

ӘОЖ 547-3
544.01

Қолжазба құқығында

БАТТАЛОВА АЙНУР КУМАРБЕКОВНА

**Ауылшаруашылық қалдығынан алынған целлюлоза негізінде
гидрогельдік материалдар әзірлеу**

8D05302 – Химия

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесші:
химия кафедрасының
профессоры, т.ғ.к.,
қауымдастырылған профессор,
Қабдрахманова С.Қ.

Шетелдік ғылыми кеңесші:
PhD, профессор Сабу Томас
Коттаям, Керала, Үндістан-
686560

Қазақстан Республикасы
Өскемен, 2025ж.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ

1 АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН МИКРОКРИСТАЛДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ

- 1.1 Целлюлоза алуда қолданылатын шикізат көздері және олардың химиялық құрамы мен қасиеттері
- 1.2 Ауылшаруашылық қалдықтарынан микрокристалды целлюлоза алу әдістері
- 1.3 Микрокристалды целлюлозадан нанокристалды және наноталшықты целлюлоза алу әдістері
- 1.4 Бірінші бөлім бойынша қорытынды

2 ТАБИҒИ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕ ГИДРОГЕЛЬДЕР СИНТЕЗДЕУ

- 2.1 Микрокристалды целлюлоза негізіндегі гидрогельдер алу әдістері және олардың сипаттамасы
- 2.2 Нанокристалды және наноталшықты целлюлоза негізіндегі гидрогельдер алу әдістері
- 2.3 Табиғи полимер негізіндегі гидрогельдер синтездеуде тігуші агенттің рөлі
- 2.4 Екінші бөлім бойынша қорытынды

3 МИКРО- ЖӘНЕ НАНО ЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕГІ ГИДРОГЕЛЬДЕРДІҢ ҚОЛДАНЫЛУ АЯСЫ

- 3.1 Ауылшаруашылығына арналған гидрогельдер
- 3.2 Ауыр металл иондарын сорбциялауға қабілетті гидрогельдер
- 3.3 Дәрілік заттарды адрестік жеткізуге арналған гидрогельдер
- 3.4 Үшінші бөлім бойынша қорытынды

4 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

- 4.1 Қолданылған материалдар
- 4.2 Қолданылған әдістер
 - 4.2.1 Ауылшаруашылық қалдық шикізаттарын синтезге дайындау
 - 4.2.2 Делигнификациялаушы агент алу
 - 4.2.2.1 Делигнификациялаушы агенттің концентрациясын анықтау
 - 4.2.3 Микрокристалды целлюлоза (МСС), целлюлоза наноталшығы (CNF) мен нанокристалын (CNC) алу және шығымын есептеу
 - 4.2.4 МСС-ның сапа көрсеткіштерін анықтау
 - 4.2.4.1 МСС ылғалдылығын анықтау
 - 4.2.4.2 МСС құрамындағы α -целлюлоза мөлшерін анықтау
 - 4.2.4.3 МСС құрамындағы қалдық лигнинмөлшерін анықтау
 - 4.2.4.4 МСС құрамындағы гемицеллюлоза мөлшерін анықтау
 - 4.2.4.5 МСС күлділігін анықтау
 - 4.2.5 МСС, CNF және CNC негізінде гидрогельдер синтездеу
 - 4.2.6 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдердің кинетикалық сипаттамасы

- 4.2.6.1 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдің суда ісіну кинетикасы мен дәрежесін анықтау
- 4.2.6.2 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдің ісіну-жиырылу кинетикасына рН ортаның әсерін анықтау
- 4.2.6.3 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдің ісіну-жиырылу кинетикасына иондық күштің әсері
- 4.2.6.4 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдің ісіну-жиырылу кинетикасына органикалық еріткіштердің әсерін анықтау
- 4.2.7 МССHG₁₀ гидрогельдің топырақтағы ылғалды ұстау мүмкіншілігі мен биоыдырау қасиеті
- 4.2.8 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогельдерінің Cu²⁺ ионын сорбциялау мүмкіншілігі
- 4.2.9 Зерттеу барысында қолданылған физико-химиялық әдістер сипаттамасы
- 4.2.9.1 Рентгенофлуоресцентті (РФ)спектроскопия әдісі
- 4.2.9.2 Инфрақызыл (ИК)спектроскопия әдісі
- 4.2.9.3 X-рау дифрактометрлік талдау әдісі
- 4.2.9.4 Текстуралық талдау әдісі
- 4.2.9.5 Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) әдісі
- 4.2.9.6 Трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЭМ) әдісі
- 4.2.9.7 Термогравиметриялық (ТГА) талдау әдісі
- 4.2.9.8 Наноцеллюлозаның орташа бөлшек өлшемдері мен Zeta потенциалдары
- 4.2.9.9 Ультракүлгін (УК) спектроскопия әдісі
- 4.2.9.10 Индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектроскопия (ICP-MSA) әдісі

5 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

- 5.1 Шикізаттың химиялық құрамы
- 5.2 МСС-ның сапа көрсеткіштері
- 5.3 МСС-ның физико-химиялық қасиеттері
- 5.3.1 ИҚ-спектроскопиялық талдау
- 5.3.2 СЭМ талдау
- 5.3.3 X-рау дифрактометрлік талдау
- 5.3.4 ТГА талдау
- 5.4 Бөлім бойынша қорытынды
- 5.5 МСChydrogel негізінде алынған гидрогельдердің кинетикалық сипаттамасы
- 5.5.1 МСChydrogel негізіндегі гидрогельдердің суда ісіну кинетикасы мен дәрежесі
- 5.5.2 МСChydrogel негізіндегі гидрогельдердің ісіну-жиырылу кинетикасына рН ортаның әсері
- 5.5.3 МСChydrogel негізіндегі гидрогельдердің ісіну-жиырылу кинетикасына иондық күштің әсері

- 5.5.4 MCCHydrogel негізіндегі гидрогельдердің ісіну-жиырылу кинетикасына органикалық еріткіштің әсері
- 5.6 MCCHydrogel негізіндегі гидрогельдердің физико-химиялық қасиеттері
 - 5.6.1 Текстуралық талдау әдісі
 - 5.6.2 СЭМ талдау
 - 5.6.3 ИҚ-спектроскопиялық талдау
 - 5.6.4 X-рау дифрактометрлік талдау
 - 5.6.5 ТГА талдау
- 5.7 MCCHG₁₀ гидрогелдің топырақтағы ылғалды ұстау мүмкіншілігі мен биоыдырау қасиеті
- 5.8 Бөлім бойынша қорытынды
- 5.9 CNF-ның физико-химиялық қасиеттері
 - 5.9.1 CNF алудағы шикізат:FA г/мл тиімді гидролиздеу қатынасын, орташа бөлшек өлшемдерін және дисперстілігін анықтау
 - 5.9.2 УК-спектроскопиялық талдау
 - 5.9.3 ИҚ-спектроскопиялық талдау
 - 5.9.4 X-рау дифрактометрлік талдау
 - 5.9.5 СЭМ талдау
 - 5.9.6 ТЭМ талдау
 - 5.9.7 ТГА талдау
- 5.10 Бөлім бойынша қорытынды
- 5.11 CNC-ның физико-химиялық қасиеттері
 - 5.11.1 CNC орташа бөлшек өлшемдерін және дисперстілігін анықтау
 - 5.11.2 ИҚ-спектроскопиялық талдау
 - 5.11.3 X-рау дифрактометрлік талдау
 - 5.11.4 СЭМ талдау
 - 5.11.5 ТГА талдау
- 5.12 Бөлім бойынша қорытынды
- 5.13 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің кинетикалық сипаттамасы
 - 5.13.1 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің суда ісіну кинетикасы мен дәрежесі
 - 5.13.2 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасына рН ортаның әсері
 - 5.13.3 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасына иондық күштің әсері
 - 5.13.4 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасына органикалық еріткіштің әсері
- 5.14 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің физико-химиялық қасиеттері
 - 5.14.1 СЭМ талдау
 - 5.14.2 ИҚ-спектроскопиялық талдау
 - 5.14.3 X-рау дифрактометрлік талдау

- 5.14.5 ТГА талдау
- 5.15 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің Cu^{2+} ионын сорбциялау мүмкіншілігі
- 5.16 Бөлім бойынша қорытынды

ҚОРЫТЫНДЫ

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТ КӨЗДЕРІ

ҚОСЫМША – енгізу актісі

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

ASTM D 1348-94 (2008)	Целлюлозаның ылғалдылығын анықтау
ASTM D 588 (2000)	α -целлюлозаның мөлшерін анықтау
МемСТ 18461-93	Күлділікті 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 12.1.2008-77	Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

SFH	- Күнбағыс тұқымы қауызы
RH	- Күріш қауызы
B-SFH	- «Belosnezhka» күнбағыс тұқымы сорты
A-SFH	- «Altai» күнбағыс тұқымы сорты
B-RH	- «Bakanas» күріш тұқымы қауызы
K-RH	- «Kyzylorda» күріш тұқымы қауызы
MCC _{B-SFH}	- B-SFH-тен алынған микрокристалды целлюлоза
MCC _{A-SFH}	- A-SFH-тен алынған микрокристалды целлюлоза
MCC _{B-RH}	- B-RH-тен алынған микрокристалды целлюлоза
MCC _{K-RH}	- K-RH-тен алынған микрокристалды целлюлоза
ПСҚ	- Перокси сірке қышқылы
MCC	- Микрокристалды целлюлоза
CNF	- Целлюлоза наноталшығы
CNC	- Целлюлоза нанокристалы
AAm	- Акриламид
MBA	- Метиленбисакриламид
APS	- Аммоний персульфаты
MCCHydrogel	- MCC негізіндегі гидрогель
MCCHG ₁₀	- Тігуші агенті 10 мг болатын MCC негізіндегі гидрогель
HG _{CNF}	- CNF негізіндегі гидрогель
HG _{CNC}	- CNC негізіндегі гидрогель
ИҚ-спектр	- Инфрақызылспектр
УК-спектр	- Ультра күлгін спектр
СЭМ	- Сканерлеуші электронды микроскоп
ТЭМ	- Трансмиссиялық электронды микроскоп
ТГА	- Термогравиметриялық анализ
ICP-MS	- Индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометр

КІРІСПЕ

Тақырыптың өзектілігі. Соңғы уақытта климаттық өзгерістердің әсерінен ғаламдық жылыну орын алып, су тапшылығы әлем бойынша ауылшаруашылық саласына үлкен проблема тудырып отыр. Антропогендік және климаттық өзгерістер сияқты әр түрлі факторлардан туындайтын құрғақшылықтың әсерінен жер қабатының деградацияға ұшырау қаупі де жоқ емес. Бұл мәселе Қазақстан Республикасына да тән. Қазақстанда ауылшаруашылығы мақсатында қолданылатын жерлердің ішінде суармалы алқаптардың үлесі 0,7%-ды ғана құрайды [1]. Бұл агроиндустрия саласының құрғақшылық мәселесімен күресуде жаңа стратегия әзірлеу өте маңызды екендігін білдіреді. Сонымен қатар, бұл мәселе өз кезегінде отандық ғалымдардың құрғақшылықты жойып, ауылшаруашылық дақылдарының өнімділігін арттыру мақсатында инновациялық материалдар әзірлеу бағыты бойынша терең зерттеулер жүргізу қажеттігін көрсетеді.

Соңғы бірнеше онжылдықтағы зерттеу нәтижелері топырақтың шөлейттенуі, эрозиясы мен физико-химиялық қасиеттерін жақсартуда полимер негізіндегі гидрогельдік материалдарды қолданудың маңызы зор екендігін айқындады [2]. Алайда, топырақ экологиясын жақсарту бағытында жүргізілген зерттеу жұмыстарының көпшілігінде синтетикалық полимерлерден алынған суперабсорбенттер қолданылған. Синтетикалық полимерден алынған гидрогельдер топырақ түйіршіктерінің бірігіп қатаюуына және сортаңдануына, ауа өткізгіштігінің нашарлауына, сонымен қатар, өсімдік тамырларының жетілуі мен қоректік заттарды қабылдауына, топырақ микрофлорасына кері әсерін тигізетіндігі және микропластикпен ластану деңгейінің артуына әкелетіндігі белгілі.

Бүгінгі таңдағы тағы бір өзекті мәселе – ол күн санап өсіп келе жатқан өнеркәсіптік белсенділіктің әлемдік суды тұтынудың шамамен 20%-ына ие бола отырып, су жүйелерін әртүрлі токсикологиялық заттармен ластауы болып отыр. Бұл – экожүйеге орны толмас зиян келтіріп, ауыз суға қолжетімділіктің төмендеуіне әкеледі. Ауыр металдан тұратын ластаушы заттар қалдық су арқылы қоршаған ортаға үздіксіз таралады [3]. Қалдық суда ауыр металл иондарының болуы олардың қоршаған ортаға және экологиялық циклдерге еніп, жануарлар, микроорганизмдер және өсімдіктер бойына таралуына әкеледі.

Дүние жүзінде халық санының күрт өсуі – адам популяциясын азық-түлікпен қамтамасыз ету мақсатында ауылшаруашылық шикізаты өндірісінің артуына әкеліп отыр. Сәйкесінше, жылына ауылшаруашылық саласынан бірнеше миллион тонна қалдық түзіледі. Көп жағдайда оны баламалы шикізат ретінде толыққанды екіншілік пайдалану жолға қойылмаған, негізінен агроқалдық энергия көзі ретінде биоотын алуға пайдаланылады.

Осы орайда жыл сайын 75 миллион тоннадан астам целлюлозалық талшық алынса [4], оның басым бөлігі орман ағаштарын пайдалану арқылы жүзеге асырылатындығын атап өткен дұрыс. Құрамы целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин сияқты лигноцеллюлозалық материалдарға өте

бай ауылшаруашылық қалдықтарын кәделі жүзеге асырып, қайта жаңартылатын биоресурс ретінде жасыл химия қағидасы негізінде тиімді өңдеу технологиясын әзірлеу мен құнды материалдар алу - тұрақты даму мақсатына жетудің негізгі жолы болып отыр.

Целлюлозаның механикалық беріктікті жақсарту, гель түзу, ылғалды ұстау, сорбциялау, жылу өткізгіштік, төмен уыттылық, меншікті бетінің жоғары болуы сияқты бірегей қасиеттері, одан әртүрлі биокөпозиттік материалдар алу мүмкіншілігін арттырады [5]. Соның ішінде целлюлоза және оның туындылары негізінде ылғалды сіңіру сыйымдылығы үлкен, биологиялық ыдырауға бейім, әрі ауыр металл иондарын сорбциялауға қабілетті гидрогельдік материалдарды синтездеу, оны ауылшаруашылық, медицинада, фармацевтика салаларында қолдану аясын арттырады.

Ауылшаруашылық қалдықтарынан целлюлозалық материалдар алу бойынша біршама зерттеулер бар. Алайда, Қазақстан аумағында өсетін ауылшаруашылық дақылдары, атап айтқанда, күнбағыс, күріш, бидай сабаны мен қауызы, жүгері жапырағы мен сабаны, соя, мақта өндірісінің қалдықтары сияқты шикізат көзінен микрокристалдық целлюлоза (МСС) алу әдістемесін оңтайландыру, МСС-дан нанокристалды және наноталшықты целлюлоза синтездеу, одан көпозиттік материалдар алу бойынша зерттеу жұмыстары әлі де аз болып отыр. Соның ішінде, күнбағыс тұқымы қауызын (SFH) қайта өңдеу арқылы наноцеллюлозалық материалдар алу бойынша зерттеулер жоқтың қасы десе де болады. Әдеби шолу барысында SFH-тен наноцеллюлоза алу бойынша санаулы ғана зерттеу жұмыстары жүргізілгені анықталды. Зерттеу барысында Қытай ғалымдары SFH-ті алдын-ала сілтілік жолмен өңдеп, натрий гипохлоритімен ағарту арқылы алынған МСС-дан күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен CNC алуды зерттеген. Марокко ғалымдары SFH-ті алдын-ала сілтілік жолмен өңдеп, буферлі ацетат (NaOH және мұзды сірке қышқылы) және натрий хлоритімен ағарту арқылы алынған МСС-дан күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен CNC алған. Ал, CNF алуда шикізат көзі ретінде күнбағыс тұқымы қауызын қолдану бойынша жасалған зерттеу жұмыстары табылған жоқ.

Осы уақытқа дейін целлюлоза алуда экологиялық және экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып келген дәстүрлі сілтілік-қышқылдық өңдеу әдістері қолданылып келеді. Бұл өз кезегінде балама, әрі экологиялық қауіпсіз әдістерді іздестіру қажеттілігін тудырып отыр. Осы бағыт бойынша соңғы уақытта зерттеушілердің назары «жасыл» әдіске жақын органосольвенттік делигнификациялау әдісіне ауып отыр. Бұл әдіс – биомассадан целлюлоза алуда тиімділігі жоғары және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленеді. Негізгі артықшылықтарының бірі – қолданылатын еріткіштер мен реагенттерді бірнеше мәрте қайталап қолдану мүмкіншілігі [6]. Мұндай қайталама қолдану циклі өндіріс процесінің экономикалық тиімділігін арттырып қана қоймай, қоршаған ортаға түсетін жүктемені де едәуір төмендетуге мүмкіндік береді.

Әсіресе, пероксисірке қышқылын негізге алған органосольвенттік тотықтыру әдісі целлюлозалық материалдар алуда аса перспективалы болып

саналады. Пероксисірке қышқылы бұл процесте бір мезетте тотықтырғыш және еріткіш қызметін атқарады. Ол өсімдік биомассасының құрамындағы лигниннің фенилпропан құрылымына электрофильді шабуыл жасау арқылы конденсация процесін қоздырып, лигниннің ыдырауын қамтамасыз етеді. Осылайша, целлюлоза құрамындағы қалдық лигнин мөлшерін барынша азайтып, жоғары сапалық көрсеткіштерге ие целлюлоза алуға мүмкіндік береді. Алайда, осы уақытқа дейін пероксисірке қышқылын алу үшін мұздатылған сірке қышқылы қолданылып отыр. Сірке қышқылы концентрациясын біршама төмендету [7] зерттеуде жүзеге асып, экология және экономика жағынан тиімді «жұмсақ» әдіс әзірленген. Дегенмен, бұл әдісті әлі де жетілдіру, яғни делигнификациялаушы пероксисірке қышқылының шикізатқа қатысты көлемін целлюлоза шығымына әсерін тигізбейтін төмендету әлі де өзекті болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты. Ауылшаруашылық қалдығынан алынған целлюлозадан гидрогельдік материалдар әзірлеу, олардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу және қолдану аясын анықтау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер жүзеге асты:

1. Қазақстан Республикасы аумағында өсетін күнбағыс (*Helianthus annuus* L) тұқымы қауызы (SFH) мен күріш (*Oryza*) қауызынан (RH) органосольвенттік тотықтырудың «жұмсақ» әдісін жетілдіру арқылы микрокристалды целлюлоза (MCC) алу, оның сапалық көрсеткіштері мен физико-химиялық қасиеттерін зерттеу;

2. MCC және суда ерігіш полимер (AAm) негізінде гидрогельдер (MCChydrogel) алу, оның физико-химиялық және кинетикалық қасиеттерін анықтау;

3. MCChydrogel-дің топырақтағы ылғалды ұстау мен биоыдырау мүмкіншілігін зерттеу;

4. MCC-дан наноталшықты (CNF) және нанокристалды (CNC) целлюлоза алу және олардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу;

5. CNF, CNC және суда ерігіш полимер (AAm) негізінде алынған гидрогельдердің Cu^{2+} ионын сорбциялау мүмкіншілігін анықтау.

