожжей [Текст] / А. Н. Гладнева // Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1964.-№6.

28. Козьмина, Е. П. Рис и его качество [Текст] / Е. П. Козьмина. - М.: 1976.-400 с.

29. Земнухова, Л. А. Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы новых сортов риса [Текст] / Л. А. Земнухова, Г. А. Федорищева, А. Г. Егоров, В. А. Ковалевская, А. Г. Ладатко // Аграрная наука, 2005. - № 3. - С. 13-15.

30. Колзунова, Л. Г. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса [Текст] / Л. Г. Колзунова, Л. А. Земнухова, Г. А. Федорищева, Л. Н. Куриленко, Сергиенко В. И. // Журнал прикладной химии, 2000. - Т. 73. — Вып. 10.

31. 25. Рубин, Б.А. Физиология сельскохозяйственных растений [Текст] / Б.А. Рубин. // Моск. ун-т, Физиология кукурузы и риса. — 1969 - Т.V.

32. Қазақстан табиғаты: Энциклопедия / Бас ред. Б.Ө.Жақып. - Алматы: "Қазақ энциклопедиясы" ЖШС, 2011. Т.3. - 304 бет. ISBN 9965-893-64-0 (Т.3.), ISBN 9965-893-19-5.

33. Дудкин, М.С. Арабиноглюкуроноксиланы стеблей *Fagopyrum Sagittatum* и *Polygonum Wevrichii*. [Текст] / М.С. Дудкин, С.А. Озолина // Химия природных соединений, 1984. - № 2. - С. 160-165.

34. Дудкин, М.С. Воздействие азотной кислоты на полисахариды пленок оболочек зерна [Текст] / М.С. Дудкин, Н.С. Скорнякова, Н.Г. Шкантова // Журнал прикладной химии, 1961. - № 10. - С. 2320-2327.

35. Дудкин, М.С. Выделение и характеристика целлюлозы из оболочек гречихи [Текст] / М.С. Дудкин, С.А. Озолина, П.М. Дарманьян // Химия древесины, 1976. - № 3 - С. 33-35.

36. Земнухова, Л.А. Полисахариды из отходов производства гречихи [Текст] / С.В. Томшич, Е.Д. Шкорина и др. // Журнал прикладной химии, 2004.-№7.-С. 1192-1196.

37. Алексеева, Е.С. Генетика, селекция и семеноводство гречихи [Текст] / Е.С. Алексеева, З.П. Паушева. — 2-е изд. перераб. и доп. - Киев: Выща. шк.: Головное изд-во, 1988. - 208 с.

38. Никитчин, Д. И. Подсолнечник / Д. И. Никитчин. - Киев : Урожай, 1993. - 192 с.

39. Дьяков, А. Б. Физиология подсолнечника / А. Б. Дьяков. - Краснодар : ВНИИМК, 2004. - 76 с.

40. Ткалич, И. Д. Цветок солнца (основы биологии и агротехники подсолнечника) : монография / И. Д. Ткалич, Ю. И. Ткалич, С. Г. Рычик; под ред. И. Д. Ткалича. — Днепрпетровск, 2011. - 172 с.

41. Подсолнечник : монография / под общ. ред. В. С. Пустовойта. - М. : Колос, 1975. - 590 с.

42. Saleh M.E., El-Refaey A.A., Mahmoud A.H. (2016): Effectiveness of sunflower seed husk biochar for removing copper ions from wastewater: a comparative study. *Soil & Water Res.*, 11: 53-63.

43. Шарков, В. И. К вопросу о химическом составе подсолнечной лузги / В. И. Шарков, О. А. Добуш // Гидролизная и лесохимическая промышленность. — 1955. — № 3. — С. 15-16.

44. Haykiri-Acma, H. Effect of heating rate on the non-isothermal burning mechanism of sunflower seed shell / H. Haykiri-Acma, S. Yaman // *Energy*

Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research. – 2010. – Vol. 24, Is. 2. – P. 113-124.

45. Лишкевич, М. И. Химический состав лузги семян подсолнечника / М. И. Лишкевич, Г. С. Репина // Маслобойно жировая промышленность. – 1957. – № 8. – С. 9-12.

46. 21. Ботаническая маслячность лузги семян подсолнечника в связи с маслячностью ядра : отчет о НИР ВНИИЭМКа / Дублянская Н. Ф. – Краснодар: Советская Кубань, 1956. – С. 89-94.

47. Щербаков, В. Г. Сорбционные свойства плодовой оболочки современного подсолнечника к растительному маслу и другим неполярным органическим жидкостям / В. Г. Щербаков, С. Ю. Ксандопуло, А. В. Александрова // Известия вузов. Пищевая технология. - 2003. - №5-б. - С. 27-30.

48. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лузги / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин, А. И. Галочкин, П. Р. Шотт // Химия растительного сырья. - 2002. - № 2. - С. 47-51.

49. Шарков, В. И. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, Н. И. Куйбана, Ю. П. Соловьев. - М. : Лесная промышленность, 1968. - 60 с.

50. Болтенков, Н. В. Кислотно-восстановительный метод получения фурфурола из подсолнечной лузги / Н. В. Болтенков // Журнал прикладной химии. - 1956. - Т. 29, № 2. - С. 260-264.

51. Долгих, О. Г. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод / О. Г. Долгих, С. Н. Овчаров // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. - 2010. - № 1 (22). - С. 6-11.

52. Ефанов, М. В. Окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов при их взаимодействии с персульфатом аммония в среде аммиака / М. В. Ефанов, Л. А. Першина, А. Г. Клепиков // Химия растительного сырья. - 2000. - № 4. - С. 73-80.

53. Дублянская, Н. Ф. Состав и биохимические свойства околоплодника высокомасличных сортов подсолнечника / Н. Ф. Дублянская // Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии сельскохозяйственных наук им. В. И. Ленина. - 1967. - № 5. - С. 5-8.

54. Щербаков, А. А. Влияние предварительной обработки растительного сырья органическими растворителями на динамику образования и выход фурфурола / А. А. Щербаков, Ю. К. Юрьев // Журнал прикладной химии. - 1959. - Т. 32, № 2. - С. 374-382.