Зерттеу нысаны: Ауылшаруашылық қалдығы болып табылатын күнбағыс тұқымы (SFH) және күріш қауызы (RH) шикізаттарынан алынған микрокристалды және наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдік материалдар мен олардың сорбциялық қасиеті.

Зерттеудің ғылыми-техникалық деңгейі және ғылыми-зерттеу жұмысының метрологиялық қамтамасыз етілуі.

Ғылыми-зерттеу жұмысы барысында классикалық және заманауи физико-химиялық зерттеу әдістері қолданылды. Жетілдірілген «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алынған MCC және одан синтезделген CNF, CNC-тың сапа көрсеткіштері, бөлшек өлшемі, заряды, оптикалық жұтылуы, химиялық құрылымы, кристалдық құрылысы, беттік морфологиясы және термиялық тұрақтылығы физико-химиялық талдау әдістерін қолдана отырып, Махатма Ганди университетінің Халықаралық және университетаралық наноғылым және нанотехнология орталығында (Үндістан-686560, Керала,

Коттаям), Назарбаев университеті, Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті инженерлік бейінді зертханасы және С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті ұжымдық қолданыстағы Ұлттық ғылыми зертханасында жүргізілді.

Жетілдірілген «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алынған МСС-ның 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. МСС-ның 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 МСС мен наноцеллюлозаның физико-химиялық қасиеттері, атап айтқанда: оптикалық жұтылуы УК-спектрофотометрінде (PE-5400UV, Russian), химиялық құрылымы ИҚ-спектрометрінде (FTIR FT-801 Simex, Russian), кристалдық құрылысы рентгендік 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 Ауылшаруашылық қалдығы болып табылатын күнбағыс (SFH) және күріш (RH) қауызынан МСС алудың «жұмсақ» органосольвенттік әдісі делигнификациялаушы агент – сірке қышқылының концентрациясын төмендету арқылы жетілдірілді және МСС-дің сапалық көрсеткішіне шикізаттың сорттық ерекшелігі мен шикізат өсірілген аймақтың әсері салыстырмалы түрде анықталды.

2 SFH және RH қауызынан МСС-ны сірке қышқылының концентрациясын 52%-дан 44%-ға төмендете отырып, жетілдірілген «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алу барысында тиімді гидромодуль SFH және RH үшін сәйкесінше 1:12 және 1:10 г/мл болатындығы анықталды.

3 SFH-тен алынған МСС және акриламид (AAm) мономерінің 1:1 қатынасында, әр түрлі тігуші агенттің көмегімен гидрогельдер синтезделіп, ондағы тігуші агенттің 10мг мөлшерінде MCChydrogel-дің суда ісіну дәрежесі 1176%-ды құрап, суды сорбциялаудың ең жоғарғы мәніне ие болатындығы белгілі болды. MCChydrogel 5 күн ішінде топырақ бойындағы суға қанығып, 35 күнде сорбцияланған суды қайтадан топыраққа жібере отырып, коллапсқа ұшырайтындығы және 77 күнде гель өз көлемінің 66% жоғалта отырып, биологиялық ыдырауға ұшырайтындығы зерттелді.

4 SFH-тен алынған МСС-дан құмырсқа қышқылдық (FA) гидролиздеу әдісі арқылы целлюлоза наноталшығы синтезделіп, МСС:FA үшін тиімді гидромодуль сәйкесінше 1:20 г/мл болатындығы анықталды. CNF-ның шығымы 71,09%, Zeta-потенциалының мәні -15,8 мВ-ке тең болатын CNF негізінде гидрогелдік сорбент синтезделіп, оның Cu^{2+} ионын

сорбциялау мүмкіншілігі зерттелді. Нәтижесінде HG_{CNF} гидрогелімыстың модельді ерітіндісінен 48,4% Cu^{2+} ионын сорбциялайтындығы белгілі болды.

5 Күкірт қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы МСС-дан алынған CNC негізінде синтезделген HG_{CNC} гидрогелдік сорбенттің мыстың модельді ерітіндісінен 51,5% Cu^{2+} ионын сорбциялайтындығы анықталды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. SFH және RH қауызынан МСС-ны «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алуда қолданылатын сірке қышқылының концентрациясын 52%-дан 44%-ға дейін төмендету арқылы жетілдіру – шикізат:пероксисірке қышқылының тиімді гидромодулін сәйкесінше SFH және RH үшін 1:12 және 1:10 г/мл-ге дейін төмендетеді. Майлылығы жоғары, атап айтқанда 52-54% болатын *Altai* SFH сортына қарағанда, майлылығы төмен, яғни 33,7% болатын *Belosnezhka* сортының МСС шығымы $50,69 \pm 2\%$ болып, сәйкесінше α -целлюлоза мөлшері де жоғары (67,53%) болады. Сонымен қатар, майлылығы жоғары SFH сортынан МСС алу үшін салыстырмалы түрде оптималды гидромодуль саны 2 мл артық жұмсалады. Яғни, целлюлоза алу үшін SFH-тің майлылығы төмен сорты тиімді шикізат болады. Алматы облысында (Бақанас елді-мекені) өсірілетін күріш қауызынан (RH) алынатын МСС-мен салыстырғанда $\text{MCC}_{\text{K-RH}}$, яғни, Қызылорда күріші қауызынан алынатын МСС шығымы 7,58%-ға артық болады және гидромодуль саны 1:10 г/мл-ге тең.

2. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС және акриламид (AAm) мономерінің 1:1 массалық қатынасында, 10, 15 және 20 мг болатын тігуші агенттің көмегімен синтезделген гидрогель ішінен суда ісіну дәрежесі - 1176% және механикалық беріктілігі 27МПа болатын МВА мәні 10 мг-ға тең MCCHG_{10} гидрогелі тиімді болады. MCCHG_{10} гидрогелі 5 күн ішінде модельді топырақ бойындағы суға қанығып, 35 күнде сорбцияланған суды қайтадан топыраққа жібере отырып, коллапсқа ұшырайды және 77 күнде өз көлемінің 66% жоғалта отырып, биологиялық ыдырауға ұшырайды.

3. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-ны құмырсқа қышқылдық (FA) гидролиздеу арқылы целлюлоза наноталшығын (CNF) алуға қажетті МСС:FA тиімді гидромодулі 1:20 г/мл тең, сәйкесінше, CNF шығымы 71,09%, zeta-потенциалының мәні – 15,8 мВ-ті құрайды.

4. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-ны күкірт қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы алынған CNC негізіндегі және CNF негізіндегі гидрогельдердің мыстың модельді ерітіндісінен 51,5% және 48,4% Cu^{2+} ионын сорбциялайды.

Докторанттың жеке үлесі. Докторант диссертациялық жұмысын орындау барысында өз бетінше әдеби дерек көздерін сараптап, қойылған мақсат пен міндеттерге сәйкес тәжірибелік зерттеулер жасап, физико-химиялық талдау жүргізді. SFH және RH-тен МСС алудың «жұмсақ» органосольвенттік әдісін делигнификациялаушы агент – сірке қышқылының концентарциясын төмендету арқылы жетілдіріп, МСС-ден қышқылдық

гидролиз әдісімен алынған CNF және CNC негізінде гидрогельдік сорбенттер синтезін жүзеге асырды. Алынған зерттеу нәтижелеріне теориялық, практикалық талдау жасап, диссертациялық жұмыс түрінде қорытындылап жазды.

Зерттеудің ғылыми және практикалық маңыздылығы

Ауылшаруашылық қалдықтарынан қосымша өндеуді талап етпейтін «жұмсақ» әдіспен және делигнификациялаушы агент – сірке қышқылының концентрациясын неғұрлым төмендете отырып, жетілдіру арқылы алынған целлюлозалық материалдардың практикалық маңыздылығы өте жоғары. Аталмыш әдістің қоршаған ортаға техногендік әсері аз, экологиялық тиімді. Гидролиздеу арқылы алынған целлюлоза наноталшығы және нанокристалы негізіндегі гидрогельдік материалдарбиоүйлесімді, биоыдырауға бейім, суды сіңіру сыйымдылығы жоғары, ауыр металл иондарын сорбциялауға бейім болғандықтан, агроөнеркәсіпте шөлейт жердегі топыраққа ылғалды ұстап тұратын сорбент ретінде, фармацевтика, медицина салаларында, өндірістік қалдық суды тазартуда кеңінен қолданысқа ие бола алады. Сондай-ақ, студенттерге, магистранттарға химиялық технология, зерттеудің физико-химиялық әдістері, жоғары молекулалық қосылыстар химиясы сияқты пәнді оқыту барысында қосымша материал және зертханалық жұмыс ретінде қолданылу мүмкіншілігі жоғары болып табылады (Қосымша А).

Ғылыми жұмыстың жоспармен байланысы. Зерттеу жұмысы С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің Ұжымдық қолданыстағы ұлттық ғылыми зертханасының негізгі ғылыми зерттеу бағытына сәйкес және АР23490029 «Егістік жердің ылғалдылығы мен құнарлылығын арттыруға арналған мультикомполиттік биогидрогель әзірлеу», АР 19677542 «Қазақстан Республикасының агроөнеркәсіптік кешені қалдықтарынан ауыл шаруашылық өнімдерін сақтау және тасымалдауға арналған «ақылды» және жеуге жарамды нанокмполиттік қаптама алу» және АР19579302 «Жеміс-жидек дақылдарын егу кезінде жабын ретінде қолдануға арналған антибактериалды және биоыдырайтын ылғал сақтаушы пленка әзірлеу» атты ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық жобаларды гранттық қаржыландыру жұмыстары аясында орындалды.

Жұмыстың талқылануы. Диссертациялық жұмыстың негізі нәтижелері келесі конференцияларда баяндалып, апробациядан өтті:

1. «International conference on recent advancements in nanotechnology for sustainable development» (11th-12th November, 2022) Maharaja Agrasen University, India;
2. «International Hybrid Conference On Nano Structured Materials And Polymers. ICNP 2023» (12th-14th May, 2023) Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India;
3. «International Conference on Polymers, Composites, Nanocomposites & Biocomposites-2023 (ICPCNB-2023)» (11th-13th December, 2023) SatbayevUniversity, Almaty, Kazakhstan;

4. «International Conference on Polymers, Composites, Nanocomposites & Biocomposites-2024 (ICPCNB-2024)» (8th-10th November, 2024) Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India.

5. «International Conference on Polymers and Nanomaterials (ICPN-2025)» (21th -23th March, 2025) Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India.

Зерттеу нәтижелерінің басылымда жарық көруі. Зерттеу нәтижесі бойынша 4 ғылыми-зерттеу еңбектері жарияланды. Оның ішінде:

ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігінің ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитеті (ҒЖЖБССҚК) ұсынған ғылыми басылымда – 2 мақала:

1. «International Journal of Biology and Chemistry» журналы, Q4;

2. «Chemical Bulletin of Kazakh National» журналы, Q4.

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

1. «Journal of Polymer Science» - CiteScore-6.3, процентиль-73% Q2 IF=3.9;

2. «Journal of Polymer Science» - CiteScore-6.3, процентиль-73% Q2 IF=3.9;

Халықаралық конференция материалдарында 3баяндама тезистері жарияланды.

Диссертацияның құрылысы мен көлемі. Диссертация кіріспе, бес бөлім, қорытынды, 348 пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымшадан тұрады. Диссертация компьютерде терілген 147 беттен, 55 суреттен, 15 кестеден тұрады.

1 АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН МИКРОКРИСТАЛДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ

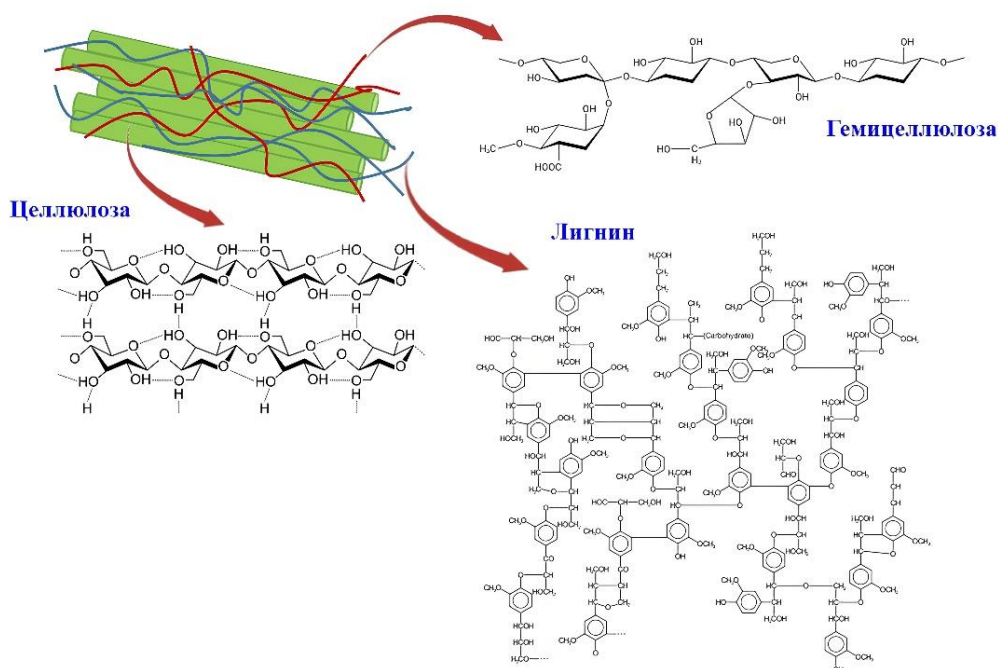
1.1 Целлюлоза алуда қолданылатын шикізат көздері және олардың химиялық құрамы мен қасиеттері

Қазіргі уақытта дүние жүзінде халық санының күн сайын өсуіне байланысты адам популяциясын азық-түлікпен қамтамасыз ету, сәйкесінше ауылшаруашылық шикізаты өндірісінің артуына әкеліп отыр. Бұл дүние жүзіндегі ауылшаруашылық саласына үлкен әсерін тигізеді [3]. Адамдардың азық-түлік қажеттіліктерін қамтамасыз ету мақсатында ауылшаруашылық мамандары мен ғалымдар агро өнімдерді әртүрлі жолдармен көбейтуде [1,3]. Сәйкесінше, ауылшаруашылық өнімдерінің өндірісі артқан сайын, агроқалдықтардың көлемі арта түсетіндігі белгілі. Осыған байланысты, соңғы уақытта дүние жүзі ғалымдары – жаңа материалдар алуда талшықты материалдардың көзі ретінде арзан және жыл сайын жаңартылатын өсімдік шикізатын, соның ішінде ауылшаруашылық қалдықтарын қайта өңдеуге үлкен қызығушылықпен қарап отыр. Сонымен қатар, қазіргі кезде ауылшаруашылығы өнімі мен бау-бақша дақылдарының өнімділігін шектейтін өсімдік аурулары сияқты факторларды жойып, өнімділікті арттыру үшін пестицидтерді, фунгицидтерді және химиялық тыңайтқыштарды да көптеп пайдалануда. Алайда, бұл химиялық заттар өз кезегінде адамға, қоршаған ортаға кері әсерін тигізіп, тіпті белгілі бір уақыт өткеннен кейін топырақ қабатының бұзылуына әкеледі [4]. Мұндай жағдайда, өсімдік шикізаты мен ауылшаруашылық қалдықтарын «жасыл» әдіспен қайта жаңарта отырып, синтезделген табиғи полимерлерді ауылшаруашылығы саласына қайта қолдану - осы мәселенің ұтымды шешімі болып табылады.

Егістік алқаптары мен бау-бақша дақылдары өндірісіндегі өнімнің артуынан миллиондаған тонна ауылшаруашылық қалдықтары қалады. Ауылшаруашылық қалдықтарының жыл сайынғы өсу қарқыны орташа есеппен 5–10% құрайды. Бұл қоршаған орта үшін қолайсыздық тудырады, себебі мұндай қалдықтарды утилизациялау су, топырақ және ауаның ластануына әкеледі [5,6]. Мәселен, күріш, бидай, жүгері сабаны және қант қамысы сияқты өнімдер тиісінше шамамен 731 млн, 354 млн, 203 млн және 180 млн тонна өндіріледі. Олардың ішінде Азия материгі күріш сабанының ең көп мөлшерін өндіреді. Жеміс-жидек қауызы мен қалдықтары да ауылшаруашылық қалдықтары өндірісін арттыра түсетін материалдар болып табылады. Егіс алқаптарында және биомассаны өңдеу кезінде жинақталған мұндай қалдықтар қосымша утилизациялауды қажет ететіндігі айқын. Өнім қалдықтарын жағу парниктік газдардың, басқа да ластаушы заттардың көп мөлшерін шығарады. Сондықтан да, ауылшаруашылық қалдықтарынан табиғи полимерлер мен басқада құнды материалдар алу үшін, оны шикізат көзі ретінде қолданудың тиімді технологиясын жасау, яғни, табиғи ресурстарды кәдеге жарату мәселесі әлі күнге дейін өзекті болып келеді.

Жалпы, ауылшаруашылық қалдықтары – бұл ауылшаруашылық өнімдерінің қалдықтары мен мал шаруашылығы қалдықтары сияқты пайдалануға жарамсыз материалдар (қатты немесе сұйық) және тамақ

өндірісінің жанама өнімдері [6,8]. Қазіргі уақытта қолданылатын табиғи өсімдік талшықтарының орасан зор байлығын алу үшін ауылшаруашылық қалдықтарынан алынған табиғи талшықтарды пайдалану көбірек даму мен назар аударуды қажет етеді. Ауылшаруашылық қалдықтары целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин сияқты лигноцеллюлозды материалдардан (1-сурет) және күл мен ақуыздың ең аз мөлшерінен тұрады [9,10]. Агроқалдықтардың негізгі құрамдас бөлігі ретінде целлюлоза 32-65% құрайды. Ол тығыздығы төмен және жоғары механикалық қасиеттері бар нығайтқыш материал ретінде пайдаланылады [11,12,13]. Құрамында целлюлоза бар ауылшаруашылық қалдықтары экологиялық және экономикалық жағынан тиімді болғандықтан әртүрлі салада қайта пайдалануға болатын шексіз ресурстар болып табылады [14,15]. Яғни, шикізат қорының қолжетімділігі, қайта жаңартылатыны, биоүйлесімділігі және материалдарға биоыдырағыш қасиет беруі биокөмпозиттік материалдар синтездеуге қолайлы, әрі оларды ауыл шаруашылығында, медицинада және тамақ өнімдерінде пайдалану мүмкіншілігі жоғары. Ауылшаруашылық қалдықтарының үлкен көлемі целлюлоза болып табылады. Дегенмен, гемицеллюлоза мен лигнин целлюлозаны бөліп алуда кедергі жасайтын факторлар болып табылады. Егер олар целлюлозаны алу кезінде бөлініп алынбаса, целлюлоза өнімділігін төмендетеді. Сондықтан, ауылшаруашылық қалдықтарындағы жанама өнімдерді жою үшін әртүрлі әдістерді қолдану қажет.



Сурет 1 – Ауыл шаруашылық қалдықтарының лигноцеллюлоздық құрамы

Целлюлоза талшықтарын құрайтын агроқалдықтардың 10%-ы биокөмпозиттер, автокөлік саласы және биомедицина саласында бағалы заттарды өндіруде қолданылады [16]. Жылдық өндірісі 7,5-тен 1010 тоннаға дейін жететін целлюлоза биосферада өндірілетін ең көп жаңартылатын органикалық материал болып табылады [17]. Целлюлоза әдетте жоғары

сатыдағы өсімдіктердің негізгі құрылымдық компонентін құрайтын, өсімдік жасушаларының қабырғаларының құрылымын сақтауда маңызды рөл атқаратын талшықты, механикалық берік, суда ерімейтін материал болып келеді [17]. Оның таралуы биологиялық топтардың түріне қарай әртүрлі болуы мүмкін. Әрбір организмнің экологиялық және физиологиялық қажеттіліктеріне байланысты, целлюлоза мен оның аналогтары (мысалы, хитин) жан-жақты рөлдер атқара алады. Сонымен қатар, целлюлозаны балдырлар, саңырауқұлақтар, бактериялар, туникаттар (Tunicates), амебалар сияқты басқа да су асты тірі организмдерінен де табуға болады [18]. Бірақ, су өсімдіктерінде целлюлозаның мөлшері өте аз, тіпті кейбіреуінде кездеспеуі де мүмкін. 2-суретте потенциалды целлюлоза алуға болатын ауылшаруашылық қалдықтарының көздері көрсетілген.



Сурет 2 – Целлюлоза алынатын потенциалды ауылшаруашылық қалдықтарының түрі

Бидай ([лат. *Triticum*](#)) – астық тұқымдасына жататын аса маңызды дәнді-дақыл. Ол Орталық Азия аймағының 225 млн га жерін алып жатыр және әлемдік өндірісі 750 млн тоннаға жетеді. Бидай өндіруден Үндістан екінші орынды иемденеді. Ол 109,52 миллион тонна бидай өнімін алып, дүниежүзі бойынша бидай көлемінің 13% үлесіне ие [12]. Бидай сабаны дүние жүзінде екінші ірі лигноцеллюлозды материал болып табылады. Бұл ресурс негізінен үш маңызды қолданысқа ие: электр қуатын алу үшін тікелей жағу, жанармай этанолын өндіру және жем өндіру [19]. Бидай сабаны экологиялық таза процестерде биоотын өндіру үшін пайдаланылады [12]. Бидай сабаны, басқа биомассаға қарағанда салыстырмалы түрде азырақ пайдалы, бірақ оның биоэтанол өндіруде әлеуеті мен өнімділігі жоғары [12].

Бидай сабаны химиялық құрамы жағынан целлюлоза, көмірсу, протеин, май және калий, кальций, магний, фосфор, темір сияқты басқа да

көптеген минералды заттарды құрайды. Сонымен қатар, бидай сабанында целлюлоза мөлшері жоғары, оның жалпы құрамының 30-40%-ын құрайды. Ал, лигниннің мөлшері шамамен 10-15% аралығында, гемицеллюлоза 20-30% шамасында кездеседі. Бидай сабанындағы целлюлоза, лигнин және гемицеллюлоза мөлшері әртүрлі жағдайларға байланысты өзгеруі мүмкін.

Жүгері ([лат. *Zea mays L.*](#)) – астықтұқымдасына жататын бір жылдық дақылдардың бірі. 1990-2010 жылдар аралығында дүниежүзілік жүгері өндірісі жылына 100 млн тоннадан 688 млн тоннаға дейін өссе, 2014 жылы жаһандық жүгері өндірісі 969 млн тоннаға, ал 2017 жылы 1031 млн тоннаға жеткен [20]. Қазіргі уақытта ол шамамен 160 млн га алқапта егіледі, астықтың орташа өнімділігі 4,6 т/га. Кейбір Батыс елдерінде, мысалы, АҚШ-та жүгерінің жылдық тұтынуы жан басына шаққанда 200 кг-нан асады [21]. Жүгері дүние жүзіндегі 147 млн гектарға дейін агроклиматтық аймақтарды қамти отырып [22], 3000-нан астам өнімге жем, отын, азық-түлік және талшық бере алады [22,23]. Бұл, қайта жаңартылатын шикізат көздерінің қоры әр жыл сайын айтарлықтай мөлшерде жинақталатындығын көрсетеді.

Жүгері жапырағы мен жүгері сабанының құрамындағы көмірсулар негізінен целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннен тұрады. Олардың мөлшері өсімдіктің өсу кезеңіне, түріне және өңдеу жағдайына байланысты өзгеруі мүмкін. Орташа алғанда, жүгері жапырағы мен сабанының көмірсу құрамдары келесідей: целлюлоза – 35-45%, гемицеллюлоза – 25-30%, лигнин – 5-15% құрайды. Ал, жүгері сабанының құрамындағы көмірсулардың мөлшері: целлюлоза – 40-50%; гемицеллюлоза – 20-30%; лигнин – 10-20% мөлшерде кездеседі. Целлюлоза өсімдік жасушаларының беріктігі мен қаттылығын қамтамасыз етсе, гемицеллюлоза механикалық икемділік пен тығыздық береді. Сонымен қатар, гемицеллюлоза суды байланыстыру қабілетіне ие болғандықтан өсімдіктегі ылғалдылықты сақтауға көмектеседі. Жүгері жапырақтарында лигниннің аз мөлшері олардың икемділігіне, ал сабағында көп мөлшері өсімдіктің қаттылығы мен тұрақтылығын арттырады. Жүгері жапырағы мен сабанында көмірсу құрамының жоғары болуы оларды биоотын, қағаз өндірісі, композиттік материалдар және мал азығы ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, жүгері сабаны органикалық заттардың құрамын тиімді түрде жақсарта алады, топырақ құнарлылығын арттырады және топырақтың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсартады [24,25].

[26,27,28] зерттеулерде жүгері дәнінің химиялық құрамы зерттеліп, глюкозаның мөлшері 34-47,1%, хилоза 27-31,1%, арабиноза 2,4-5,4%, галактоза 0,8-2,2%, манноза 0,1-0,2%, ацетильді топ 0,3-3,07%, урон қышқылы 1,8-3,45%, лигнин 9,4-18,8%, күлдің мөлшері 1,2-2,5% аралығында болатындығы анықталған. Жүгері дәнінің целлюлозалық құрамында ксиландар жиі кездеседі. Ол әдетте 2:07:19 қатынасында 4-О-метил-Д-глюкурон қышқылы, L-арабиноза және дксилозадан түзілген химиялық құрылымға ие [29]. Ксиландар мен басқа қанттар жүгері дәнін биоотын, белсендірілген көмір, брикеттер, микроорганизмдер арқылы ыдырау немесе

басқа биоөнімдер өндіруде маңызды шикізат көзі ретінде қолдануға мүмкіндік береді [30,31].

Қант қамысы ([лат. Saccharum](#)) – астықтұқымдасына жататын көп жылдық өсімдік. Өсімдік биомассасының негізгі құрамдас бөлігі лигнин, гемицеллюлоза және целлюлоза сияқты лигноцеллюлозды материалдар болып табылады. Өсімдік биомассасынан алынатын ауылшаруашылық өнімдері өнеркәсіптік биополимерлерді өндіру үшін тұрақты, жаңартылатын және қымбат емес шикізат ретінде қызмет ете алады [32]. Мысалы, қант қамысының целлюлозасы шамамен 40–50% құрайды [33]. Оқшауланған целлюлозалы талшықтар және олардың туындылары тығыздығы төмен, бетінің ауданы жоғары және жақсы механикалық беріктілігімен сипатталып, қағаз, қаптама, сенсор алу, суды тазарту және тоқыма бұйымдарынан биомедициналық құрылғыларға және дәрі-дәрмек жеткізуде қолдануға мүмкіндік береді [34]. Гемицеллюлоза әдетте С6 және С5 қанттарының әр түрлі түрлерінен тұратын аморфты полимер: D-глюкоза, D-ксилоза, D-манноза, D-галактоза, L-арабиноза, D-глюкурон қышқылы және L-фукозаны құрайды. Гемицеллюлоза аморфты [35] және өсімдік жасушасының қабырғаларындағы целлюлоза талшықтарын байланыстыруға көмектесетін үлкен және күрделі көмірсулар молекуласы болып табылады [36]. Сонымен қатар, гемицеллюлоза целлюлозамен және лигнинмен сутектік байланыс түзе алады, сондықтан оларды «айқаспалы глюкандар» деп те атайды [37,38].

Күріш ([лат. Oryza](#)) – астықтұқымдасына жататын бір немесе көп жылдық өсімдік. Күріш сабаны – жыл сайын 600 миллион тоннаға жуық өндірілетін, егін жинаудан кейінгі егістік алқаптарында қалатын ең мол, жаңартылатын және құны төмен ауыл шаруашылығы қалдықтарының бірі. Мысалы, күріш сабаны Испанияның Валенсия аймағында бірнеше аптаның ішінде ғана 75-90 мың тонна өндіріледі [39]. Ал, Қазақстандағы күріш өндірісі елдегі жалпы ауылшаруашылық алқаптарының 89,4%-ын құрай отырып, сәйкесінше өңірдегі күріш алқаптарында жылына орта есеппен 500 мың тонна сабан, 100 мың тонна қауыз қалады [40,41]. Өкінішке орай, осы уақытқа дейін Қазақстанда күріш қалдығы көп жағдайда пиролиз, биомассалық отын және мал азығы ретінде ғана қолданылып келеді [42]. Себебі, елімізде ауылшаруашылық қалдықтарынан табиғи полимерлер мен басқада құнды материалдар алу үшін, оны шикізат көзі ретінде қолданудың дайын технологиясы жоқ болғандықтан, табиғи ресурстарды кәдеге жарату мәселесі әлі күнге дейін өзекті болып отыр [43].

Жалпы күріш қауызы күріш массасының шамамен 20% құрайды [44]. Химиялық құрамы жағынан көмірсутектерге бай, құрамындағы целлюлозаның мөлшері 30%-ға дейін [45], күріш тұқымының сортына және өсіру жағдайына байланысты лигниннің мөлшері 19-25% аралығында [46,47,48], гемицеллюлозаның мөлшері 20-25% дейін құрайды. [49,50] зерттеулерде күріш қауызынан 35-45% дейін целлюлоза талшықтарын бөліп алуға болатындығы анықталған. Ағаш шикізаттарымен салыстырғанда күріш қауызында гемицеллюлозаның мөлшері көбірек, ал целлюлозаның мөлшері әлдеқайда аз болғандықтан, оны қағаз өндірісінде қолданбайды. Көп

жағдайда күріш қауызы гидролиз өнеркәсібінде қолданылады [51,52]. Күріш қауызының басқа ауылшаруашылық қалдықтарынан айырмашылығы құрамында кремний диоксидінің мөлшері тым жоғары – 16-20% [45,53,54]. Сол себепті, оны отын немесе тыңайтқыш ретінде қолдану тиімсіз болып табылады. Күріш қауызы құрамындағы кремний диоксиді (SiO_2) аморфты кремнезем түрінде кездеседі [45]. Бұл кремний қосылысы күріш қауызының қаттылығын арттырып, оны механикалық тұрғыдан төзімді етеді. Сонымен қатар, кремний диоксидінің гигроскопиялық қасиеттері ауадағы ылғалды сіңіруге және тепе-тең ылғалдылық деңгейін (8–13%) сақтауға мүмкіндік береді. Осы себепті күріш қауызы ылғалға және ұзақ уақыт сақталғанда шіруге төзімді болып келеді [48]. Күріш қауызының тығыздығы 0,1–0,14 кг/м^3 аралығында болғандықтан, ол өте жеңіл және көлемді материал болып табылады. Осы қасиеттерінің арқасында күріш қауызы адсорбент, биожанармай, құрылыс материалы және ауыл шаруашылығы үшін топырақ қоспасы ретінде кеңінен қолданылады [47,48].

Күріш сабаны жоғары күл мөлшеріне (~15–20%) және ақуыздың аздығына байланысты табиғи жағдайда баяу ыдырайды. Оның құрамындағы негізгі көмірсулар: целлюлоза – 30-40%; гемицеллюлоза – 20-25%; лигнин – 10-15%; кремний диоксиді – 3-15%; экстрактивті заттар – 7% [55]. Бұл құрам күріш сабанының беріктігін арттырып, оны биологиялық ыдырауға төзімді етеді. Сонымен қатар, лигнин мен кремний диоксидінің болуы оны құрылыс материалдары мен биокөмпозиттер өндірісі үшін перспективалы шикізат ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Күріш сабанынан алынған целлюлоза негізінен ауыл шаруашылығында суды ұстап тұратын материал, экологиялық таза пластиктер, биоыдырайтын қаптамалар және баяу бөлінетін тыңайтқыштар алуда кеңінен қолданылады [56].

Қарақұмық ([лат. *Fagopyrum esculentum*](#)) – тарандар тұқымдасы, қарақұмық туысына жататын бір жылдық шөп тектес өсімдік. Өзге де дәнді-дақылдар сияқты, қарақұмықты өсіру және өңдеу кезінде сабаны, жеміс қауызы және ұн (немесе кебек) түрінде үлкен тонналық қалдықтар қалады. Мәселен, қарақұмық дәнін қауызынан тазарту барысында 1 тонна астықтан шамамен 200 кг қауыз бөлініп алынады [57,58]. Қауыз көлемі дәнімен бірге астық массасының 20-30% құраса, сабанының жер үсті массасындағы үлесі 42-62% құрайды [59]. Бұл қарақұмықтың сорттық ерекшеліктеріне және өңдеу технологиясына тікелей байланысты. Қарақұмық қауызының қалыңдығы 0,13-0,18 мм аралығында болады, бұл оны механикалық тұрғыдан төзімді етеді.

Целлюлоза алуда қарақұмық дақылының сабаны мен қауызына ерекше назар аударылады. Қарақұмық қауызының химиялық құрамы оның сортына және өсірілу жағдайына тікелей тәуелді. Қауыз құрамындағы негізгі органикалық және бейорганикалық компоненттердің орташа мөлшері 1-кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – Қарақұмық қауызының химиялық құрамы

Химиялық компоненттердің атауы	Құрамы (100 г құрғақ затқа шаққанда)	Зерттеулер
--------------------------------	--------------------------------------	------------

Органикалық компоненттер, %		
1	2	3
Целлюлоза	35-45	[60,61]
Гемицеллюлоза	20-30	[60,61]
Лигнин	10-20	[60,61]
Пентозандар	19,8	[62]
Экстрактивті заттар	5-10	[62]
Майлар мен балауыздар	1-3	[62]
Ақуыз	~4	[62]
Крахмал	~2	[62]
Бейорганикалық компоненттер, %		
Кремний диоксиді (SiO_2)	1-5	[63,64]
Кальций (CaO)	0,5-2	[63,64]
Калий (K_2O)	0,5-1,5	[63,64]
Na_2O	3,91	[63,64]
Фосфор (P_2O_5)	0,2-1	[63,64]
Al_2O_3	1,22	[63,64]
Fe_2O_3	1,3	[63,64]
MgO	3,1	[63,64]
MnO	0,5	[63,64]
SO_3	3,62	[63,64]
Басқа да минералды компоненттер	1-3	[63,64]
Қарақұмық қауызының жеңіл гидролизденетін полисахаридтерінің моносахаридтік құрамы, %		
Ксилоза	63,03	[63]
Арабиноза	4,24	[63]
Глюкоза	16,36	[63]
Галактоза	4,85	[63]
Урон қышқылдары	11,50	[63]

Қарақұмық қауызының химиялық құрамы күрделі болып келеді. Сонымен қатар, оның құрамында кумарин, циннамин қышқылының туындылары, аминқышқылдары, антрацен туындылары, танин сияқты көптеген биоактивті қосылыстар да кездеседі. Дәрумендер құрамы (мг/100 г құрғақ зат бойынша): А дәрумені – 0,003 мг; В1 (тиамин) – 0,16 мг; В2 (рибофлавин) – 0,084 мг; Р (рутин, биофлавоноидтар) – 28,8 мг; Е (токоферол) – 2,3 мг. Бұл көрсеткіштер қарақұмық қауызының биологиялық белсенділігі жоғары екенін көрсетеді, әрі қарақұмық қауызының моносахаридтік құрамы мен дәрумендік құрамы оны биотехнология, тамақ және фармацевтика салаларында қолдануға мүмкіндік береді. Рутин (Р дәрумені) мөлшерінің көп болуы оның антиоксиданттық және капиллярларды нығайтатын қасиеттерін күшейтеді. [58, 65-67] жұмыстарда қарақұмық қауызының сығындысында рутин, витексин, изовитексин,

ориентин, изоориентин, галлат катехині және эпикатехині кездесетіні анықталған. Осылайша, қауыз құрамының көптеген органикалық қосылыстарға бай болуы оны агросалаларда, тамақ өнеркәсібінде, экологиялық материалдар өндірісінде және медицинада кеңінен қолдануға мүмкіндік береді.