55. Щербаков, А. А. Получение фурфурола из сельскохозяйственных отходов и растительных материалов / А. А. Щербаков, Ю. К. Юрьев // Прикладная химия. - 1959. - Т. 32, № 1. - С. 110-118.

56. Щербаков, В. Г. Липиды лузги семян подсолнечника и их влияние на качество масла / В. Г. Щербаков, И. П. Кудинов // Масло-жировая промышленность. - 1967. - № 7. - С. 11-14.

57. Красильников, В. Н. О содержании воскообразных веществ в липидах лузги высокомасличного подсолнечника / В. Н. Красильников, В. П. Ржехин, Т. В. Карасев // Масло-жировая промышленность. - 1972. - № 3. - С. 17-19.
58. Изучение восков подсолнечных семян / В. П. Ржехин, В. Н. Красильников, Т. В. Карасева, Н. А. Недачина, Э. И. Горшкова // Масло-жировая промышленность. - 1968. - № 7. - С. 13-16.
59. Электрохимические свойства лигнинов Класона / С. В. Гнеденков, Д. П. Опра, Л. А. Земнухова, С. Л. Синябрюхов, А. Н. Минаев, А. А. Соколов, О. В. Патрушева, В. И. Сергиенко // Вестник ДВО РАН. - 2014. - № 5. - С. 107-112.
60. Дублянская, Н. Ф. Состав липидов околоплодников (лузги) подсолнечника / Н. Ф. Дублянская // Масло-жировая промышленность. - 1970. - № 7. - С. 4-7.
61. Cancalon, P. Chemical composition of sunflower seed hulls / P. Cancalon // Journal of the American oil chemists society. - 1971. - Vol. 48, N 10. - P. 629-632.
62. Исследование аминокислотного состава в отходах производства риса, гречихи и подсолнечника / Л. А. Земнухова, Н. В. Макаренко, Л. Я. Тищенко, Е. В. Ковалева // Химия растительного сырья. - 2009. - № 3. - С. 147-149.
63. Ефанов, М. В. Элементный состав продуктов окислительного аммонолиза лигноуглеводных материалов / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин // Химия растительного сырья. - 2004. - № 1. - С. 65-66.
64. Котелков, Н. З. Получение активированного угля из некоторых отходов производства / Н. З. Котелков // Журнал прикладной химии. - 1950. - Т. 23, № 12. - С. 1305-1310.
65. Осьмак, А. А. Растительная биомасса как органическое топливо / А. А. Осьмак, А. А. Серёгин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2014. - Т. 2, № 8 (68). - С. 57-61.
66. Arromdee, P. A comparative study on combustion of sunflower shells in bubbling and swirling fluidized-bed combustors with a cone-shaped bed / P. Arromdee, V. L. Kuprianov // Chemical Engineering and Processing. - 2012. - Vol. 62. - P. 26-38.
67. Zabaniotou, A. A. Sunflower shell utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics / A. A. Zabaniotou, E. K. Kantarelis, D. C. Theodoropoulos // Bioresource Technology. - 2008. - Vol. 99. - P. 3174-3181.
68. Щербаков, В. Г. О липидах плодовой оболочки высокомасличных подсолнечных семян / В. Г. Щербаков, П. И. Кудинов // Известия вузов СССР. Пищевая технология. - 1967. - № 2. - С. 21-24.
69. Получение CO₂-экстракта из подсолнечной лузги / Г. И. Касьянов, В. Г. Щербаков, Е. П. Франко, М. В. Карпенко // Известие вузов. Пищевая технология. - 2010. - № 5-6. - С. 113-114.

70. Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds / M. M. Pedrosa, M. Muzquiz, C. Garcia-Vallejo, C. Burbano, Cuadrado, G. Ayet, L. M. Robredo // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. - 2000. - Vol. 80. - P. 459-464.

71. Щербаков, В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья : изд. 5-е, перераб. и доп. / В. Г. Щербаков, В. Г. Лобанов. - М. : КолосС, 2003. - 360 с.

72. Weisz, G. M. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn / G. M. Weisz, D. R. Kammerer, R. Carle // *Food Chemistry*. - 2009. - Vol. 115.

73. Лавренов, В. К. Полная энциклопедия лекарственных растений : в 2-х томах. Т. 1 / В. К. Лавренов, Г. В. Лавренова. - СПб. : Олма-Пресс, 1999. - 814 с.

74. Szydlowska-Czerniak, A. Optimization of extraction conditions of antioxidants from sunflower shells (*Helianthus annuus* L.) before and after enzymatic treatment / A. Szydlowska-Czerniak, K. Trokowski, E. Szlyk // *Industrial crops and products*. 2011. - Vol. 33. - С. 123-131.

75. Сейтмагзимов А.А., Сейтмагзимов Г.М., Севастьянова Ю.В. Estimation of efficiency of filtering materials based on mixture of mineral fibers and fibers from plant raw materials. / *Proceedings of International Conference in Industrial Technology and Engineering* // Shymkent: M. Auezov South Kazakhstan State University. - 2016. – P. 374-376.

76. Seitmagzimov A.A., Seitmagzimova G.M. A note on the possible reagent free technology of paper production from wheat straw. / 5-th International scientific conference “European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences”. – Vienna, Austria, December 2014, P. 233-236.

77. Орлов, Н.Н. Получение высокосортной целлюлозы из однолетних растений [Текст] / Н.Н. Орлов // *Бумажная промышленность*, 1934. — №1. - С. 13-31.

78. Сейтмагзимов А.А., Сейтмагзимов Г.М., Севастьянова Ю.В. Влияние паровзрывной обработки соломы пшеницы на ее прочностные характеристики. / *Труды III Международной конференции, посвященной памяти проф. Комарова В.И. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»* // САФУ, Архангельск, Россия. – сентябрь, 2015. – с 196-200.

79. Сейтмагзимов А.А., Сейтмагзимов Г.М., Сатаев М.И., Саипов А., Севастьянова Ю.В. Патент «Способ получения целлюлозы» № 31671, 2016г.