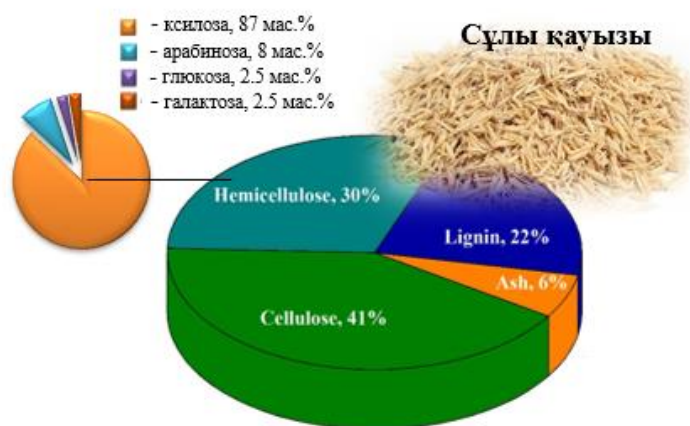
Соя ([лат. *Glycinetax L.*](#)) – бұршақ тұқымдасына жататын бір жылдық шөптесін өсімдік. Ол – өсімдік майының да, ақуыздың да көзі ретінде дүние жүзінде қос мақсатта өсірілетін маңызды дақыл [68]. Дүниежүзілік соя өндірісі 2019 жылы шамамен 334 миллион тоннаны құраған [69]. 2030 жылға қарай сояның жалпы әлемдік өндірісі 371,3 миллион тоннаны құрап, жанама өнімнің мөлшері 29,7-37,1 миллион тоннаға жетеді деген болжам жасалған [70]. Сояны өңдеу кезінде сабан, бұршақ, қауыз сияқты целлюлозаға бай жанама өнімдердің түрлері көптеп түзіледі [71]. Соя қауызы өсімдіктің жалпы массасының 7-8% құрайды [72]. Оның құрамында көптеген пайдалы қосылыстар бар, алайда Қазақстанда соя қауызын биомасса көзі ретінде қолдану бойынша зерттеу жұмыстары аздық етеді. Жалпы соя қауызының құрылымы негізінен целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннен тұрады. Соя қауызының басты ерекшелігі – оның лигноцеллюлозды материал ретінде лигнин мөлшерінің төмен болуында [72]. Бұл ферментативті гидролиздің тиімділігін арттырады, яғни басқа лигноцеллюлозды биомассаға қарағанда гемицеллюлозаларды оқшаулау алдында делигнификацияны қажет етпейді. Бұл оның өңдеуін жеңілдетеді және өндірістік процестерді тиімдірек етеді. Соя қауызының негізгі гемицеллюлозалары құрамында α -L-арабинофуранозил, L-арабино-4-O-метил-D-глюкуроно-D-ксилан, 4-O-метил-глюкурон қышқылы және α -D-галактоза бірліктері бар. Бұл құрылымдар соя қауызының ерекше қасиеттерін анықтайды. Сонымен қатар, бұл гемицеллюлозалар оңай гидролизденіп, гексоза (манноза, глюкоза және галактоза) және пентоза (арабиноза және ксилоза) қанттарына айналады. Бұл қанттар әрі қарай отын этанолына және басқа да құнды химиялық заттарға, соның ішінде фурфурал, 5-гидроксиметилфурфурал (HMF), ксилит және леулин қышқылына айналуы мүмкін. Бұл өнімдер биоотын және жасыл химия салаларында маңызды рөл атқарады. Соя қауызының құрамында лигниннің төмен болуы оны липидтер өндірісі үшін де тиімді шикізат етеді. Лигниннің аз мөлшері биоконверсия процесінде алдын ала өңдеусіз пайдалануға мүмкіндік береді, бұл өңдеу шығындарын азайтады және процесті жеңілдетеді. Сонымен қатар, соя қауызы пероксидазалар сияқты ферменттерге бай. Пероксидазалар тотығу-тотықсыздану реакцияларында қатысады және әртүрлі биокатализдік процестерде қолданылады.

[73-76] зерттеу жұмыстарында соя сабаны мен қауызы целлюлоза талшықтарын алуда тиімді шикізат ретінде қолданылған. [77] зерттеуде соя қауызының химиялық құрамы зерттеліп, ондағы целлюлозаның мөлшері – 39,4%, күлділігі – 5,3%, ақуыз – 7,7%, СаО – 0,76%, P₂O₅ – 0,18%, азотсыз сығындының мөлшері – 43,2%-ға тең болатындығы анықталған. [78] зерттеу жұмысында соя сабанынан целлюлоза талшықтарын алу мүмкіншілігі

карастырылып, сабанның құрамындағы целлюлозаның мөлшері – 44-83%, лигнин – 5,14%, ал күлділігі – 2-5% аралығында болатындығы зерттелген.

Соя қауызын тазарту процесінің тиімділігіне байланысты оның химиялық құрамының сандық мәні де өзгеруі мүмкін [79,80].

Сұлы ([лат.](#) *Avena*) – астықтұқымдасына жататын біржылдық және көпжылдық шөптесін өсімдік. Ол бүкіл әлемде Poaceae шөптер тұқымдасының бір бөлігі ретінде 2000 жылдан астам уақыт бойы өсіріліп келеді [81]. Сұлы дақылы жүгері, бидай, күріш, арпа, құмай және тарыдан кейінгі жетінші орындағы ең көп өндірілетін дәнді дақылдар қатарына жатады. 2021-2022 жылдарда жаһандық сұлы өндірісі шамамен 22,7 миллион метрикалық тоннаны құраған. Жетекші өндіруші елдер Ресей, Канада және Австралия [82]. 2023 жылы АҚШ 57,05 миллион пұт сұлы өндірген [83]. Бұл дақыл сорты мен өсіру аймағына байланысты >7000 кг га⁻¹ биомассаны (құрғақ масса) құрайды [84]. Сұлы биомассасы негізінен сабан мен қауыздан тұрады. Азық-түлік мақсатында өсірілетін сұлыны жинап, өндегеннен кейін қалатын бұл лигноцеллюлозды қалдықтар перспективалы ресурс ретінде целлюлозалық материалдар алуда үлкен мүмкіншілікке ие. Себебі, сұлы сабанының құрамында 31-41% целлюлоза, 20-30% гемицеллюлоза және 10-22% лигнин кездеседі [85] (3-сурет). Құрамындағы гемицеллюлоза тармақталған құрылымға ие және негізінен ксилоза, арабиноза және галактоза сияқты сахаридті полимерлерден тұрады. Ал, сұлы қауызындағы негізгі гемицеллюлоза полимері – ксилан. Целлюлозалық материалдарды өндірудің жалпы стратегиясы гемицеллюлоза мен лигнинді жоюды талап етеді. Осы тұрғыдан алғанда, сұлы қауызының валоризациясы биомассаның композициялық құрылымына байланысты бірнеше қиындықтарды шешуді қажет етеді. Жалпы сұлы дақылының лигноцеллюлозалық құрамы этанол, биогаз, ксилит, гидрогельдер, полипропилен композиттері және ксиланаза алуда кеңінен қолданылады [86].



Сурет 3 – Сұлы қауызының лигноцеллюлозды химиялық құрамы

Күнбағыс – астра тұқымдасына ([лат.](#) *Asteraceae*) немесе көпгүлділердің ([лат.](#) *Compositae*) күнбағыс тұқымдасына ([лат.](#) *Helianthus annuus* L.) жататын біржылдық өсімдік. Ол әлем бойынша төртінші ірі майлы дақыл болып саналады. Оның тұқымдары көбіне

тағамдық өсімдік майын өндіру үшін пайдаланылады, ал кептірілген сабағы мен қалдықтары – отын көзі ретінде қолданылады [87,88]. Сонымен қатар, күнбағыс – ежелгі дәуірлерде сәндік және ритуалдық мақсаттарда да қолданылған мәдени өсімдік. Қазіргі таңда бұл қалдық әртүрлі салаларда пайдаланылуда, атап айтқанда: органикалық тыңайтқыш ретінде [89], жануарларға арналған жем қоспасы ретінде [90], агломерацияланған панельдер өндірісінде, ксилозалар мен фурфурол алуда [91,92]. SFH-тің басым бөлігін отын ретінде пайдалану, оның табиғи ресурс ретінде потенциалын толық қолдануға мүмкіндік бермейді [93,94].

Өсімдік майын өнеркәсіптік өндіру кезінде өңделген күнбағыс тұқымының шамамен 20% қауыз түрінде бөлініп шығады. Бұл агроқалдықтың энергетикалық потенциалы жоғары болғандықтан биоотын ретінде кеңінен утилизацияланады [95]. Алайда, SFH құрамындағы целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин мөлшері қалдықты тек энергия көзі ретінде емес, сонымен қатар өнеркәсіптік қайта өңдеу және биополимерлер өндірісіне арналған шикізат ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Мысалы, [96-98] зерттеулерде SFH құрамында целлюлоза мөлшері 41%–50% аралығында болатындығын көрсетсе, [7,100] еңбектерде органосольвенттік тотықтыру әдісін қолдану арқылы микрокристалды целлюлоза (МСС) алудың тиімді параметрлері анықталып, целлюлозаның шығымы 47,8% екендігі дәлелденген. Бұл күнбағыс қауызының балама шикізат көзі ретінде тиімді шикізат екендігін айқындайды. Ал, [101,102] зерттеу жұмыстарында SFH құрамындағы химиялық компоненттердің мөлшері мен сапалық құрамы оның сорт ерекшелігіне, өсірудің топырақ-климаттық жағдайларына және агротехникалық әдістерге тікелей тәуелді екендігі анықталған.

Күнбағыс тұқымының химиялық құрамы мен физико-химиялық қасиеттері жөніндегі мәліметтер әртүрлі зерттеулерде әрқалай сипатталады. Бұл айырмашылықтар, ең алдымен, күнбағыс тұқымының әртүрлі сорттық ерекшеліктерімен, сондай-ақ балауызды бөліп алу мен талдау әдістерінің әртүрлі болуымен байланысты [103].

Полисахаридтер. SFH-те полисахаридтердің негізгі бөлігін целлюлоза мен гемицеллюлоза құрайды. Зерттеу нәтижелеріне сәйкес, целлюлозаның мөлшері шамамен 67%, ал гемицеллюлозаның үлесі 35%, ал холоцеллюлоза 62,5%-дан аспайды [103,104]. Қауыздың ылғал сіңіру қабілеті, негізінен, оның құрамындағы гидрофильді қасиеті бар целлюлозаның массалық үлесімен анықталады.

Көмірсулар. Қауыздағы көмірсулар қозғалатын (моносахаридтер және олигосахаридтер) және қозғалмайтын (структуралық көмірсулар) екі түрлі формада кездеседі. Моносахаридтер мөлшері аз болғанымен, олардың болуы биологиялық белсенділік пен өсімдіктің метаболизміне әсер етеді [105].

Майлылығы жоғары күнбағыс сорттарының қауызында целлюлоза мөлшері майлылығы төмен сорттарға қарағанда 3-4% жоғары, ал лигнин мөлшері шамамен 2% артық. Бұл айырмашылықтар қауыз тіндерінің механикалық беріктігі мен серпімділігін арттырып, оларды техникалық мақсатта өңдеуге қолайлы етеді [103].

Лигниннің құрамы: Күнбағыс тұқымы қауызындағы лигнин мөлшері [105] зерттеу нәтижелері бойынша 23-35% аралығында өзгереді. Майлылығы жоғары сорттарда лигниннің үлесі 29,56%, ал майлылығы төмен сорттарда 27,32%-ға дейін жетеді. Лигнин өсімдік жасушаларының беріктігіне жауап беретін негізгі құрылымдық компоненттердің бірі болып табылады. Оның мөлшері мен қасиеттері көбіне экстракция әдістеріне тәуелді.

Ақуыздар. Күнбағыс тұқымы қауызындағы (SFH) ақуыз мөлшері небәрі 6,0%-дан аспайтындықтан, оның тағамдық құндылығы төмен деп бағаланады. Бұл көрсеткіш SFH-ның құрамындағы ақуыздардың шектеулігін және коректік тұрғыдан жеткіліксіздігін көрсетеді. Күнбағыс дәнінен алынған ақуыздардың аминқышқылдық құрамы тұқым ақуыздарының құрамымен ұқсас болғанымен, оларда триптофан аминқышқылы болмайды, бұл ақуыздың толыққандылығын төмендетеді [105]. SFH құрамынан 28 түрлі аминқышқылы анықталған [104]. Олардың арасында ағза үшін маңызды саналатын: треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, лизин, фенилаланин секілді алмастырылмайтын аминқышқылдар бар. Сонымен қатар, бос аминқышқылдарының шығымы (абсолютті құрғақ зат массасына шаққанда) небәрі 0,08% құрайды, бұл көрсеткіш SFH құрамындағы аминқышқылдардың еркін күйде өте аз мөлшерде кездесетінін білдіреді.

Кесте 2 – Күнбағыс тұқымы қауызының химиялық құрамы

№	Химиялық құрамы	Массалық үлесі, %	Зерттеу көздері
1	Экстрактивті заттар		
	Бензолда экстракцияланатын заттар	1,1	[106]
	Суда экстракцияланатын заттар	13,8	[107]
	Азотсыз экстрактивті заттар	34,7-39,5	[108,109]
2	Органикалық заттар		
	Целлюлоза	20,0-67,0	[107,110]
	Гемицеллюлоза	18,0-35,0	[108,110,106]
	Қиын гидролизденетін целлюлоза	28,7	[106]
	Холоцеллюлоза		[107]
	Оңай гидролизденетін полисахаридтер	22,2	[106]
	гидролизденбейтін полисахаридтер	32,1	
	Гексозандар	33,8	[106]
	Пентазондар	26,0-32,0	[108,110,111]
	Урон қышқылдары	25,9	[106]
	Полиуронидтер	0,4	[106]
	Оңай гидролизденетін глюкоза	4,5-4,6	[106]
	Галактурон қышқылы (ангидрид түрінде)	0,3	[106]
	Глюкурон қышқылы (ангидрид ретінде)	7,2	[106]
	Оңай гидролизденетін ксилан	9,7	[106]
	Оңай гидролизденетін арабан	2,3	[106]
	Липиттер	0,5-5,2	[107,112]
	Сірке қышқылы	3,2	[106]

	Метанол (Урон қышқылдарымен күрделі эфирлік қатынаста)	0,2	[106]
	Кутин	0,3	[106]
	Лигнин	23,0-35,0	[107,108,109]
	Белоктар	1,9-5,8	[109,112]
	Бос амин қышқылдары	0,1	[112]
3	Функционалды топтар		
	Метоксиль топтары	4,6-4,9	[18,24]
	Карбоксиль топтары	1,8	[63]
	Минералды заттар		
	Күлділігі	1,29-4,6	[107,109]
	Na ₂ O	0,45	[111]
	K ₂ O	19,9-38,3	[106, 111]
	P ₂ O ₅	4,2-6,0	[106]
	MgO	8,7-11,5	[106]
	CaO	12,4-17,1	[106]
4	Элементтер		
	Азот	0,63-5,8	[107,110]
	Көміртегі	42,0-57,0	[104,110,112]
	Сутегі	1,4-6,5	[107,109,110]
	Оттегі	29,7-47,8	[107, 110,111]
	Күкірт	0,05-0,13	[107,111]

Фенолды қосылыстар. Фенолды қосылыстар көбінесе күнбағыс дәнінде кездеседі, ал қауызда олардың мөлшері өте төмен болып келеді. Күнбағыс тұқымы қауызынан хлорогендік, кумариндік, ферулдік, циннамиктік және кофеин сияқты фенолды қосылыстар бөлініп алынған, бірақ олардың арасында хлороген қышқылының мөлшері ең жоғары болып табылады [113]. Сонымен қатар, [114] зерттеуде авторлар майлылығы төмен SFH үлгілерінен кофеин және ферул қышқылдарын қоса алғанда, он бір түрлі фенолды қосылысты бөліп алған. Бөлініп алынған қышқылдардың ішінде хлороген қышқылы 26,6-59,1 мг/100г аралығында болды. Ал фенолды қосылыстардың жалпы мөлшері 45,1-86,0 мг/100г құрады. Фенолды қосылыстардың биологиялық белсенділігі жоғары болып табылады. Олар капиллярларды күшейтіп, бактерияларға қарсы және антиоксиданттық қасиеттері арқасында ағзадағы кейбір аурулардың дамуына кедергі келтіреді [114]. SFH-тен антиоксиданттарды алу процесін оңтайландыру үшін ферментті өңдеу әдістері қолданылады [115].

1.2 Ауылшаруашылық қалдықтарынан микрокристалды целлюлоза алу әдістері

Қазіргі уақытта ауылшаруашылық қалдықтарын өртеу – әлі де көптеген елде кеңінен қолданылып келе жатқан әдіс. Алайда, агроқалдықтарды жағу атмосфераға орта есеппен миллионға шаққанда 12–60 ppm концентрацияда зиянды түтін бөлетіні дәлелденген [116]. Мұндай әрекет

тек экологиялық ластануға ғана себепші болып қоймай, екі жақты тиімсіздікке әкеледі: біріншіден, биомассадағы құнды қоректік заттар жойылса, екіншіден, оларды пайдалы өнімге айналдыру мүмкіндігі жоғалады [117,118]. Мысалы, бидай сабанының құрамында жоғары мөлшерде целлюлоза болғандықтан, оны тек мал азығы немесе отын ретінде емес, сонымен қатар жіп, қағаз, биоотын және биополимер сияқты қосымша құнды өнімдер алу үшін тиімді қолдануға болады [119,120]. Осылайша, ауылшаруашылық қалдықтарын кәдеге жарату – экологиялық қауіп-қатерді азайтып қана қоймай, нақты биоэкономикаға көшуге ықпал етеді.

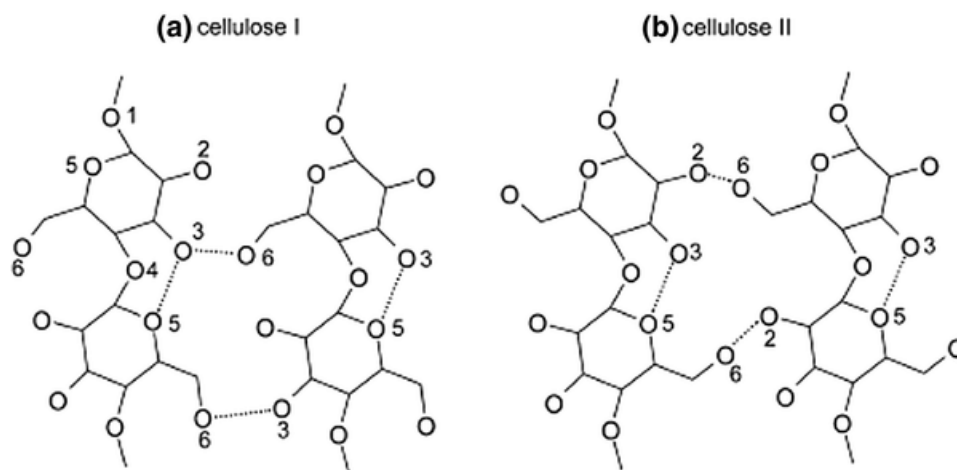
Целлюлоза – табиғи жолмен жаңартылатын, биоүйлесімді және улы емес биополимер болып табылады. Оның құрылымындағы көпсанды гидроксил топтары оны химиялық түрлендіруге бейім етіп, әртүрлі байыту және бөлу технологияларында қолдануға мүмкіндік береді [121,122]. Мұндай қасиеттер целлюлозаны тек қағаз өндірісінде ғана емес, сонымен қатар медицина, фармацевтика, полимер технологиясы және биопластик салаларында да перспективалы материалға айналдырады. Сонымен қатар, өсімдіктекті биомассаға – биоактивті полимерлі материалдарды алуға арналған жасыл және жаңартылатын ресурс ретінде ерекше назар аударады [123,124]. Биомассадан алынатын табиғи компоненттер – целлюлоза, лигнин, декстроза, хитин және т.б. экологиялық таза технологияларға негізделген әртүрлі биоматериалдар өндіруде кеңінен қолданылады. Атап айтқанда, биомассадан целлюлозды талшықтарды бөліп алу қазіргі таңда маңызды техникалық және ғылыми тәжірибе ретінде қарастырылады [125-127].

Целлюлоза – сызықты құрылымды табиғи полисахарид, оның мономері β -D-глюкопираноз болып табылады. Бұл полимердің ең басты ерекшеліктерінің бірі – оның суда да, көптеген органикалық еріткіштерде де ерімейтіндігінде. Мұндай ерімейтін қасиеті целлюлоза молекулалары арасында, сондай-ақ молекула ішіндегі сутектік байланыстардың жоғары беріктігімен түсіндіріледі [128,129]. Бұл байланыс макромолекулалар арасындағы құрылымды тұрақтандырып, оларды еріткіштермен әрекеттесуіне кедергі келтіреді. Целлюлозаның ерімейтіндігі – кейбір технологиялық қолдануларда шектеу туғызғанымен, оның жоғары механикалық беріктігі, биоыдырағыштығы, термиялық тұрақтылығы және экологиялық қауіпсіздігі сияқты қасиеттері оны кең ауқымды салаларда тиімді пайдалануға мүмкіндік береді [128–131].

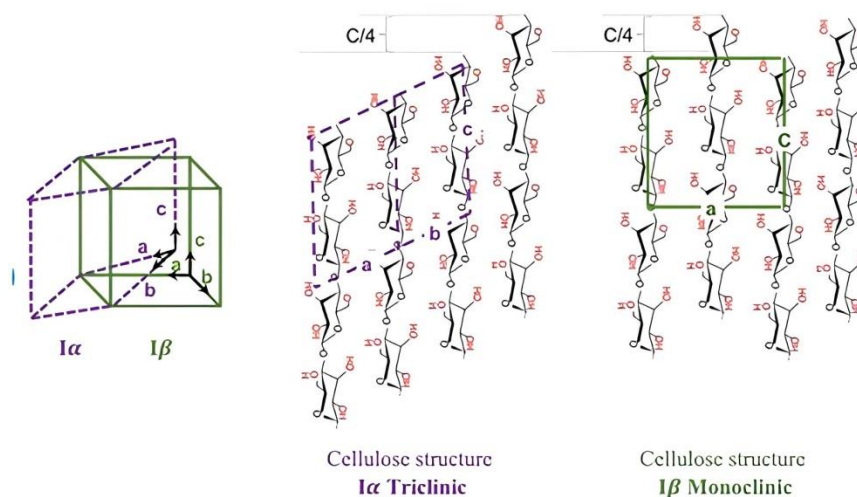
Целлюлозаның осындай функционалдық мүмкіндігін кеңейту мақсатында оның химиялық түрлендіру әдістері белсенді зерттеліп келеді. Атап айтқанда, целлюлозадағы гидроксил топтарын этерификациялау, ацетилдеу, карбоксилдеу немесе басқа да реакциялар арқылы өзгерту нәтижесінде ерігіштік пен функционалдық белсенділік артып, жаңа қолдану салалары ашылады. Бұл арқылы арнайы мақсаттарға арналған модификацияланған целлюлозалық материалдар, мысалы, гидрогельдер, наноцеллюлоза, биопленкалар синтездеуге болады [130,131]. Жыл сайын әлем бойынша 180 миллион тоннадан астам целлюлоза өндірілетінін

ескерсек, ол табиғаттағы ең көп таралған, жаңартылатын және тұрақты биоресурстардың қатарына айналады [132].

Целлюлоза күрделі құрылымды биополимер болғандықтан, ол әртүрлі кристалдық полиморфтарда, яғни кристалдану тәртібі әртүрлі бірнеше формаларда кездеседі. Целлюлозаның ең танымал кристалдық формаларына: целлюлоза I (Ia және Ib), целлюлоза II, целлюлоза III және целлюлоза IV жатады [133] (4-сурет). Мысалы, бактериялық целлюлозаның құрылымы Ia триклиникалық модификациясына сәйкес келеді, ал өсімдік целлюлозасының құрылымы әдетте целлюлоза Iβ моноклиникалық түрінде болады (5-сурет). Өсімдік целлюлозасы бактериялық целлюлозамен салыстырғанда төмен кристалдылық индексіне ие. Ал, целлюлоза II – целлюлоза I-ден сілтілік өңдеу (мерсеризация) немесе қайта кристалдандыру арқылы алынатын термодинамикалық тұрақты форма. Бұл процесс қайтымсыз, яғни целлюлоза I → целлюлоза II түрленуі қайта кері жүрмейді. Целлюлоза II құрылымының жоғары термиялық және химиялық тұрақтылығы оны көптеген салаларда қолдануға мүмкіндік береді. Целлюлоза III және IV – арнайы химиялық (аммиакпен өңдеу арқылы) немесе термиялық өңдеу (целлюлоза III-ті қыздыру арқылы) нәтижесінде алынатын формалар. Целлюлозаның бұл кристалдық формалары оның кристалдылық дәрежесіне (CrI), полимерлену дәрежесіне (DOP) және қаттылық, термиялық беріктік, ерігіштік, реакциялық белсенділік сияқты бірқатар физикалық қасиеттеріне әсер етеді [134-136]. Сонымен қатар, целлюлозаның кристалды табиғаты оны крахмал мен аморфты декстрин сияқты басқа полисахаридтерден ерекшелендіреді. Кристалдық аймақтар суда ерімейтін қасиетін арттырса, ал аморфты аймақтар химиялық реакцияларға икемдірек келеді. Бұл ерекшелік целлюлозаны әртүрлі химиялық түрлендірулерге ұшыратуға мүмкіндік бере отырып, нәтижесінде жаңа функционалды материалдар алынады.



Сурет 4 – Целлюлоза I және регенерацияланған целлюлоза II құрылымдарының осьтік проекциялары ([137] Авторлық құқық № 2017, Springer)



Сурет 5 –Целлюлозаның схемалық көрінісі: Iα триклиникалық құрылымы және Iβ моноклониалық құрылымы ([138] Авторлық құқық № 2020, Springer)

Табиғи өсімдіктердің көптеген бөліктері (сабақ, жапырақ, дән қауызы) целлюлозаға бай болғандықтан, олардан микро- және наноөлшемді целлюлозалық талшықтар алуға болады. Алайда, кейбір ауылшаруашылық қалдықтары күрделі құрамы мен физико-химиялық құрылымына байланысты оңай ыдырамайды. Сол себепті, целлюлоза құрылымы мен қасиеттері бастапқы шикізаттың құрамы мен целлюлозаның алыну әдістеріне айтарлықтай тәуелді.

Целлюлоза талшықтарын бөліп алудың негізгі үш сатысы келесідей жүргізіледі:

Алдын ала өңдеу (претритмент) кезінде шикізат құрамындағы лигнин мен гемицеллюлозаны ішінара жою үшін минералды қышқылдар (HCl, H₂SO₄) немес есілтілік реагенттер (NaOH, KOH) қолданылады. Мұндағы мақсат – целлюлозалық матрицаның құрылымын ашу және талшықтарға қолжетімділікті арттыру.

Сілтілік өңдеу (целлюлоза алу) кезеңінде шикізатты NaOH секілді сілтімен қайнату арқылы целлюлоза талшықтарын бөліп алады. Сілтілік гидролиз нәтижесінде лигнин мен гемицеллюлоза бөлініп шығып, таза целлюлозаға жақын масса алынады. Бұл процесс талшықтардың құрылымдық беріктігін сақтап, целлюлоза құрамын арттырады.

Ағарту кезеңінде – алынған целлюлозаны лигниннің соңғы қалдықтарынан тазартып, ашық түсті, таза өнім алу үшін ағартқыштар ретінде сутек асқын тотығы (H₂O₂), натрий хлориті (NaClO₄), озон (O₃) және басқа реагенттер қолданылады. Бұл процесс целлюлозаның оптикалық қасиеттерін жақсартады және оны биомедициналық немесе тамақ өнеркәсібінде қолдануға бейімдейді.

Жалпы целлюлозаны физикалық, химиялық, биологиялық, физико-химиялық және жасыл еріткіш негізіндегі әдістер арқылы алады [139,140].

Физикалық әдістер бөлшектердің мөлшерін азайту (ферменттердің, микробтардың қолжетімділігін және өңдеу кезінде конверсия тиімділігін

арттыру, целлюлоза кристалдылығын төмендету, өнім шығымын жақсарту) үшін қолданылады. Өлшемді азайту целлюлозаның кристалдық табиғатына әсер етіп, оның белсенділігін арттырады. Физикалық әдіс, сонымен қатар, механикалық ұсақтау, экструзия, ультрадыбыстық өңдеу, микротолқынды өңдеу, бумен жару (steam explosion) сияқты алдын ала өңдеулерді қамтиды [141].

Химиялық әдістер лигнин мен гемицеллюлозаны ерітіп, целлюлозаның кристалдық құрылымын ыдырату үшін қышқылдар, сілтілер, тотықтырғыштар және органикалық еріткіштер сияқты арнайы реагенттерді қолдануға негізделеді. Бұл химиялық әдіс лигноцеллюлозаның беткі ауданын ұлғайтып, ферменттердің қолжетімділігін арттыру арқылы ауылшаруашылық қалдықтарының биоыдырағыштығын арттыру мақсатында қолдаылады [140].

Биологиялық алдын ала өңдеу әдісі лигнинді ыдырату үшін аэробты микроорганизмдерді, атап айтқанда бактериялар, саңырауқұлақтар және олардан өндірілетін ферменттерді қолдануға негізделеді. Бұл әдістің басты артықшылықтары – қоршаған ортаға зиянды заттардың шығармайды, энергия шығыны төмен және ингибиторлық қосылыстардың (мысалы, фенолды заттардың) түзілуі аз [141]. Атап айтқанда, ақ шіріткіш саңырауқұлақтар (мысалы, *Phanerochaete chrysosporium*) және кейбір *Bacillus* немесе *Pseudomonas* туысына жататын бактериялар лигниннің құрылымын селективті түрде ыдыратып, целлюлозаның ферменттік гидролизге қолжетімділігін аттырады. Бұл ферменттердің (лиггиназа, лакказа, пероксидаза) әсерінен лигнин матрицасы бұзылып, көмірсулардың босап шығуына жағдай жасалады [142].

Биологиялық әдіс ауылшаруашылық қалдықтарын өңдеу саласында экологиялық қауіпсіздігімен және экономикалық тиімділігімен ерекшеленеді. Алайда, бұл әдістің өңдеу уақыты ұзақ және кейбір жағдайда реакция жылдамдығы төмен болып келеді. Соған қарамастан, бұл әдіс биомассаны жасыл технологиялар негізінде өңдеуге мүмкіндік береді.

Физико-химиялық әдістер – физикалық және химиялық алдын ала өңдеу тәсілдерінің тиімді жақтарын біріктіретін кешенді тәсіл. Бұл әдістер целлюлозаны экстракциялау мен ферменттік гидролиздің тиімділігін арттыру мақсатында қолданылады. Олар лигноцеллюлозалық биомассаның құрылымын тиімді түрде бұзып, целлюлозаның кристалдық деңгейін төмендетеді, лигнинді ішінара немесе толық ыдыратады және ферменттердің субстратқа қолжетімділігін арттырады.

Физико-химиялық әдістердің кең таралған түрлеріне бу жарылысы (steam explosion), аммиак талшықты жарылыс (AFEX), сұйытылған қышқылмен өңдеу және көмірқышқыл газымен өңдеу жатады. Мысалы, бу жарылысы кезінде биомасса жоғары қысымды қаныққан будың әсеріне ұшырап, кейіннен тез арада қысым төмендетіледі. Бұл целлюлоза мен лигниннің арасындағы байланыстарды үзіп, құрылымдық өзгерістерге әкеледі. Физико-химиялық әдістердің басты артықшылықтары – энергия көзінің тиімділігі, реагенттерді аз мөлшерде пайдалану және ферменттік өңдеуге биомассаның жақсы дайындалуы. Сонымен қатар, бұл әдістің кейбір

түрлері өндірістік масштабта қолдануға ыңғайлы, әрі экологиялық жағынан тиімді болып табылады [140].

Жасыл еріткіштерге негізделген алдын ала өңдеу әдістері – агрокалдықтарды өндеуде қолданылатын экологиялық тұрғыдан тиімді әдістердің бірі. Бұл әдістің басты мақсаты – энергия тұтынуды азайту, улы және агрессивті химиялық заттарды қолдануды шектеу және өндірістік қалдықтарды барынша азайту болып табылады. Әдіс әдетте жұмсақ реакция жағдайларында (төмен концентрация, төмен температура мен қысымда) жүргізіледі, бұл оның қоршаған ортаға кері әсерін едәуір төмендетеді [143].

Жасыл еріткіштер қатарына иондық сұйықтықтар, терең эвтектикалық еріткіштер (DES), органикалық қышқылдар мен кейбір биоеріткіштер жатады. Бұл еріткіштер лигноцеллюлозаның құрылымын селективті түрде бұза отырып, лигнинді бөліп алу мен целлюлозаны ыдырату процесін тиімді жүргізуге мүмкіндік береді. Жасыл еріткіштерді қолданудың негізгі артықшылықтары – олардың улы химиялық заттарға балама ретінде қолданылуы, биомассаның құрылымын тиімді өзгертудегі жоғары өнімділік және экологиялық қауіпсіздік. Сонымен қатар, бұл әдістерді болашақта тұрақты өндірістік процестерге енгізу мүмкіндігі зор.

Жоғарыда аталған дәстүрлі химиялық, физико-химиялық әдістер целлюлоза алуда экологиялық және экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады. Бұл өз кезегінде экологиялық қауіпсіз, балама әдістерді дамытуды талап етеді. Осы орайда соңғы уақытта ғалымдардың назары «жасыл» әдіске жақын – органосольвенттік тотықтыру әдісіне ауды.

Органосольвенттік әдіс (ағылш. *organosolv* – «organic solvent», яғни органикалық еріткіш) – лигноцеллюлозалық биомассаны алдын ала өндеудің салыстырмалы түрде қарапайым және экологиялық тұрғыдан тиімді тәсілі. Бұл әдісте биомасса қосымша химиялық реагенттерсіз органикалық еріткіштермен өңделеді. Органосольвенттік гидролиз нәтижесінде бөлінетін лигнин құрылымдық жағынан өзгеріске ұшыраған, жоғары реакциялық қабілетке ие «белсенді лигнин» болып табылады. Мұндай лигнин көміртекті материалдар, фенолдық туындылар, байланыстырғыштар, сорбенттер, белсенді толықтырғыштар және басқа да өнеркәсіптік өнімдер өндірісінде қайта қолданылуы мүмкін.

Органосольвенттік тотықтыру әдісі өсімдік биомассасын негізгі фракцияларға: целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнинге тиімді түрде бөлуді қамтамасыз етеді. Атап айтқанда, целлюлоза ферментативті гидролиз немесе кейінгі химиялық өңдеу үшін дайын өнім ретінде бөлінсе, гемицеллюлоза көмірсулар ерітіндісі түрінде алынады, ал лигнин сұйық отын немесе арнайы қосылыстардың көзі ретінде пайдаланылады [143].

Органосольвенттік делигнификациялауда қолданылатын реагенттер органикалық қосылыстар класына жатады. Олардың қатарына бір атомды және көп атомды спирттер, фенолдар, карбон қышқылдары, эфирлер, күрделі эфирлер, кетондар, аминдер және сульфоксидтер кіреді. Бұл қосылыстардың физико-химиялық қасиеттері мен лигноцеллюлозалық компоненттермен әрекеттесу механизмі бір-бірінен едәуір ерекшеленеді [143].

Көп жағдайда органосольвенттік жүйелер ретінде бинарлы су-органикалық қоспалар қолданылады. Мұндай жүйелердің артықшылығы – шикізатты алдын ала кептіруді қажет етпейді, лигнинді гидролиздеу өнімділігін арттырады және бастапқы еріткішті регенерациялау мүмкіндігіне ие. Сонымен қатар, бұл қоспаларда биомассаның құрамынан бөлінетін қышқылдардың, негізінен сірке қышқылының әсерінен қышқылдық орта түзіліп, бұл өз кезегінде делигнификация процесін күшейтеді. Органосольвенттік тотықтыру кезінде алынатын целлюлозаның шығымы басқа әдістерге қарағанда салыстырмалы түрде жоғары болып, делигнификациялауға кететін еріткіштің мөлшері де төмен болады [7]. Бұл аталмыш әдісті жасыл әдіске жақындатып қана қоймай, экономикалық жағынан тиімділігін арттыра түседі.

Жалпы целлюлоза алуда қолданылатын әдістер, олардың артықшылығы мен кемшіліктері 3-кестеде берілген.

Кесте 3 – Целлюлоза алу әдістері, олардың артықшылықтары мен кемшіліктері.