80. Lim, S. K., Son, T.W., Lee, D. W., Park, B. K., Cho, K. M. Novel regenerated cellulose fibers from rice straw. *J. Appl. Polym. Sei*, 2001. -№ 7. - С. 1705-1708.

81. J.D. Dhake, N.G. Khante. Delignification of agricultural residues by modified soda process. *Indian Pulp and Pap*, 1981. - № 4. - С.9-11.

82. Popescu, I. Технология производства целлюлозы из рисовой соломы. [Текст] / I. Popescu // *Rev.padur.Ind.lemn. Celul.Si hirtie*, 1983. - № 3. -С. 124-139.

83. Goyal S.K. Pulping studies of rice straw using soda and soda anthraquinone process. Pulp. Conf., New Orleans, La, Oct. 30-Nov.2. 1988. - С. 224-237.

84. Huang, Guolin Варка целлюлозы из рисовой и пшеничной соломы [Текст] / Chen Zhong-sheng, Zhang Cheng-fang // Huadong ligong daxue xuebao, J.E. China Univ. Sci. and Technol, 2002. - № 5. - С. 487-491,

85. Huang, Guolin, Chen Zhong- sheng, Zhang Cheng-fang. Aqueous ammonia caustic potash pulping of rice straw // Linchan xuaxue yu gongue, Chem. and Ind. forest Prod, 2002. - № 4. - С. 31 -36.

86. G Gca M.B. Murillo, I.L. Sancez, R. Bildao. Straw black liquor gasification studies at the University of Zavagoza., International Chemical Recorery Conference «Charging Recovery Technolog y to Meet the Challenges of the Pulp and Paper Industry», Whistler, June 11-14, 2001.

87. Siegl Sven. Pulp Production from Straw, Reed and Bagasse. Natural pulping - update and progress, 2002 — С. 237-249.

88. Барбаш, В.А. ОрганосольVENTный способ получения волокнистых полуфабрикатов из отходов сельского хозяйства [Текст]/ В.А. Барбаш, И.В. Трeмбус// ЭкоТехнологии и ресурсосбережение. - 2002. - № 6. - С. 29-32.

89. Херирт, Г. Исследования в области органосольVENTной варки [Текст] / Г. Херирт, Е. Пай // Матер. Научно - технич. конф. PAPFOR 4-6 октября СПб., 1993. - 28 с.

90. Гермер, Э.И. Химизм делигнификации при органосольVENTных варках [Текст] / Э.И. Гермер // Лесной журнал-, 2003. - № 4. - С. 99-107.

91. Чемерис, М.М. и др. Получение сложных эфиров целлюлозы из ацилированной древесины [Текст] / М.М. Чемерис, Н.П. Мусько, О.Л. Маликова и др. // Химия древесины, 1998. - №6. - С.65-69.

92. Seitmagzimov A.A., Seitmagzimova G.M., Suzev N.A. Sevast'yanova Yu.V. Recycling the delignification solution of cellulose production as a concrete plasticizer./ Proceedings of International Conference in Industrial Technology and Engineering //Shymkent: M. Auezov South Kazakhstan State University. - 2015, October. – P.339-342.

93. B.R.A. Alencar, A.L.S. Reis, R. de F.R. de Souza, M.A. Morais, R.S.C. Menezes, E.D. Dutra, Recycling the liquid fraction of alkaline hydrogen peroxide in the pretreatment of corn stover, Bioresour. Technol. 241 (2017) 928e935,

94. Bárbara Ribeiro Alves Alencar, Fernanda Leitão Vaz, Adauto Gomes Barbosa Neto, Katia Aparecida Aquino, Everardo Valadares de Sa Barretto Sampaio, Rômulo Simões Cezar Menezes, Emmanuel Damilano Dutra. Concentration of Alkaline Hydrogen Peroxide (AHP) Affects the Recycle of the Liquid Fraction in the Pre- treatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. Waste and Biomass Valorization <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00884-7>.

95. André Rodrigues Gurge da Silva, Massimiliano Errico, Ben-Guang Rong. Evaluation of organosolv pretreatment for bioethanol production from lignocellulosic biomass: solvent recycle. Biomass Conv. Bioref. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0292-4>.

96. F.L. Vaz, J. da Rocha Lins, B.R. Alves Alencar et al. Chemical pretreatment of sugarcane bagasse with liquid fraction recycling. *Renewable Energy* 174 (2021) 666e673.

97. Song-Yi HAN, Chan-Woo PARK, Gu-Joong KWON, Jong-Ho KIM, Nam-Hun KIM, Seung-Hwan LEE. Effect of [EMIM]Ac Recycling on *Salix gracilistyla* Miq. Pretreatment for Enzymatic Saccharification. *J. Korean Wood Sci. Technol.* 2020, 48(3): 405~413.

98. Kabir MM, Niklasson C, Taherzadeh MJ, Horváth IS. Biogas production from lignocelluloses by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) pretreatment: effects of recovery and reuse of NMMO. *Bioresour Technol.* 2014 Jun;161:446-50.

99. Cheng, KK., Zhang, JA., Ping, WX. *et al.* Sugarcane Bagasse Mild Alkaline/Oxidative Pretreatment for Ethanol Production by Alkaline Recycle Process. *Appl Biochem Biotechnol* 151, 43–50 (2008).

100. Malladi, R., Nagalakshmaiah, M., & Robert, M. (2018). Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood-Based Nanocellulose. (February). 25-45

101. Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., & Xu, G. (2018). Nanocellulose : Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32–43.

102. Lee, H., Hamid, S., Zain, S. 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014, 20.

103. Алибекова Г.Н., Кудайбергенов К.К. БАКТЕРИАЛДЫ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗАНЫ АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКА - ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ // Студенческий: электрон. научн. журн. 2020. № 16(102). URL:<https://sibac.info/journal/student/102/176987> (дата обращения: 20.04.2022).

104. Xie, H., Du, H., Yang, X., & Si, C. (2018). Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials. 2018.

105. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / Болдырев В.В. - Новосибирск: Наука, 1983. - 64 с.

106. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. - 2006. - Т. 75. - № 3. - С. 203-216.

107. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 306 с.

108. Galbe, M. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production / M. Galbe, G. Zacchi // *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. - 2007. - V. 108. - P. 41-65.

109. Brodeur, G. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review / G. Brodeur, E. Yau, K. Badal, J. Collier, K.B. Ramachandran, S. Ramakrishnan // *Enzyme Research*. - 2011. - V. 2011. - P. 1-17.

110. Anastas, P.T. Green chemistry: theory and practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. - Oxford University Press: New York, 1998. - 30 p.

111. Anastas, P.T. Design through the 12 principles of green engineering / P.T. Anastas, J.B. Zimmerman // *Environmental Science and Technology*. - 2003. - V. 37. - N. 5. - P. 94A-101A.

112. Wieczorek-Ciurowa, K. Mechanochemical synthesis as an example of green processes / K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2007. - V. 88. - N. 1. - P. 213-217.

113. Ефанов, М.В. Нитрование механохимически активированной лузги подсолнечника / М.В. Ефанов, А.В. Забелина // *Химия природных соединений*. - 2002. - Т. 6. - С. 482-487.

114. Ефанов, М.В. О превращениях древесины осины и её основных производных компонентов в реакции О-ацилирования / М.В. Ефанов // *Химия природных соединений*. - 2001. - Т. 5. - С. 410-421.

115. Bychkov, A.L. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material / A.L. Bychkov, E.I. Ryabchikova, K.G. Korolev, O.I. Lomovsky // *Biomass and Bioenergy*. - 2012. - V. 47. - P. 260-267.

116. Иващенко, Г.Л. Механическая активация как способ получения водорастворимых форм хитина и хитозана в твердой фазе / Г.Л. Иващенко, Т.П. Шахтштейнер, В.В. Болдырев, Н.Г. Базарнова, А.В. Иванов, О.Р. Гартман // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2002. - Т. 10. - С. 69-76.

117. Шаполова, Е.Г. Механохимическое взаимодействие диоксида кремния с хелатирующими полифенольными соединениями и получение растворимых молекулярных форм кремния / Е.Г. Шаполова, К.Г. Королев, О.И. Ломовский // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2010. Т. 18. - С. 663-668.

118. Шаполова, Е.Г. Механохимическая солубилизация диоксида кремния полифенольными соединениями в составе растительного сырья / Е.Г. Шаполова, О.И. Ломовский // *Химия растительного сырья*. - 2011. - № 4. - С. 145-152.

119. Сергиенко, В.И. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / В.И. Сергиенко, Л.А. Земнухова, А.Г. Егоров, Е.Д. Шкорина, Н.С. Василюк // *Российский химический журнал*. - 2004. - Т. 48. - № 3. - С. 116-124.

120. Phaiboonsilpa, N. Two-step hydrolysis of rice (*Oryza sativa*) husk as treated by semi-flow hot- compressed water / N. Phaiboonsilpa, M. Ogura, K. Yamauchi, H. Rabemanolontsoa, S. Saka // *Industrial crop and products*. - 2013. - V. 49. - P. 484-491.

121. Johar, N. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk / N. Johar, I. Ahmad, A. Dufresne // *Industrial crop and products*. - 2012. - V. 37. - P. 93-99.

122. Шаполова, Е.Г. Механическая активация процесса ферментативного осахаривания углеводов рисовой шелухи / Е.Г. Шаполова, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2012. - Т. 20. - №5. - С. 639-644.

123. Shapolova, E.G. Mechanoenzymatic treatment of rice husk / E.G. Shapolova, A.L. Bychkov, O.I. Lomovsky // *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. - 2012. - V. 6. - N. 1. - P. 196-206.

124. Кузнецов, Б.Н. Влияние активирующих воздействий на состав, строение и реакционную способность древесины осины / Б.Н. Кузнецов, В.И. Шарыпов, С.А. Кузнецова, С.Б. Барышников, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова,

Н.М. Иванченко // Химия в интересах устойчивого развития. - 2012. - Т. 20. - №5. - С. 555-567.

125. Tassinari, T. Energy requirements and process design consideration in compression-milling pretreatment of cellulosic wastes for enzymatic hydrolysis / T. Tassinari, C. Macy, L. Spano // *Biotechnology and bioengineering*. - 1980. - V. 22. - P. 1689-1705.

126. Hiden, A. Combination of hot compressed water treatment and wet disk milling for high sugar recovery yield in enzymatic hydrolysis of rice straw / A. Hiden, H. Inoue, T. Yanagida, K. Tsukahara, T. Endo, S. Sawayama // *Bioresource technology*. - 2012. - V. 104. - P. 743-748.

127. Silva, A.S. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation / A.S. Silva, H. Inoue, T. Endo, S. Yano, E.P.S. Bon // *Bioresource technology*. - 2010. - V. 101. - P. 7402-7409.

128. Lin, Z. Ball milling pretreatment of corn stover for enhancing the efficiency of enzymatic hydrolysis / Z. Lin, H. Huang, H. Zhang, L. Zhang, L. Yan, J. Chen // *Applied biochemistry and biotechnology*. - 2010. - V. 162. - P. 1872-1880.

129. Hilgert, J. Mechanocatalytic depolymerization of cellulose combined with hydrogenolysis as a highly efficient pathway to sugar alcohols / J. Hilgert, N. Meine, R. Rinaldi, F. Schuth // *Energy and environmental science*. - 2013. - V. 6. - P. 92-96.

130. Silva, G.G.D. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw / G.G.D. Silva, M. Conturier, J.-G. Berrin, A. Buleon, X. Rouau // *Bioresource Technology*. - 2012. - V. 103. - P. 192-200.

131. Masarin, F. Laboratory and mill scale evaluation of biopulping of *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden with *Phanerochaete chrysosporium* RP-78 under non-aseptic conditions / F. Masarin, P.C. Pavan, M.P. Vicentim, P.B. Souza-Cruz, C. Loguercio-Leite, A. Ferraz // *Holzforschung*. - 2009. - V. 63. - N. 3. - P. 259-263.