	Әдіс	Негізгісіпаттамалар	Артықшылықтар	Кемшіліктер	Зерттеулер
Физикалық әдіс	Механикалық ұсақтау	Бөлшектердің мөлшерін азайту үшін қолданылатын әдіс. Целлюлоза кристалдылығын төмендету, белсенділікті арттыру.	- Энергияны тиімді қолдану; - Химиялық қоспалардың қажеттілігі жоқ; - Жоғары өнім шығымы.	- Қымбат құралдар мен технологиялар қажет болуы мүмкін; - Қайталануы қиын болуы мүмкін.	140,144-150
	Экструзия				
	Ультрадыбыстық өңдеу				
	Микротолқынды өңдеу				
	Бумен жару (steam explosion)				
Химиялық әдіс	Қышқылды гидролиз	Қышқылдар, сілтілер, тотықтырғыштар, органикалық еріткіштерді қолдану. Лигнин мен гемицеллюлозаныыдырату.	- Жоғары тиімділік; - Құрылымның түбегейлі өзгеруі; - Әртүрлі биомассалармен жұмыс істеуге бейім.	- Қауіпті химиялық заттарды қолдану; - Қалдықтарды өңдеу қиын; - Қоршаған ортаға зиян келтіруі мүмкін.	151-156
	Сілтілік өңдеу				
	Тотықтырғыш заттармен өңдеу				
	Органикалық еріткішпен алдын ала өңдеу				
Биологиялық әдіс	Саңырауқұлақтарды алдын ала өңдеу	Лигнинді ыдырату үшін аэробты бактерияларды, ферменттерді немесе саңырауқұлақтарды пайдаланады. Бұл әдіс улы заттарды қоршаған ортаға тастамайды, аз энергия жұмсайды және ингибиторлық қосылыстардың түзілуін барынша азайтады.	- Экологиялық қауіпсіз, улы қалдықтар шығарылмайды; - Энергия тұтынуы аз; - Лигнинді селективті түрде жою; - Ингибиторлық қосылыстардың минималды түзілуі.	- Өңдеу уақыты ұзақ (күндерден апталарға дейін созылады); - Белгілі бір температура мен ылғалдылықты сақтау қажет; - Үлкен масштабта қолдану қиынырақ және арнайы биореакторларды қажет етеді; - Кейде ферменттер қымбат болуы мүмкін.	140,157-164
	Термиттер арқылы биологиялық алдын ала өңдеу				
	Микробтық консорциумды алдын ала өңдеу				
	Ферменттер арқылы алдын ала өңдеу				
	Бактериялық алдын ала өңдеу				
	Будыңжарылуы (SteamExplosion)	Лигноцеллюлоза құрылымын өзгерту үшін бөлшектерді ұсақтап, олардың	- Химиялық және физикалық әсердің синергиялық тиімділігі;	- Арнайы жабдықты қажеттеді (жоғары қысым, температура);	165-170
	Сілтілік термиялық				

Физико-химиялық әдістер	алдын ала өңдеу	қасиеттерін жақсарту, бұл ферменттер мен микробтарға әлдеқайда қолжетімді ету үшін жасалады. Бұл әдіс химиялық заттарды пайдалануды талап етпейді, бірақ арнайы жабдықтар мен технологиялар қажет болуы мүмкін.	- Лигнин мен гемицеллюлозаны селективті түрде ыдырату; - Ферменттерге қолжетімділікті арттырады; - Кейбір әдістерде химиялық реагенттер қажет емес немесе аз мөлшерде қолданылады.	- Энергия тұтынуы жоғары болуы мүмкін; - Кейбір әдістерде улы немесе ингибиторлық қосалқы өнімдер түзілуі мүмкін; - Өнеркәсіптік масштабта қолдану үшін оңтайландыру қажет.	
	Аммиак талшығының жарылуы (Ammonia Fiber Explosion – AFEX) Экструзияны алдын ала өңдеу				
Жасыл еріткіш негізіндегі әдістер	Биохимиялық алдын ала өңдеу	Бұл экологиялық тұрғыдан тиімді технологиялар, олар энергия тұтынуды азайтуға, химиялық заттар мен улы материалдарды пайдалануды шектеуге және қалдықтарды азайтуға бағытталған. Бұл әдіс жұмсақ реакция жағдайында жұмыс істейді, бұл оның қоршаған ортаға зиянды әсерін барынша азайтуға мүмкіндік береді	- Экологиялық қауіпсіз, улы қалдықтар шығарылмайды; - Энергия тұтынуы аз; - Лигнинді селективті түрде жою; - Ингибиторлық қосылыстардың минималды түзілуі.	- Өңдеу уақыты ұзақ (күндерден апталарға дейін созылады); - Белгілі бір температура мен ылғалдылықты сақтау қажет; - Үлкен масштабта қолдану қиынырақ және арнайы биореакторларды қажет етеді; - Кейде ферменттер қымбат болуы мүмкін.	140,143,171-175
	Иондық сұйықтықты алдын ала өңдеу				
	Терең эвтектикалық еріткіштер (DeepEutecticSolvents - DES)				
	Супер критикалық сұйықтықты алдын ала өңдеу				

[176] зерттеу жұмысында құрма жапырақтарын тұзды ерітіндіге салу арқылы лигниннің ароматты сақиналарын босата отырып, мұзды сірке қышқылының көмегімен целлюлозаны бөліп алған. Нәтижесінде алынған целлюлозаның мөлшері 70,5%, гемицеллюлоза мөлшері 20,6% құраса, құрма жапырағындағы 22,5% лигнин 8,9%-ға дейін гидролизденген. Нигерия, Солтүстік Африка ғалымдары [177] химиялық әдіс арқылы жүгері жапырағын сілтімен өңдеп, целлюлоза шығымын арттырған. Нәтижесінде алынған целлюлозаның шығымы 73,30%, гемицеллюлоза 20,6%, лигнин 17%-ды құраған. Ал, [178] зерттеуде Чехия ғалымдары нитрат-сілтілі әдіспен жүгері сабанынан 47,6% целлюлоза алып, өнімнің құрамындағы қалдық лигнин 0,1%, күлділігі 8,4%-ға тең болған. [179] зерттеуде органосольвент және крафт (натрий гидроксиді (NaOH) мен натрий сульфиді (Na_2S) қоспасы) әдістері арқылы жүгері сабанынан целлюлоза алған. Нәтижесінде органосольвенттік әдіспен алынған целлюлозаның шығымы 34,51%-ға тең болып, қалдық лигниннің мөлшері 2,69% болған. Ал крафт әдісімен алынған өнімнің шығымы 50,38%-ға тең болып, қалдық лигнин 2,39%-ды құраған. [180] әдебиеттегі зерттеу нәтижесінде соя сабанын 8%-дық NaOH -пен өңдеу барысында сабан лигнинінің 5% гидролизденіп, 44% целлюлоза алынған. Ал [181,182] зерттеу жұмысында күріш сабанын дәл осы сілтілік өңдеу әдісі арқылы 2% NaOH -пен өңдей отырып, целлюлоза шығымын 47,6%-ға арттырған. Бұл әдістердің кейбірінде өнімнің шығымы жоғары болғанымен, экологиялық және экономикалық жағынан тиімсіз екенін көрсетеді.

Ал, [7] зерттеуде күнбағыс тұқымы қауызы (SFH) және қарасора сабағынан (CbR) пероксисірке қышқылы негізінде органосольвенттік тотықтыру әдісін қолдана отырып целлюлоза алған. Зерттеу нәтижесінде пероксисірке қышқылы бір уақытта тотықтырғыш, әрі еріткіш қызметін атқара отырып, өнімнің шығымын SFH үшін 47,8%-ға, CbR үшін 50,6%-ға арттырған. Сәйкесінше целлюлоза құрамындағы қалдық лигниннің мөлшері барынша азайып, SFH үшін 2,1%, CbR үшін 7,3%-ға тең болып, жоғары сапалық көрсеткішке ие болған. Сонымен қатар, зерттеу барысында пероксисірке қышқылын алу үшін қолданылатын мұзды сірке қышқылының орынына сірке қышқылын қолданып, еріткіштің концентрациясын біршама төмендеткен. Нәтижесінде экология және экономика жағынан тиімді «жұмсақ» әдіс әзірленген. Дегенмен, делигнификациялаушы пероксисірке қышқылының шикізатқа әсерін одан әрі қарай терең зерттей отырып, әдісті әлі де жетілдіру қажеттілігі туындайды.

Шикізат көздеріне және қолданылған әдістерге сәйкес целлюлозаның сапалық көрсеткіштері 4-кестеде берілген.

Кесте 4 – Шикізат көздеріне және қолданылған әдістерге сәйкес целлюлозаның сапалық көрсеткіштері

Шикізат	Шығымы, %	α -целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Күлділігі, %	Зерттеулер
Күнбағыс тұқымы қауызы	47,8-50,69	67,53-72,0	2,1-2,4	8,1-13,02	1,2-2,2	[7,100]
Күріш қауызы	50,3-52,58	40,5	4,81-17,3	17,7-18,1	10,5-29,9	[183]
Күріш сабаны	38,82		19,55	27,59		[183]
Жүгері сабаны	31,5-32,75		10,07	31,08		[184]
Жүгері дәні қауызы	45		15	35		[184]
Қара бидай сабаны	56,9		7,95	23,1	7,21	[185]
Қамыс	59,4		6,74	19,9	6,68	[185]
Мақта	65,8		-	18,2	3,79	[185]
Шөп	60,1		5,69	24,9	5,05	[185]
Қант қамысы	37,72-44,0		21,0-22,34	22,95-28,0		[184]
Сорго сабағы	46,6		22,3	34,1		[184]
Сорго сабаны	27		11	25		[184]
Сұлы қауызы	44,7	91,6	1,5	6,9	1,0	[186]
Сұлы сабаны	46,9	91,3	1,7		1,9	[186]
Бидай сабаны	29,9-35,69		18,8	13,8-29,68		[184]
Нейпир шөбі (Napiergrass)	46,6		22,3	34,1		[184]
Какао түйіршіктері	26,1		4,82	21,29		[184]
Бұршақ сабаны	31,1		9,7	23,9		[184]
Банан сабағы	33,3		5,5	18,2		[184]
Зәйтүн ағашы	36,5		24,1	21,3		[184]
Brewer's grains	23,1		19,0	22,9		[184]
Терек жоңқасы	46,2		26,15	19,3		[184]
Су гиацинты (Water hyacinth)	24,5		8,6	34,1		[187]
Фундук қауызы (Hazel nut shell)	25,2		42,1	28,2		[188]

1.3 Микрористалды целлюлозадан нанокристалды және наноталшықты целлюлоза алу әдістері

Наноцеллюлоза – бұл табиғи биополимер, ол ерекше физикалық және химиялық қасиеттерімен танымал. Ол құрамындағы микроағзалардың, мысалы, бактериялар мен өсімдіктердің целлюлозасынан алынатын наноматериал болып табылады. Наноцеллюлозаның басты ерекшеліктері мен қасиеттері оның бөлшек өлшемінің нанодиапазонда (1-100 нм) болуында, бұл оның үлкен беттік ауданымен ерекшеленеді [189,190]. Жоғары беттік көлемі материалды өте белсенді етеді, яғни ол түрлі химиялық немесе физикалық процестерге оңай қатыса алады. Мұндай сипаттама әсіресе катализатор немесе сорбенттер ретінде қолдану үшін маңызды болып табылады [191].

Наноцеллюлоза құрамында көптеген функционалдық топтардың болуы, оның басқа материалдармен, мысалы, полимерлермен немесе металдармен оңай үйлесуіне мүмкіндік береді. Яғни, гибридік және композиттік қасиеттерін арттырады [192]. Ал, суда ерігіштік қасиеті, оның экологиялық таза болуы мен биоыдырауының артықшылықтарын береді. Наноцеллюлозаның биологиялық түрде ыдырауы қоршаған ортаға зиян келтірмейді [193].

Наноцеллюлоза қазіргі заманғы ғылым мен технологияның маңызды бағытына айналып келеді, себебі ол табиғи ресурстарды пайдалану арқылы жоғары өнімді және экологиялық таза материалдар жасауға мүмкіндік береді. Наноцеллюлоза классификациясы негізінен оның алыну әдісіне және шикізат көзіне байланысты. Наноцеллюлозаның негізгі классификациясын келесідей топтауға болады:

1. Целлюлозаның шығу тегіне байланысты: Бактериялық целлюлоза – бұл *Glucanacetobacter* немесе *Acetobacter* сияқты бактериялар арқылы биологиялық жолмен өндіріледі [190]. Бактериялық целлюлоза құрамы өте жақсы ұйымдасқан микробиялық құрылымдар мен жоғары механикалық қасиеттерге ие болып келеді. Өсімдік целлюлозасы – бұл өсімдіктерден, мысалы, ағаш, мақта, зығыр сияқты табиғи көздерден алынады. Өсімдік целлюлозасы жиі өндірістік масштабта пайдаланылады, себебі ол жоғары қолжетімді және өңдеу салыстырмалы түрде арзан. Жануарлар целлюлозасы – бұл жануарлардың, мысалы, шеміршектер мен қаңқалардың компоненті болып табылады, бірақ ол сирек қолданылады [189, 191].

2. Өндіру әдісіне байланысты: Наноцеллюлозаны химиялық өңдеу әдісі (жоғарыдан төмен процесс) оны химиялық заттармен өңдеу арқылы наноцеллюлоза бөлшектерін алу үшін қолданылады. Яғни, целлюлозаны сілтімен, қышқылмен немесе басқа химиялық реагенттермен өңдеп, нанокристалдар немесе нанофибрилдер алады. Мұндай әдіс жоғарыдан төмен қарай бөлшектердің ыдырауын қамтамасыз етеді [189].

Механикалық өңдеу әдісі (жоғарыдан төмен процесс) целлюлозаны механикалық күштермен өңдеу арқылы нанофибрилдерді немесе нанокристалдарды алу үшін қолданылады. Мысалы, механикалық дисперсиялау немесе жоғары қысымдағы гомогенизация арқылы целлюлоза құрылымын нәзік наноөлшемдерге дейін ыдырату жүзеге асырылады.

Биотехнологиялық әдістер (төменнен жоғары процесс) табиғи түрде бактериялар немесе басқа микроорганизмдер арқылы целлюлозаны биологиялық түрде синтездеуді қамтиды. Бұл процесс төменнен жоғары қарай жүреді, яғни табиғи жолмен наноцеллюлоза құрылымдары қалыптасады [189].

Наноцеллюлоза целлюлоза нанофибрилдері (CNF, Cellulose Nanofibrils) және целлюлоза нанокристалдары (CNC, Cellulose Nanocrystals) болып екіге бөлінеді. Целлюлоза нанофибрилдері – бұл целлюлозаның ұзын әрі өте жіңішке талшықтары. CNF көбінесе механикалық немесе химиялық әдістермен алынады. Ал целлюлоза нанокристалдары – бұл целлюлозаның қатты, құрылымдық жағынан тұрақты және жоғары қаттылыққа ие кристалдық бөлшектері. Олар арнайы химиялық өңдеу әдістері, атап айтқанда қышқылдық гидролиз арқылы дайындалады. Бұл әдіс целлюлозаның аморфты аймақтарын ыдыратуға және оның кристалды аймақтарын сақтап қалуға бағытталған [189, 194].

CNC алуда қышқылдық гидролиз процесі:

Қышқылдық гидролиздің мақсаты аморфты аймақтарды ыдырата отырып, кристалды аймақтарды сақтап қалу болып табылады. Целлюлоза молекулаларының аморфты аймақтары – бұл целлюлоза тізбектерінің тәртіпсіз орналасқан бөліктері, оларды химиялық әдістер арқылы ыдырату жеңілірек. Ал кристалды аймақтары тәртіппен, қатты және тұрақты орналасқан. Гидролиз барысында осы кристалды аймақтарды сақтап қалу маңызды, себебі олар материалдың беріктігі мен тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Гидролиз процесінде күкірт қышқылы немесе тұз қышқылы сияқты қышқылдар қолданылады. Бұл қышқылдар полисахаридтік байланыстарды (гликозидтік байланыстарды) ыдыратып, аморфты аймақтарды жояды. Яғни, процесс кезінде алдымен аморфты аймақтар ыдырап, кристалды аймақтар сақталады. Осылайша, қышқылдық гидролиз целлюлозаның кристалды құрылымдарын бөліп, оның нанометрлік өлшемдегі бөлшектерін – целлюлоза нанокристалдарын (CNC) алуға мүмкіндік береді. Нәтижесінде целлюлоза нанокристалдарының құрылымы, өлшемі 100-500 нм аралығында болатын таяқша тәрізді бөлшектерге айналады. CNC молекулаларының тығыз орналасуынан туындаған кристалдық құрылым, оның қаттылық және механикалық беріктік қасиеттерін жоғарылатады. CNC-ның жоғары оптикалық және электрлік қасиеттері оны әртүрлі оптикалық құрылғыларда және сенсорларда қолдануға мүмкіндік береді.

Қышқылдық гидролиздің техникалық аспектілері:

Гидролиз процесінің тиімділігі қышқылдың концентрациясына және реакцияның ұзақтығына тікелей байланысты. Жоғары концентрациялы қышқылдар гидролиздің жылдамдығын арттырады, бірақ CNC бөлшектерінің өлшемі мен құрылымына әсер етеді. Төмен концентрациялы қышқылдар (мысалы, әлсіз қышқылдар) гидролиз процесін баяулатады, бірақ олар CNC бөлшек өлшемдерін ұлғайтады [8]. Гидролиз процесінің ұзақтығы CNC бөлшектерінің өлшеміне әсер етеді. Қышқылдың әрекет ету уақыты ұзарған сайын, аморфты аймақтар толығымен ыдырап, кристалдық құрылымдар

жақсы сақталады [191]. Алайда, өте ұзақ уақыт гидролиз жүргізу бөлшектердің агрегатталуы мен құрылымының бұзылуына да әкелуі мүмкін.

Реакция барысында температураның да маңызы жоғары. Жоғары температурада қышқылдық гидролиз процесі жылдам жүріп, аморфты аймақтарды тезірек ыдыратады, бірақ температураның тым жоғары болуы кристалды аймақтардың бұзылуына әкелуі мүмкін. Әдетте, 30°C-тан 80°C-қа дейінгі температура диапазонында қышқылдық гидролиз жақсы нәтиже береді [194].

Қышқылдық гидролиз нәтижесінде диаметрі 3-35 нм, ұзындығы 200-500 нм өлшемдегі таяқша тәрізді қатты CNC алынады [190]. CNC-ның ұзындық өлшемі микрометрге дейін жетуі мүмкін, бірақ CNF-пен салыстырғанда ұзындық өлшемі біршама қысқа болады [191]. Кристалдардың өлшемі целлюлоза көздерінің кристалдылық дәрежесіне әсер етеді [191,194].

Гидролиз процесінде қолданылатын қышқылдардың түріне қарай әртүрлі беттік функцияларды алуға болады. Қышқылдың түрі CNC бетінде қалатын зарядтар мен функционалды топтардың табиғатын анықтайды. Мысалы, HCl қолданған кезде, CNC бетінде әлсіз теріс зарядтар пайда болады. Бұл қышқылдық гидролиз кезінде бөлшектердің бетінде аз мөлшерде теріс зарядтар қалып, олардың агрегациясына (топтасуына) қарсы тұру қабілеті төмен болуы мүмкін. Ал, H₂SO₄ қолданған кезде, CNC бетінде күшті теріс зарядтар жиналады. Теріс зарядтар бөлшектердің бетінде көбірек жиналып, олардың арасындағы электростатикалық тартылыс күшін арттырады, сонымен қатар, CNC бөлшектерінің дисперсиялануын жақсартады [189,194]. Нәтижесінде бұл CNC-ның тұрақтылығын жақсартып, біркелкі бөлшектердің түзілуін қамтамасыз етеді.

Целлюлоза талшықтарын (CNF) наноөлшемге дейін өңдеудің негізгі әдістері:

Целлюлоза талшықтарын наноөлшемді деңгейге дейін деградациялау – бұл қазіргі уақытта биоматериалдар мен нанотехнологиялар саласында терең зерттеуді қажет ететін маңызды мәселе. Бұл процесс талшықтардың құрылымын бұзып, олардың қасиеттерін, мысалы, механикалық беріктігін немесе химиялық белсенділігін жақсарту үшін қолданылады [190,192].

1. Алдын ала өңдеу (pre-treatment):

Алдын ала өңдеу целлюлоза талшықтарын лигнин, гемицеллюлоза және экстрактивті заттардан (балауыздар мен басқа да органикалық қосылыстарды) тазарту үшін қажет. Бұл мақсатта әртүрлі химиялық әдістер қолданылады:

- Сілтілі өңдеу (мысалы, натрий гидроксиді мен органикалық қышқылдардың ерітінділері);
- Қышқылдық өңдеу (сірке қышқылы немесе күкірт қышқылы);
- Органикалық еріткіштермен өңдеу (көмірсутек негізіндегі немесе спирттер) [189,192].

Бұл әдістер талшықтағы қоспаларды (мысалы, лигнинді) кетіріп, талшықтарды таза целлюлозаға жақындатуға мүмкіндік береді.

2. Механикалық өңдеу әдістері:

Бұл әдістер целлюлоза талшықтарын ұсақтап, олардың құрылымын өзгерту үшін қолданылады. Осы тәсілдердің көмегімен талшықтар ұсақталып, наноцеллюлоза (наноцеллюлозаның талшықты немесе дисперсті нысандары) алынуы мүмкін:

- Ұсақтау (Mechanical milling): Бұл әдіс целлюлоза талшықтарын физикалық күштер арқылы ұсақтау үшін қолданылады. Ұсақтау процесі наноөлшемдегі фибрилдер мен бөлшектердің түзілуіне әкеледі.