132. Skiba, E.A. Pilot technology of ethanol production from oat hulls for subsequent conversion to ethylene / E.A. Skiba, O.V. Baibakova, V.V. Budaeva, I.N. Pavlov, M.S. Vasilishin, E.I. Makarova, G.V. Sakovich, E.V. Ovchinnikova, S.P. Banzaraktsaeva, N.V. Vernikovskaya, V.A. Chumachenko // *Chemical Engineering Journal*. - 2017. - V. 329. - P. 178-186.

133. Kumari, P., Pathak, G., Gupta, R., Sharma, D., & Meena, A. (2019). Cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass of lemongrass using enzymatic hydrolysis : characterization and cytotoxicity.

134. Lu, H., Gui, Y., Zheng, L., & Liu, X. (2013). Morphological, crystalline, thermal, and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *FRIN*, 50(1), 121–128.

135. Qiao, C., Chen, G., Zhang, J., & Yao, J. (2016). Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension. *Food Hydrocolloids*, 55, 19–25.

136. Dufresne, A. (2017a). Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. In *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*.

137. Saba, N., Jawaid, M., Sultan, M. T. H., & Alothman, O. Y. (2017). Green biocomposites for structural applications. In *Green Energy and Technology*.

138. Alves, H., Pires, W., Neto, F., Oliveira, N., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as a reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops & Products*, 44, 427–436.

139. Saba, N., Jawaaid, M., Sultan, M. T. H., & Alothman, O. Y. (2017). Green biocomposites for structural applications. In *Green Energy and Technology*.
140. Asokan Pappu, Vikas Patil, Sonal Jain, Amit Mahindrakar, Ruhi Haque, Vijay Kumar Thakur. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. Volume 79, August 2015, Pages 449-458.
141. Hazman, W., Abdul, Z., Nazlan, M., Muhid, M., Triwahyono, S., Bakri, M., & Ramli, Z. (2015). The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 118, 165–169.
142. Reddy, D. J. P. (2015). Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bionanocomposite. (January 2014).
143. Miranda, R., Câmara, P., Maia, J. M. L. L., & Maria, S. (2017). Environmental and technical feasibility of cellulose nanocrystal manufacturing from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 175, 518–529.
144. Prestes, A. P. T. E., & Demiate, L. A. P. I. M. (2017). Extraction and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Cassava Bagasse. *Journal of Polymers and the Environment*.
145. Chen, D., Lawton, D., Thompson, M. R., & Liu, Q. (2012). Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. *Carbohydrate Polymers*, 90(1), 709–716.
146. Maria, F., Andrade-mahecha, M. M., José, P., & Cecilia, F. (2017). Journal of Colloid and Interface Science Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. *Journal of Colloid And Interface Science*, 505, 154–167.
147. Lani, N. S., Ngadi, N., Johari, A., & Jusoh, M. (2014). Isolation, Characterization, and Application of Nanocellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber as Nanocomposites. 2014.
148. Marcos, R., Pires, W., Neto, F., Alves, H., Ferreira, D., Oliveira, N., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agrowaste. *Industrial Crops & Products*, 50, 707–714.
149. Lu, P., & Hsieh, Y. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 564–573.
150. Thakur, M., Sharma, A., Ahlawat, V., Bhattacharya, M., & Goswami, S. (2020). Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived α -cellulose. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 328–334.
151. Chang, C., Hou, J., Chang, P. R., & Huang, J. (2019). Structure and Properties of Cellulose Nanocrystals. 21–52.
152. Sehaqui H, Allais M, Zhou Q, Berglund L. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Comp. Scien and Techn* 2011; 71: 382-387.
153. Spagnol, C., Fragal, E. H., Witt, M. A., Follmann, H. D. M., Silva, R., & Rubira, A. F. (2018). Mechanically improved polyvinyl alcohol-composite films using modified cellulose nanowhiskers as nano-reinforcement. *Carbohydrate Polymers*, 191(October 2017), 25–34.

154. Chang, C., Hou, J., Chang, P. R., & Huang, J. (2019). Structure and Properties of Cellulose Nanocrystals. 21–52.
155. Santos, R. M. dos, Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707–714.
156. D. Bagheriasl, P. J. Carreau, C. Dubois, and B. R. (2018). Effect of cellulose nanocrystals (CNCs) on crystallinity, mechanical and rheological properties of polypropylene / CNCs nanocomposites. Effect of cellulose nanocrystals (CNCs) on crystallinity, mechanical and rheological properties of polypropylene (2015).
157. Siqueira, G., Abdillahi, H., Bras, J. et al. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose* 17, 289–298 (2010).
158. Ventura, C., Pinto, F., Lourenço, A.F. et al. On the toxicity of cellulose nanocrystals and nanofibrils in animal and cellular models. *Cellulose* 27, 5509–5544 (2020).
159. Henriksson M, Berglund LA, Isaksson P, Lindström T, Nishino T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules* 2008;9:1579-85.
160. Olsson RT, Samir M, Salazar-Alvarez G, Belova L, Strom V, Berglund LA, et al. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature Nanotechnology*. 2010;5:584-8.
161. Ahola S, Österberg M, Laine J. Cellulose nanofibrils—adsorption with poly(amide amine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*. 2008;15:303-14.
162. Hult E-L, Iotti M, Lenes M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. *Cellulose*. 2010;17:575-86.
163. Б.У. Рахимова, **К.К. Кудайбергенов**, С.Х. Акназаров, З.А. Мансуров, И.С. Савицкая, О.Ю. Головченко, Г.Т. Смагулова. НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА: ХАРАКТЕРИСТИКА, МОДИФИКАЦИЯ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ. *Новости науки Казахстана*. № 4 (142). 2019, 72-91.
164. Баймухан А.С., Рахимова Б.У. **Кудайбергенов КК**. НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІ МАТЕРИАЛДАР АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ // *Студенческий: электрон. научн. журн.* 2021. № 20(148). URL: <https://sibac.info/journal/student/148/215157> (дата обращения: 20.04.2022).
165. GR Nyssanbayeva, KK Kudaibergenov, LR Sassykova, AR Kerimkulova. Sorbents based on rice husk and graphite: Synthesis, characterization and determination of their sorption capacity in the oil-water system. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 55 (5), 1034-1040.
166. Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Advanced Materials*. 2009;21:1595-8.