- Ультрадыбыстық өңдеу (Ultrasonic treatment): Ультрадыбыстық толқындардың әсерінен талшықтардың құрылымы бұзылады, нәтижесінде олар микрон немесе наноөлшемді фибрилдерге бөлінеді.

- Бумен жарылыс (Steam explosion): Бұл әдіс целлюлоза талшықтарын жоғары температура мен қысымда өңдейді. Нәтижесінде талшықтар ыдырап, целлюлозаның беткі қабаттары ашылады.

- Жоғары қысымды гомогенизациялау (High-pressure homogenization): Бұл әдіс жоғары қысым арқылы целлюлоза талшықтарын ұсақтап, оларды наноөлшемдегі бөлшектерге айналдыруға негізделген [192, 194].

Мысалы, [192] зерттеуде химиялық-механикалық өңдеу арқылы бидай сабаны мен соя қабығынан диаметрі 10-80 нм және ұзындығы бірнеше микрометрге дейін жететін наноцеллюлоза талшықтары синтезделген.

3. Химиялық өңдеу:

Химиялық өңдеу әдісі целлюлозаны химиялық реагенттердің көмегімен талшықтардың құрылымын бұзып, оларды наноөлшемге дейін өңдеуге әкеледі [189]. Мысалы:

- Қышқылды немесе сілтілі өңдеу: Целлюлоза мен оның қосылыстарының молекулалық құрылымын өзгерту үшін қышқылдар немесе сілтілер қолданылады.

- Энзимдік гидролиз: Бұл әдіс целлюлозаны ферменттер арқылы химиялық түрде ыдыратуға бағытталған. Ферменттер целлюлоза молекулаларын ыдыратып, оның фибрилдерге бөлшектенеуін қамтамасыз етеді.

Қазіргі таңда целлюлоза наноталшықтарын (CNF) өндіруде жоғарыда аталған әдістер кеңінен қолданылады. Минералды қышқылдар, әсіресе күкірт және тұз қышқылы, целлюлозаның аморфты аймақтарын селективті түрде бұзу арқылы жоғары кристалдылыққа, таяқша тәрізді морфологияға ие целлюлоза нанокристалдарын (CNC) алуға мүмкіндік береді. Ал механикалық өңдеу кезінде талшықтар қосымша фибрилденіп, наноөлшемді бөлшектерге дейін ыдырайды. Алайда, бұл әдістер айтарлықтай энергия шығынын және реагенттердің көп мөлшерін қажет етеді. Бұл өз кезегінде өндірістік процесті экономикалық және экологиялық тұрғыдан тиімсіз етеді [190]. Сонымен қатар, механикалық өңдеу кезінде целлюлозаның кристалдылық дәрежесінің төмендеуі және минералды қышқылмен гидролиз нәтижесінде алынған өнімнің термиялық тұрақтылығының нашарлауы ғылыми зерттеулерде дәлелденген [210].

Осыған байланысты, соңғы жылдары минералды қышқылдарға балама ретінде органикалық қышқылдарды, соның ішінде құмырсқа, лимон және сірке қышқылдарын қолдану кеңінен зерттелуде. Бұл қышқылдар уыттылығы төмен, бейтараптау процесіне судың мөлшері аз жұмсалады және қоршаған ортаны қорғау қағидаттарына сәйкес келеді. Осылайша, органикалық қышқылдарды қолдану арқылы целлюлоза талшықтарын экологиялық таза және энергетикалық тиімді жолмен модификациялау мүмкіндігі артады.

Органикалық қышқылдардың ішінде целлюлоза наноталшықтарын алуда құмырсқа қышқылдық (формиат қышқылы, HCOOH) гидролиз әдісі соңғы жылдары экологиялық және технологиялық жағынан балама әдіс ретінде белсенді түрде зерттеліп келеді. Бұл әдіс целлюлозаның аморфты аймақтарын селективті түрде бұзу арқылы оның құрамындағы кристалды аймақтарды босатып, целлюлоза наноталшықтарын алуға бағытталған. Құмырсқа қышқылы гидролиз процесінде жұмсақ, әрі тиімді гидролиз ортасы ретінде қызмет атқарады [210].

Құмырсқа қышқылы биологиялық ыдырайтын және уыттылығы төмен қышқыл болып табылады. Күкірт қышқылымен салыстырғанда қоршаған ортаға зияны әлдеқайда төмен. Сонымен қатар, ол қайта өңделетін, екіншілік қолдану мүмкіндігіне ие, бұл өндіріс процесінің тиімділігін арттырады. Құмырсқа қышқылымен төмен температура мен қысымда гидролиз жүргізуге болады, бұл кристалды аймақтарды сақтап, целлюлоза құрылымның бұзылуын азайтады. Күкірт қышқылынан айырмашылығы, беттік сульфатталу процесі жүрмейді, яғни одан кейінгі химиялық модификациялауды жеңілдетеді. Жалпы, құмырсқа қышқылдық гидролиз әдісі целлюлоза негізіндегі наноматериалдарды экологиялық таза және энергия үнемдейтін жолмен алудың перспективалы тәсілі болып табылады. Бұл әдісті қолдану әсіресе, «жасыл химия» және биоқауіпсіз технологиялар тұжырымдамаларына сай келеді.

Соңғы жылдары зерттеушілер агроөнеркәсіп және тамақ өндірісінің қалдықтарын немесе жанама өнімдерін тиімді пайдалану жолдарын қарастырып, наноцеллюлозалық материалдар өндіруге басымдық беруде. Сәйкесінше, наноцеллюлоза қазіргі уақытта түрлі салаларда, соның ішінде тамақ, медицина, құрылыс, энергетика және материалдар өндірісінде кеңінен қолданылуда. Азық-түлік өнеркәсібінде наноцеллюлоза тағамдық қоспа немесе тұтқырлықты арттыратын қалыңдатқыш ретінде қолданылады. Медицина саласында жараларды емдеуге арналған таңғыштар әзірлеуде, дәрілік заттарды мақсатты жеткізу жүйелерінде және жасанды тіндер мен ағзалар жасау технологияларында қолданылады. Құрылыс және материалдар өнеркәсібінде наноцеллюлоза композиттік құрылымдар, қалыңдатқыштар мен биоыдырайтын материалдар өндірісінде маңызды компонент ретінде пайдаланылады [192].

Кесте 5 – Әр түрлі шикізаттан алынған наноцеллюлоза бөлшек өлшемдерінің мәні

Нано-целлюлоза	Шикізат	Әдіс	Ұзындығы, нм	Диаметрі, нм	Зерттеулер
----------------	---------	------	--------------	--------------	------------

түрлері					
CNC	Ағаш		100-300	3-10	[195]
	Манго қауызы	Құмырсқа қышқылдық гидролиз		25,01	[196]
	Мақта	Күкірт қышқылдық гидролиз	80-220	10-25	[197]
	Баклажан өсімдігі	Фосфор қышқылдық гидролиз	597,5	6,3	[198]
	Баклажан өсімдігі	Күкірт қышқылдық гидролиз	487	6,7	[198]
	Sunflower oilcake	Күкірт қышқылдық гидролиз	329	5	[199]
	Juncus өсімдігі	Күкірт қышқылдық гидролиз	431	7,3	[200]
	Қант қамысы	Күкірт қышқылдық гидролиз	275	5	[201]
	Phormiumtenax талшықтары	Күкірт қышқылдық гидролиз	100-200	15	[202]
	Күнбағыс тұқымы қауызы	Күкірт қышқылдық гидролиз			[7]
CNF	Соя қауызы	Химико-механикалық өңдеу		50	[203]
	Соя қауызы	Күкірт қышқылдық гидролиз	500	20	[204]
	Қарақұмық қауызы	Ферментативті гидролиз		17,93	[205]
			1000	3-10	[206]
			200-2200	3,5-20	[207]
			>1000	4	[208]
			500-2000	4-20	[209]
	Күнбағыс тұқымы қауызы	Құмырсқа қышқылдық			[210]

		гидролиз			
--	--	----------	--	--	--

1.4 Бірінші бөлім бойынша қорытынды

Ғылыми зерттеу жұмыстарына жасалған шолудың нәтижесінде ауылшаруашылық қалдықтарынан целлюлозалық материалдар алу бойынша біршама зерттеулер бар екендігі белгілі болды. Алайда, Қазақстан аумағында өсетін ауылшаруашылық дақылдары өндірісінің қалдықтарынан микрокристалдық целлюлоза (МСС) алу әдістемесін оңтайландыру, МСС-дан нанокристалды және наноталшықты целлюлоза синтездеу, одан композиттік материалдар алу бойынша зерттеу жұмыстары аздық етеді. Соның ішінде, күнбағыс тұқымы қауызын (SFH) қайта өңдеу арқылы наноцеллюлозалық материалдар алу бойынша зерттеулер жоқтың қасы десе де болады.

Сонымен қатар, осы уақытқа дейін зерттеулердің басым бөлігінде целлюлоза, наноцеллюлоза алуда дәстүрлі сілтілік-қышқылдық, механикалық өңдеу әдістері қолданылып келді. Бұл өз кезегінде балама, экологиялық қауіпсіз, экономикалық тиімді және оңтайландырылған «жасыл» әдістерді іздестіру қажеттілігін тудырады. Осы орайда, ғалымдар биомассада целлюлоза, наноцеллюлоза алуда балама ретінде органикалық қышқылдарды, соның ішінде құмырсқа, лимон және сірке қышқылдарын қолдануға басты назар аударып отыр.

Бүгінгі күнде бір уақытта тотықтырғыш және еріткіш қызметін атқаратын пероксисірке қышқылы негізінде жүзеге асатын, тиімділігі жоғары және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленетін органосольвенттік тотықтыру әдісін әрі қарай жетілдіру, яғни құрамындағы сірке қышқылының концентрациясын біршама төмендете отырып «жасыл» әдіске жақындату, делигнификациялаушы агенттің шикізатқа қатысты көлемін целлюлоза шығымына әсерін тигізбейтіндей төмендету әлі де өзекті болып отыр.

2 ТАБИҒИ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕ ГИДРОГЕЛЬДЕР СИНТЕЗДЕУ

2.1 Микрористалды целлюлоза негізіндегі гидрогельдер алу әдістері және олардың сипаттамасы

Гидрогельдер – суды сіңіру қабілеті жоғары, үш өлшемді, гидрофильді полимерлік тізбек. Олар ауыл шаруашылығынан бастап биотехнология, тамақ, фармацевтика өнеркәсібі сияқты көптеген салаларда кеңінен қолданылады. Гидрогельдер синтетикалық немесе табиғи полимерлер негізінде синтезделеді. Соңғы бірнеше онжылдықтағы зерттеу нәтижелері биоүйлесімді, биоыдырайтын, экологиялық таза және өзіндік құны төмен материалдарға сұраныстың артуы нәтижесінде синтетикалық полимерлердің орнына табиғи полимерлерді қолдануға деген қызығушылықтың артып келе жатқанын көрсетті.

Табиғи полимерлердің ішінде целлюлоза қолданылу аясы кең шикізат көзі болып табылады. Целлюлоза табиғатта кең таралуымен, уытсыздығымен және молекуласындағы гидроксил топтарының нәтижесінде әртүрлі функционалды материалдармен химиялық модификациялауға қабілеттілігімен ерекшеленеді. [211] зерттеулерде синтетикалық полимерлерден алынған суперабсорбенттерді қолдану арқылы топырақ экологиясын жақсарту бағытында жұмыстар жүргізілген. Нәтижесінде, сорбциялық сыйымдылығы 400-800 г/г тең, тыңайтқыштық қасиеті бар, өнімділікті 30%-ға дейін арттыра алатын композиттік гидрогельдер алуға болатындығы анықталған. Дегенмен, бұл суперабсорбенттерді алуда қолданылатын акрил қышқылы, полиакриламид, акриламид, поливинил спирт, поливинилпирролидон, N-изопропилакриламид және diallyldimethyl ammonium chloride сияқты синтетикалық мономерлер топырақ құрамының өзгеруіне, рН ортасының тұрақсыздануына, топырақтың сортаңдануына, топырақ түйіршіктерінің бірігіп қатаюына, ауа өткізгіштігінің нашарлауына әкелетіндігі, сонымен қатар, өсімдік тамырларының жетілуі мен қоректік заттарды қабылдауына, топырақ микрофлорасына кері әсер ететіндігі зерттелген [212]. Сол себепті соңғы жүргізіліп жатқан зерттеу жұмыстары гидрогельдердің қолданылу аясын шектейтін: төмен ерігіштік, жоғары кристалдылық, биоыдырау қабілеті төмен, механикалық және термиялық тұрақтылығы нашар, сондай-ақ уыттығы жоғары мономерлер мен тігуші агентті қолдану сияқты кемшіліктерді жоюға бағытталған [211].

Осы мәселелерді шешуде ғалымдардың назары биоүйлесімділігі жоғары, механикалық тұрғыдан берік, биоыдырауға бейім, қайта жаңартылатын табиғи көздерден алынатын полимерлер негізіндегі композиттік гидрогельдер синтезіне ауа бастады. Атап айтқанда, целлюлоза мен оның туындыларын биоыдырағыш композиттерді алуға қолдану ғалымдардың үлкен қызығушылығын тудырып отыр [213]. Сондықтан, табиғатта ең көп таралған полисахаридтердің бірі болып табылатын целлюлоза – тізбекті құрылымы, құрамындағы функционалдық топтар және гидрогель түзу қабілеті арқасында гидрогельдер синтездеуде аса тиімді полимерлік материал ретінде қарастырылады.

Целлюлоза негізінде алынған гидрогельдердің медицинада дәрі тасымалдағыш, жара таңғыш (wound healing), өндірістік қалдық суды ауыр металдардан тазарту үшін сорбент, тамақ өнеркәсібі үшін қаптағыш материалдар және ауылшаруашылығында тұқым қоспасы (seed additives), тұқым жабыны (seed coatings), өсімдің өсуін реттегіштер (growth regulators), қорғаныш заттар (protecting agents) және бақыланатын босату (controlled release) ретінде қолдану мүмкіншілігі зор [214]. Бірқатар зерттеулерде целлюлозаны полиакриламид, акрил қышқылы, крахмал, альгинат және глицеролмен қоса тігу арқылы алынған гидрогельдердің ауылшаруашылығында қолданылу мүмкіншілігі зерттелген [215]. Синтетикалық мономерлерді целлюлозамен үйлестіре отырып гидрогель синтездеу, оның сорбциялық және механикалық қасиетіне оң әсер етумен қатар, биологиялық ыдырау қабілетін жақсартады.

Құрамындағы тігуші агенттің түріне байланысты гидрогельдер екі негізгі категорияға бөлінеді: физикалық және химиялық гидрогельдер.

Физикалық гидрогельдер қайтымды, әлсіз байланыстар арқылы түзіледі. Бұл байланыстарға иондық өзара әрекеттесулер, сутектік байланыстар (Н-байланыс), гидрофобтық күштер және полимер тізбектері арасындағы молекулалық түйісулер жатады [212]. Мұндай құрылымдар қоршаған ортаның әсеріне сезімтал болып келеді.

Ал, химиялық гидрогельдер, керісінше, коваленттік байланыстар арқылы тұрақты құрылым түзе отырып, үшөлшемді тізбекті берік етіп, гидрогельдің ұзақ уақыт бойы тұрақты күйде қалуына мүмкіндік береді. Мұндай гидрогельдер де сыртқы орта факторларына, мысалы, рН орта мен иондық күшке сезімтал болып, олардың ісіну дәрежесінің өзгеруіне әкеледі [212]. Жалпы, физикалық гидрогельдер қоршаған ортаға тез жауап беретін материалдар ретінде, ал химиялық гидрогельдер құрылымдық беріктігі жоғары, ұзақ мерзімді қолдану үшін қолайлы болып саналады.

Стимулға жауап беретін гидрогельдер: Мұндай гидрогельдер әзірлеуде целлюлоза туындыларының тиімділігі жоғары болып табылады. Целлюлоза туындыларының суда еру қабілеті, олардың мономерлермен полимерленіп, гельдік құрылым түзуіне мүмкіндік береді. Осы қасиетінің арқасында целлюлоза негізіндегі материалдар функционалды, экологиялық таза және биоүйлесімді гидрогельдер синтездеуге тиімді шикізат болып табылады. Мысалы, целлюлоза туындысына жататын карбоксиметилцеллюлоза (СМС) стимулға жауап беретін гидрогельдерді синтездеуге арналған негізгі материалдардың бірі [213]. Тотыққан СМС 3,3'-дитиобис(пропионогидразид) қосылысымен бірлесіп гидрогель түзуге қолданылған [213]. Мұндай үйлесім гидрогельдердің функционалдығын арттырады. Сонымен қатар, целлюлоза ацетоацетаты мен цистамин дигидрохлориді негізінде алынған гидрогельдер тотығу-тотықсыздану және рН сияқты екі түрлі стимулға бір уақытта жауап бере алады. Бұл жүйелерде энамин топтары рН өзгерісіне, ал дисульфид топтары тотықсыздандырғыш агенттердің болуына байланысты белсендіріліп, гидрогельдің құрылымдық өзгеруіне әкеледі.

Фотонды және көпстимулға жауап беретін целлюлоза негізіндегі гидрогельдер. Фотонды жауапты целлюлоза негізіндегі гидрогельдер целлюлоза нанокристалдары, акриламид және 2,2-диэтоксиацетофенон негізінде синтезделген [214]. Бұл құрылымдар жарық әсеріне жауап беріп, оптикалық сенсорлар мен бөлу технологияларында қолданылуы мүмкін [214]. Сондай-ақ, мұндай гидроельдер соңғы жылдары сенсорлық технологиялар саласында ерекше қызығушылық тудыруда. [213] зерттеуде пикеринг эмульсияларын тұрақсыздандыру үшін целлюлоза нанокристалдары, поли(олигоэтиленгликоль) метакрилат және поли(метакрил қышқылы) сияқты полимерлермен үйлестірілген жүйелер пайдаланылған.

Бактериялық целлюлоза да рН-қа жауапты гидрогельдер синтездеуде кеңінен қолданылады. Мысалы, NaOH/мочевина ерітіндісінде калий персульфаты арқылы көлемдік полимерлеу әдісімен бактериялық целлюлоза-g-поли(акрил қышқылы-ко-акриламид) гидрогелі әзірленген [214]. Бұл гидрогельдің бейтарап рН ортадағы ісіну коэффициенті қышқыл ортаға қарағанда 30 есе жоғары. [213,214] зерттеуде бактериялық целлюлоза натрий альгинатымен қосылып, рН және электр өрісі стимулдарына жауап беретін гидрогель синтезін жүргізген.

Температураға жауап беретін гидргель әзірлеу бойынша да жүргізіліп жатқан зерттеу жұмыстары кездеседі. Мысалы, ТЕМРО-тотықтырылған бактериялық целлюлоза мен эластин тәрізді полипептид (ELP) негізінде құрылған жүйеде оң зарядталған ELP жоғары температура кезінде теріс зарядталған целлюлоза нанофибрилдерімен кросс-байланыс түзеді. Бұл өздігінен реттелетін, термосезімтал және биоүйлесімді гидрогель алуға мүмкіндік береді.