167. Nakagaito AN, Yano H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2005;80:155-9.
168. Henriksson M, Berglund LA, Isaksson P, Lindström T, Nishino T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules*. 2008;9:1579-85.
169. Sehaqui H, Liu A, Zhou Q, Berglund LA. Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures. *Biomacromolecules*. 2010;11:2195-8.
170. Chun S-J, Lee S-Y, Doh G-H, Lee S, Kim JH. Preparation of ultra strength nanopapers using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011;17:521-6.
171. Liu A, Walther A, Ikkala O, Belova L, Berglund LA. Clay Nanopaper with Tough Cellulose Nanofiber Matrix for Fire Retardancy and Gas Barrier Functions. *Biomacromolecules*. 2011;12:633-41.
172. Liebner F, Haimer E, Wendland M, Neouze M-A, Schlüter K, Miethe P, et al. Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO₂ Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels. *Macromolecular Bioscience*. 2010;10:349-52.
173. Olsson RT, Samir M, Salazar-Alvarez G, Belova L, Strom V, Berglund LA, et al. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature Nanotechnology*. 2010;5:584-8.
174. Tan C, Fung BM, Newman JK, Vu C. Organic Aerogels with Very High Impact Strength. *Advanced Materials*. 2001;13:644-6.
175. Hoepfner S, Ratke L, Milow B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. *Cellulose*. 2008;15:121-9.
176. Gawryla MD, van den Berg O, Weder C, Schiraldi DA. Clay aerogel/cellulose whisker nanocomposites: a nanoscale wattle and daub. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19:2118-24.
177. Kettunen M, Silvennoinen RJ, Houbenov N, Nykänen A, Ruokolainen J, Sainio J, et al. Photoswitchable Superabsorbency Based on Nanocellulose Aerogels. *Advanced Functional Materials*. 2011;21:510-7.
178. Frensemeier M, Koplín C, Jaeger R, Kramer F, Klemm D. Mechanical Properties of Bacterially Synthesized Nanocellulose Hydrogels. *Macromolecular Symposia*. 2010;294:38-44.
179. [384] Haimer E, Wendland M, Schlüter K, Frankenfeld K, Miethe P, Potthast A, et al. Loading of Bacterial Cellulose Aerogels with Bioactive Compounds by Antisolvent Precipitation with Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecular Symposia*. 2010;294:64-74.
180. Sehaqui H, Zhou Q, Berglund LA. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology*. 2011;71:1593-9.
181. Shin Y, Bae I-T, Arey BW, Exarhos GJ. Simple preparation and stabilization of nickel nanocrystals on cellulose nanocrystal. *Materials Letters*. 2007;61:3215-7.

182. Rakhimova, B.U., Kudaibergenov, K.K., Tulepov, M.I., ...Mansurov, Z.A., Preparation and determination of the physical and chemical properties of the nano-gel film of bacterial cellulose Savitskaya, I.S. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2021, 16(4), стр. 1587–1593
183. Shin Y, Exarhos GJ. Template synthesis of porous titania using cellulosenanocrystals. Materials Letters. 2007;61:2594-7.
184. Ifuku S, Tsuji M, Morimoto M, Saimoto H, Yano H. Synthesis of Silver Nanoparticles Templated by TEMPO-Mediated Oxidized Bacterial Cellulose Nanofibers. Biomacromolecules. 2009;10:2714-7.
185. Drogat N, Granet R, Sol V, Memmi A, Saad N, Klein Koerkamp C, et al. Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals. Journal of Nanoparticle Research. 2010:1-6.
186. Gruber S, Taylor RNK, Scheel H, Greil P, Zollfrank C. Cellulose-biotemplated silica nanowires coated with a dense gold nanoparticle layer. Materials Chemistry and Physics. 2011;129:19-22.
187. Hage JLT, Reuter MA, Schuiling RD, Ramtahaling IS. Reduction of copper with cellulose in an autoclave; an alternative to electrolysis? Minerals Engineering. 1999;12:393-404
188. Shin Y, Bae I-T, Arey BW, Exarhos GJ. Simple preparation and stabilization of nickel nanocrystals on cellulose nanocrystal. Materials Letters. 2007;61:3215-7.
189. Shin Y, Blackwood JM, Bae I-T, Arey BW, Exarhos GJ. Synthesis and stabilization of selenium nanoparticles on cellulose nanocrystal. Materials Letters. 2007;61:4297-300.
190. Padalkar S, Capadona J, Rowan S, Weder C, Moon R, Stanciu L. Self-assembly and alignment of semiconductor nanoparticles on cellulose nanocrystals. Journal of Materials Science. 2011;46:5672-9.
191. Padalkar S, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Won YH, Stanciu LA, et al. Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures. Langmuir. 2010;26:8497-502.
192. Roy D, Semsarilar M, Guthrie JT, Perrier S. Cellulose modification by polymer grafting: a review. Chemical Society Reviews. 2009;38:2046-64.
193. Çetin NS, Tingaut P, Özmen N, Henry N, Harper D, Dadmun M, et al. Acetylation of Cellulose Nanowhiskers with Vinyl Acetate under Moderate Conditions. Macromolecular Bioscience. 2009;9:997-1003.
194. Lin N, Huang J, Chang PR, Feng J, Yu J. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). Carbohydrate Polymers. 2011;83:1834-42.
195. Rodionova G, Lenes M, Eriksen Ø, Gregersen Ø. Surface chemical modification Of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. Cellulose. 2011;18:127-34.
196. Birgit B, John RD. Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers. Biomacromolecules. 2009;10:334-41.

197. Ramsden W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). Proceedings of the Royal Society of London. 1903;72:156-64.
198. Briggs TR. Emulsions with Finely Divided Solids. Journal of Industrial & Engineering Chemistry. 1921;13:1008-10.
199. Oza KP, Frank SG. Microcrystalline cellulose stabilized emulsions. Journal of Dispersion Science and Technology. 1986;7:543-61.
200. Andresen M, Johansson L-S, Tanem BS, Stenius P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. Cellulose. 2006;13:665-77.
201. Andresen M, Stenius P. Water-in-oil Emulsions Stabilized by Hydrophobized Microfibrillated Cellulose. Journal of Dispersion Science and Technology. 2007;28:837-44.
202. Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, Oksman K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. Composites Science and Technology. 2010;70:1742-7.
203. Pei A, Malho J-M, Ruokolainen J, Zhou Q, Berglund LA. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals. Macromolecules. 2011;44:4422-7.
204. Ten E, Turtle J, Bahr D, Jiang L, Wolcott M. Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. Polymer. 2010;51:2652-60.
205. Bondeson D, Oksman K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007;38:2486-92.
206. K. Akatan, S. K. Kabdrakhmanova, M.B. Abilev, Zh.E. Ibraeva, K. Nurgamit, A.S. Bukunova, A.A. Imasheva. Effect of the mechanical treatment on structural features of cellulose obtained from cannabis ruderalis janisch. Oxidation Communications. – Vol. 44 (1), 2021, 231–242.
207. S. Kabdrakhmanova, T. Kuanyshbekov, Zh. Ibraeva, A. Battalova, K.S. Joshy, S. Thomas. Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method. Cellulose 29, 3787–3802 (2022).
208. Ling Z, Tuo W, Mohamadamin M, Michael SC, Cheng HN, Xue K, Markus B, Antje P, Thomas R, Holly K, Christopher DD, Sunghyun N, Vincent JE, Seong HK, Feng X, French AD (2019) Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose. Cellulose 26:305–328. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02230-x>.
209. Sintu R, Dan Y, Enrique GD, Esther GW (2019) Progress and Opportunities in the Characterization of Cellulose – An Important Regulator of Cell Wall Growth and Mechanics. Front Plant Sci 9:1894.
210. Kondo T, Sawatari C. A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. Polymer. 1996;37:393-9.

211. Cao Y, Tan H. Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. *Journal of Molecular Structure*. 2004;705:189-93.
212. B. Zghari, L. Hajji, A. Boukir, Effect of Moist and Dry Heat Weathering Conditions on Cellulose Degradation of Historical Manuscripts exposed to Accelerated Ageing: ¹³C NMR and FTIR Spectroscopy as a non-Invasive Monitoring Approach. *J. Mater. Environ. Sci*. 2018, 9 (2), 641.
213. Stefan Cichosz, Anna Masek, IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supra molecular Structure. *Materials*. (Accepted: 9 October 2020).
214. M. Kacuráková, A. C. Smith, M. J. Gidley and R. H. Wilson, Molecular Interactions in Bacterial Cellulose Composites Studied by 1D FT-IR and Dynamic 2D FT-IR Spectroscopy. *Carbohydrate Research*. 2002, 337 (12), 1145.
215. L. K. Kian, M. Jawaid, H. Ariffin, O.Y. Alothman, Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *Int. J. Biol. Macromol*. 2017, 103, 931.
216. M. K. M. Haafiz, A. Hassan, Z. Zakaria, I. M. Inuwa, Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydr Polym*. 2014, 103, 119.
217. Trifol Guzman, J., Sillard, C., Plackett, D., Szabo, P., Bras, J., & Daugaard, A. E. (2017). Chemically extracted nanocellulose from sisal fibres by a simple and industrially relevant process. *Cellulose*, 24(1), 107–118.
218. Alfred French D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 2014, 21, 885–896.
219. Podgorbunskikh E. M., Bychkov A. L., Bulina N. V., Lomovskii O. I. Disordering of the crystal structure of cellulose under mechanical activation. *Journal of Structural Chemistry* 2018, 59, 201-208.
220. Kian, L.K.; Jawaid, M.; Ariffin, H.; Alothman, O.Y. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *Int. J. Biol. Macromol*. 2017, 103, 931–940.
221. Haafiz MKM, Hassan A, Zakaria Z, Inuwa IM. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydr Polym* 2014;103:119–25.
222. Fabiany Sayuri Kano, Alana Gabrieli de Souza, Derval dos Santos Rosa. Variation of the milling conditions in the obtaining of nanocellulose from the paper sludge. *revista Matéria*, v.24, n.3, 2019.
223. Zhe Ling, Tuo Wang, Mohamadamin Makarem, Michael Santiago Cintron, H. N. Cheng, Xue Kang, Markus Bacher, Antje Potthast, Thomas Rosenau, Holly King, Christopher D Delhom, Sunghyun Nam, J. Vincent Edwards, Seong H. Kim, Feng Xu, Alfred D. French. Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose. *Cellulose* (2019) 26:305–328.
224. Avolio, R.; Bonadies, I.; Capitani, D.; Errico, M.E.; Gentile, G.; Avella, M. A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose. *Carbohydr. Polym*. 2012, 87, 265–273.
225. Yu Zheng, Zongqiang Fu, Dong Li, Min Wu. Effects of ball milling processes on the microstructure and rheological properties of microcrystalline

cellulose as a sustainable polymer additive. *Materials* 2018, 11, 1057; doi:10.3390/ma11071057.

226. Gao, C.; Xiao, W.; Ji, G.; Zhang, Y.; Cao, Y.; Han, L. Regularity and mechanism of wheat straw properties change in ball milling process at cellular scale. *Bioresour. Technol.* 2017, 241, 214–219.

227. R. Avolio, I. Bonadies, D. Capitani, M.E. Errico, G. Gentile, M. Avella. A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose. *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 265–273.

228. Zhou, L.; He, H.; Li, M.C.; Song, K.; Cheng, H.N.; Wu, Q. Morphological influence of cellulose nanoparticles (CNs) from cottonseed hulls on rheological properties of polyvinyl alcohol/CN suspensions. *Carbohydr. Polym.* 2016, 153, 445–454.

229. Chen Shanshan, Tao Hongjiang, Wang Yajing, Ma Zhongsu, Zhang Liping. Process optimization of nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and its characterization. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. Vol.31 No.15, 2015, 302-308.

230. Zhanhong Wang, Zhengjun Yao, Jintang Zhou, Meng He, Qiong Jiang, Shuiping Li, Yuanye Ma, Manqing Liu, Sen Luo. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pueraria root residue. (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.055>.

231. Elanthikkal, U. Gopalakrishnanapicker, S. Varghese, J.T. Guthrie, *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 852–859.

232. M.A. Mohamed, W.N.W. Salleh, J. Jaafar, S.E.A.M. Asri, A.F. Ismail, *RSC Adv.* 5 (2015) 29842–29849.

233. Onkarappa HS, Prakash GK, Pujar GH, Rajith Kumar CR, Latha MS, Virupaxappa SB (2020) Hevea brasiliensis mediated synthesis of nanocellulose: Effect of preparation methods on morphology and properties. *Int J Biol Macromol* 160:1021–1028.

234. Radakisnin R, Abdul Majid MS, Jamir MR, Jawaid M, Sultan MT, Mat Tahir MF (2020) Structural, Morphological and Thermal Properties of Cellulose Nanofibers from Napier fiber (*Pennisetum purpureum*). *Materials* 13:4125.

235. Lamia T, Nour HM, Hatem BO, Hassen B, Sadok R (2009) Partial characterization of extracellular polysaccharides produced by cyanobacterium *Arthrospira platensis*. *Biotechnol. Bioprocess Eng* 14:27-31.

236. Claudia DS, Juan SR, Markus RW, Bartłomiej G, Martin K, Yasser RB, Yamila G, Jani-Markus M, Alejandro RG, Jouni A, Clivia MS, (2015) Optical and mechanical properties of nanofibrillated cellulose: towards a robust platform for next generation green technologies. *Carbohydr Polym* 126:40-46.

237. Trifol J, Sillard C, Plackett D, Szabo P, Bras J, Daugaard AE (2017) Chemically extracted nanocellulose from sisal fibres by a simple and industrially relevant process. *Cellulose* 24:107–118.

238. Martha AH, Mathew PA, Kristiina O (2014) Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. *Carbohydr Polym* 112:494–501.

239. Sun XF, Xu F, Sun RC, Fowler P, Baird MS (2005) Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydr Res* 340:97-106.

240. Djalal T, André D, Kamel K, Riad B, Nicolas B (2014) Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydr Polym* 104:223–230.

241. Benyoussef Y, Aboulhrouz S, El Achaby M, Cherkaoui O, Lallam A, El Bouchti M, Zahouily M (2015) Preparation and properties of bionanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from Moroccan alfa fibres. *Autex Res J* 15:164-172.

242. Kian LK, Jawaaid M, Ariffin H, Alothman OY (2017) Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *Int J Biol Macromol* 103:931-940.

243. French AD (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21:885–896.

244. Martins AM, Eliângela MT, Ana CC, Mariselma F, Luiz HM (2011) Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *J Mater Sci* 46:7858–7864.

245. Voronova MI, Surov OV, Guseinov SS, Barannikov VP, Zakharov AG (2015) Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites. *Carbohydr Polym* 130:440–447.

246. Zhan HW, Zheng JY, Jin TZ, Meng H, Qiong J, Shuiping L, Yuanye M, Manqing L, Sen L (2018) Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pueraria root residue. *Int J Biol Macromol* 129:1081-1089.

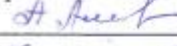
247. Augusta I, Jéssica de P, Carlos MV, Andréia BH, Angelo M, Luciano AM (2018) From nano-to micrometer scale: the role of microwave-assisted acid and alkali pretreatments in the sugarcane biomass structure. *Biotechnol Biofuels* 11:73.

248. Roman M, William TW (2004) Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* 5:1671-1677.

249. Kusmono, Faiz LR, Muhammad WW, Mochammad NI (2020) Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis. *Heliyon* 6:e05486.

БЕКІТЕМІН

Академиялық саясат және білім беру
бағдарламаларын басқару
департаментінің директоры

 Алипова А.К.
« 19 » 04 2022ж.

БЕКІТЕМІН

С. Аманжолов атындағы Шығыс
Қазақстан университетінің Басқарма
теріағасы – Ректор

 Төлеген М.Ә.
« 19 » 04 2022ж.



**ҒЫЛЫМИ-ИННОВАЦИЯЛЫҚ ҚЫЗМЕТ НӘТИЖЕЛЕРІН ЕНГІЗУ ТУРАЛЫ
АКТ**

Өскемен қ.

« ____ » ____ 2022ж.

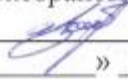
1. *Авторлар:* Ақатан Қ., Қабдрахманова С.К.
2. *Ұсыныс атауы:* диссертациялық зерттеу жұмысы «**Өсімдік тектес шикізаттан nanoцеллюлозалық материалдар алу және олардың қасиетін зерттеу.**
3. *Енгізу нысанның атауы:* Бір жылдық өсімдікке жататын қарасора сабағы және күнбағыс тұқымы қауызы шикізаттарынан микрокристалдық және nanoцеллюлозалық материалдар алудың «жұмсақ» әдісі.
4. *Зерттеу нәтижелерін қолданатын мекеменің атауы:* «С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, IT және Жаратылыстану жоғары мектебі, химия кафедрасы, Шығыс Қазақстан облысы, 30-гвардиялық дивизия к. 34 үй.
5. *Іске асырудың басталған күні:* сәуір 2022ж.
6. *Енгізудің тиімділігі туралы қорытынды:* химия және химия-биология мамандықтарына химиялық технология, жоғары молекулалық қосылыстар химиясын оқыту барысында қосымша материал және бір жылдық өсімдіктер мен ауыл шаруашылық қалдықтарынан целлюлоза алу әдісін атты тақырыппен жоғары молекулалық қосылыстар пәні бойынша зертханалық жұмыс ретінде қолдану тиімді.

Енгізуге жауапты:

Химия кафедрасының
меңгерушісі

 Шаихова Б.К.
« ____ » ____ 2022ж.

С. Аманжолов атындағы Шығыс
Қазақстан университеті, IT және
Жаратылыстану жоғары мектебі,
химия кафедрасының PhD
докторанты

 Ақатан Қ.
« ____ » ____ 2022ж.