Целлюлоза негізіндегі термиялық жауап беретін және механикалық тұрғыдан жақсартылған гидрогельдер. [215] зерттеуде ғалымдар термиялық жауап беретін смарт-гидрогель жасау үшін беріктік қасиет беретін целлюлоза наноталшықтарын қолданған. Мақта целлюлозасынан күкірт қышқылдық гидролиздеу арықылы алынған целлюлоза наноталшықтары негізінде N-изопропилакриломид (NIPAm) пен метиленбисакриламидтің (MBA) қатысуымен және калий персульфаты (KPS) көмегімен бос радикалды полимерлеу арқылы гидрогель синтездеген. PNIPAm термосезімтал компонент ретінде, ал CNF беріктік қасиетін арттыратын агент ретінде қолданылған. Зерттеу нәтижесінде гомогенді, тығыз құрылымды және пораларға ие гидрогельдер синтезделген. CNF қосу тепе-теңдік ісіну коэффициентін (ESR) арттырып, гидрогельдің су сіңіру қабілетін жақсартады.

Басқа да зерттеуде [216] термиялық қасиеті жақсартылған CNF негізіндегі желатин гидрогелі әзірленген. Мұнда тотыққан CNF құрамындағы альдегид топтары желатиннің ε -амин топтарымен ковалентті байланыс түзеді. CNF-тің периодатпен тотығуы кезінде C2–C3 байланысының ыдырауы нәтижесінде диальдегид топтары түзіліп, бұл желатинмен әрекеттесу арқылы гель құрылымын тұрақтандырған. Алайда, бұл

байланыстар гельдің механикалық және термиялық беріктігін арттырғанымен, су сіңіру қабілетінің төмендеуіне әкеледі. Жалпы, термо-және иондық стимулдарға жауап беретін осындай гидрогельдер дәрілік заттарды жеткізу, биосенсорлар процестерінде аса тиімді материал ретінде бағаланады.

[217] зерттеуде натрий алгинаты негізіндегі гидрогельді целлюлоза нанокристалдары (CNC) және полипирролмен (PPy) біріктіру арқылы жоғары тиімді фототермиялық композит дайындаудың қарапайым және экологиялық таза тәсілі ұсынылған. Гидрогельдің булану тиімділігін барынша арттыру мақсатында өңдеу параметрлері Тагучи әдісі негізінде оптимизацияланған. Нәтижесінде целлюлоза нанокристалдары мен полипирролдың енгізілуі композиттік гидрогельдің жарық сіңіру қабілетін, құрылымдық тұтастығын және гидрофильділігін арттырып, алынған гидрогель тұздар, қаттылық иондары, бояғыштар және ауыр металдар сияқты әртүрлі ластаушы заттарды тиімді түрде тазарту қабілетіне ие болған. Бұл гидрогельдердің суды тазарту және тұщыландыру салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

Осылайша, ауылшаруашылық қалдықтарынан алынған табиғи полимерлер негізінде экологиялық таза, сорбциялық сыйымдылығы үлкен, әрі биологиялық ыдырауға бейім суперсорбенттерді синтездеу және оны медицина, тамақ өнеркәсібі, ауылшаруашылығы саласында қолдану өзекті болып табылады.

Кесте 6 – Гидрогельдерді әзірлеуде қолданылатын шикізат түрлері, әдістер және қолдану аясы.

Шикізат	Әдіс	Қолданылуы	Зерттеулер
Гидроксиэтил целлюлоза (ГЭЦ)	Химиялық тігілу	Жараларды таңу	[218]
	Бос радикалды полимерлеу	Өздігінен қалпына келтіру	[218]
Карбоксиметил целлюлоза (КМЦ)	Тасмалдау (Grafting)	Металл иондарынан тазарту	[213]
	Химиялық тігілу	Фотолюминесценция	[213]
	Гамма-сәулелену	Гемостат гидрогелі	[219]
	Химиялық тігілу	Жалған маркировкадан қорғау	[218,213]
	Сополимеризация	Бояуды кетіру	[219]
	Химиялық тігілу	Гидрогель шариктері	[213]
	Химиялық тігілу	Дәрі-дәрмек тасымалдаушы	[213]
	Мұздату-еріту	Ферментінің имобилизациясы	[213]
	Бос радикалды полимерлеу	Тіндік инженерия және регенеративті медицина	[220]

Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	Фотополимерлену	Имплантаттар	[207]
	Химиялық тігілу	Дәрі-дәрмек тасымалдаушы	[207]
Гидроксипропилметил целлюлоза (ГПМЦ)	Химиялық тігілу	Термоэффективті гидрогель	[221]
	Химиялық тігілу	Дәрі-дәрмек тасымалдаушы	[221]
	Радиация	Тіндік инженерия және регенеративті медицина	[207]
Гидроксипропил целлюлоза (НРС)	Химиялық тігілу	Термоэффективті гидрогель	[213]
	Фототігілу	Биомедицина	[219]
	Мұздату-еріту	Биомедицина	[213]
	Алдын ала полимерлеу	Ластануға қарсы	[213]
Крахмал	Радикалды полимерлену	Жараны таңу	[221]
	Мұздату-еріту	Биомедицина	[221]
Поливинил спирті (ПВС)	Мұздату-еріту	Қалпына келтіретін дәрілер	[220]
	Мұздату-еріту	Радом материалдары	[220]
	Мұздату-еріту	Препараттарды әзірлеу	[220]
	Мұздату-еріту	Биомедицина	[221]
Полиакриламид	Радиация	Ауылшаруашылығы	[218]
Хитозан	Фотополимерлену	Биомедицина	[207]
	Фотополимерлену	Тіндерге арналған желім	[207]
Микрокристалды целлюлоза (МКЦ)	Радикалды полимеризация	Топырақ «кондиционері»	[264]
Наноцеллюлоза (НЦ)	Радикалды полимеризация	Ауыр металл иондарын тазарту	[210]

2.2 Нанокристалды және наноталшықты целлюлоза негізіндегі гидрогельдер алу әдістері

Гидрогельдердің үш өлшемді полимерлік желісіне микро- немесе наноөлшемді бөлшектерді енгізу – олардың механикалық беріктігін, ісіну қабілетін және сорбциялық қасиеттерін жақсартуға негізделген жаңа қолданыс бағыты болып табылады. Дәстүрлі гидрогельдік құрылымдарда жоғары ісіну және жоғары механикалық беріктік қасиеттерін бір уақытта қамтамасыз ету қиындық тудырады [222,223]. Бұған қоса, мұндай

гидрогельдерді ісінген күйде қолдану иілгіштік қасиетін төмендетіп, сынғыштық қасиетін жоғарылатады. Нәтижесінде сыртқы механикалық күштерге төзімділігі төмендейді [224].

Осы мақсатта гидрогель құрылымын жетілдіру және оның қасиеттерін жақсарту үшін гидрофильді қасиетке ие нанобөлшектерді қолдану көзделген. Бұл бағытта қолдануға болатын материалдарға монтмориллонит, бентонит, каолинит және сепиолит сияқты бейорганикалық саз негізіндегі синтетикалық нанобөлшектер жатады [223]. Алайда, мұндай саздардың гидрогельдік жүйеде кеңінен қолданылуын шектейтін факторлардың бірі – олардың дисперсиялық қасиеттерінің әлсіздігі. Бұл өз кезегінде сазды алдын ала модификациялауды немесе арнайы араластыру әдістерін қажет етеді [224, 223]. Ал наноцеллюлозаның қасиеттері синтетикалық нанобөлшектерге тиімді балама бола алады. Ол $1,5 \text{ г/см}^3$ тығыздыққа ие, жаңартылатын табиғи ресурс және өңдеу шарттары қауіпсіз, әрі үнемді болып табылады [225]. Сонымен қатар, наноцеллюлоза жоғары механикалық беріктік, биоыдырағыштық және тұрақтылық қабілеті сияқты артықшылықтармен ерекшеленеді [224].

CNC негізіндегі гидрогельдер. Гидрогельдердің механикалық қасиетінің төмен болуы – оның басты кемшілігі. Қолайсыз орта жағдайында гидрогельдің құрылымдық тұтастығын сақтау және олардың қызмет ету мерзімін ұзарту үшін механикалық беріктікті арттыру қажеттілігі туындайды. Бұл мәселені шешудің тиімді жолдарының бірі – гидрогель матрицасын әртүрлі нығайтушы агенттермен, соның ішінде целлюлоза нанокристалдарымен (CNC) модификациялау болып табылады [226-228].

CNC соңғы жылдары жоғары созылу беріктігі, қаттылығы, биологиялық ыдырағыштығы, қайта жаңартылатындығы, гидрофильділігі, төмен тығыздығы және жоғары беткі ауданымен ерекшеленетін күшейтуші толтырғыш ретінде ерекше назарға ие болды [227,229]. Гидрогель құрылымына CNC қосу арқылы алынған композиттік жүйелердің механикалық тұрақтылығы мен функционалдық сипаттамалары айтарлықтай жақсаратыны дәлелденген [227,228].

Соңғы зерттеулерге сәйкес, нанобөлшектерді қолдану арқылы гидрогельдер синтездеу, соның ішінде нанокompозиттік гидрогельдер алу, алынған материалдардың механикалық қасиеттерін едәуір жақсартуға мүмкіндік беретіні анықталды. Бұл әдіс гидрогельдердің құрылымдық беріктігі мен функционалдық тиімділігін арттыруға бағытталған перспективалы әдіс ретінде қарастырылуда.

Полисахаридтер (мысалы, целлюлоза, хитозан, альгинат және т.б.) бір-біріне енетін гидрогельдік желілерді (interpenetrating polymer networks, IPNs) қалыптастыру үшін кеңінен қолданылады. Бұл олардың табиғи тектілігімен, мол мөлшерде және жаңартылатын ресурстардан алынуымен, сондай-ақ, құрылымдарындағы әртүрлі функционалдық топтар ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) арқылы химиялық модификацияға икемділігімен түсіндіріледі. Сонымен қоса, полисахаридтік гидрогельдер жасушалар үшін табиғи тінге ұқсас биомиметикалық орта қалыптастырып, жасуша адгезиясы,

пролиферациясы және жасушадан тыс матрица (ECM) түзілуін ынталандырады. CNC негізінде синтезделген нанокомпозиттік гидрогельдер жоғары механикалық және биологиялық үйлесімділікті талап ететін салаларда (мысалы, тіндік инженерия, жараны емдеу, дәрілік тасымалдау жүйелері) қолдануға жоғары потенциалды материалдар болып табылады.

CNF негізіндегі гидрогельдер. Икемді және ұзын пішінді нанобөлшектер болып табылатын целлюлоза наноталшығы (CNF) өзінің нанометрлік диаметріне байланысты беттік ауданы үлкен болып келеді. Бұл қасиет композиттерде, соның ішінде CNF негізіндегі материалдарда, фазааралық өзара әрекеттесу арқылы энергияны тиімді таратуға мүмкіндік береді. CNF сулы ортада жақсы дисперсияланып, талшықтармен қамтамасыз етілген шағылу әсерінің арқасында желілік құрылымдар түзе алады. Бұл құрылымдар гидрогельдің тұтқырлығын арттырып, нанокристалдарға қарағанда тиімдірек әсер береді [230].

Целлюлозалық наноталшықтар (CNF) дисперсиясының механизмі олардың алдын ала химиялық өңделуіне тікелей байланысты. Мұндай өңдеу талшықтарды наноөлшемді фибрилдерге дейін тиімді ыдыратуға мүмкіндік береді. Егер CNF ешқандай химиялық модификациядан өтпеген болса, онда олардың судағы дисперсиясы негізінен жарықтың шағылу құбылысына байланысты жүзеге асады, яғни фибрилдер арасында тұрақты өзара әрекеттесу болмайды. Ал керісінше, химиялық түрде модификацияланған CNF құрылымдары, мысалы, карбоксилатталған CNF, су ортасында өздігінен бағыттанып, тұрақты дисперсия түзеді. Бұл жағдайда тұрақтылықтың негізгі факторы ретінде наноталшықтар арасындағы электростатикалық итеруші күштер әрекет етеді [231].

CNF өте төмен концентрацияларда да гидрогель түзуге қабілетті. Бұл гидрогельдердің тұрақтылығы талшықтардың түйілуі, спецификалық емес иондық өзара әрекеттесулер, сондай-ақ сутектік байланыстар сияқты өтпелі өзара әрекеттесулер арқылы қамтамасыз етіледі. Сутектік байланыстар химиялық немесе физикалық өзгерістерге, яғни қоршаған ортаның әртүрлі факторларына сезімтал келеді [232].

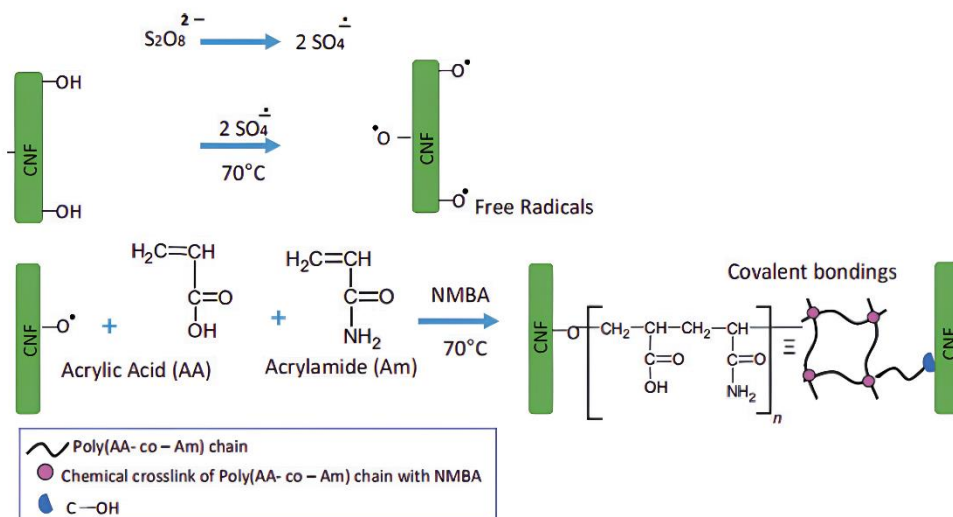
Наноцеллюлозаның жоғары қаттылығы мен модульдік қасиеттері оны гидрогельдердің қолданбалы сипаттамаларын жақсарту үшін тиімді күшейткіш толтырғыш ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Бұл қасиеттермен қоса, нанофибрилдердің желі түзу қабілеті де ерекше маңызға ие. Олар полимерлі матрицада целлюлоза нанокристалдары мен нанофибрилдерді күшейткіш агенттер ретінде пайдалануға жол ашады [233].

Гидрогельдік тізбектер мен наноталшық құрылымдары арасындағы жанасу бетінің ұлғаюы, сондай-ақ бөлшектердің гидрогельдік матрицада толық дисперсиялануы нәтижесінде гидрогельдің механикалық қасиеттерін жақсартуға болады [232].

Ғалымдар өз зерттеулерінде [233] массалық үлесі 10% болатын целлюлоза нанофибрилдерінің (CNF), инициатор ретінде калий персульфатының және тігуші агент ретінде N,N-метиленбисакриламидтің қатысуымен акриламид (AAm) мономерінің еркін радикалды полимерленуі

арқылы алынған композиттік гидрогель құрамында жұмсақ ағаш крафт-целлюлозасынан алынған CNF-тің беріктік қабілетін көрсеткен. Аталған композициялық гидрогельде коваленттік байланыстар PAAm матрицасында түзілсе, динамикалық сутектік байланыстар CNF мен матрица арасында қалыптасқан. Гидрогель түзілуі кезінде CNF және PAAm матрицасының гидроксил топтары арасындағы сутектік байланыстар полимер тізбектерінің CNF бетіне адсорбциясын тудырып, интерфейстік армирлеуші әсерді қамтамасыз етеді.

[232] зерттеуде целлюлоза нанофибрилдері (CNF) полиакрил қышқылы мен акриламид (PAA-co-PAAm) матрицасына енгізілген. Бұл композиттік гидрогель тігуші агент ретінде метиленбисакриламидтің қатысуымен және еркін радикалды полимерлеу әдісімен алынған (Сурет 6). Полимер тізбектерінің CNF бетіне егілуі (grafting) сульфат анионының радикалдары мен CNF құрамындағы гидроксил топтары арасында жүретін тасымалдау реакциясы арқылы жүзеге асқан. Зерттеу барысында CNF-тің гидрогельдің ісіну қасиеттеріне және механикалық сипаттамаларына әсері зерттелген. Нәтижелерге сәйкес, CNF мөлшерінің артуы гидрогельдің ісіну қабілетінің төмендеуіне алып келеді. Бұл құбылыс шиеленіскен целлюлоза фибрилдері мен полимер тізбектерінің химиялық байланысуымен түсіндіріледі. Нәтижесінде гидрогельдің көлденең байланыс тығыздығы артады. Ісіну қабілетінің төмендеуіне қарамастан, CNF механикалық қасиеттердің, атап айтқанда, серпімділік модулі мен қысу беріктігінің жоғарылауына ықпал еткен. Бұл құбылыс CNF бөлшектерінің жақсы дисперсиясы мен полимер тізбектерінің фибрилдер бетіне тиімді егілуімен байланысты.



Сурет 6 – Целлюлоза мен полиакрил қышқылының бос радикалды полимерлену реакциясы ([234] Авторлық құқық № 2016, Springer)

Жалпы алғанда, CNF және басқа да целлюлозалық талшықтарды гидрогель жүйесіне енгізу олардың құрылымдық және механикалық қасиеттерін айтарлықтай жақсартады. Алайда, бұл қасиеттер қолданылған полимер матрицасының табиғатына, талшықтардың дисперсия дәрежесіне

және жүйенің синтез әдістеріне тікелей байланысты [235]. Сондықтан, гидрогельдердің нақты қолдану аясына қарай жүйелі әрі бағытталған модификациялар жүргізу маңызды болып табылады.

2.3 Табиғи полимер негізіндегі гидрогельдер синтездеуде тігуші агенттің рөлі

Полимер тізбектерін тігуші агент арқылы химиялық байланыстыру, тігілу дәрежесі мен полимердің кристалдылық деңгейіне қарай гидрогельдің физикалық қасиетіне айтарлықтай әсер етеді. Егер тігуші агенттің мөлшері тым аз қолданылса, полимер тізбектері арасындағы физикалық әрекеттесу әлсіз болады, бұл полимердің суда еруіне алып келеді. Керісінше, тігуші агенттің артық мөлшері гидрогельдің жоғары дәрежеде тігілген құрылымына әкеліп, оның ісіну қабілетін төмендетеді.

Тігуші агент арқылы полимерді модификациялау нәтижесінде оның серпімділігі артады, тұтқырлығы төмендейді, термиялық тұрақтылығы мен механикалық беріктігі жоғарылайды, соққыға төзімділігі жақсарады, сондай-ақ балқу температурасы төмендейді (аз дәрежеде тігілген кристалды полимерлер үшін). Бұл процесс термопластикалық материалдарды термосеттерге айналдыруға мүмкіндік береді [236].

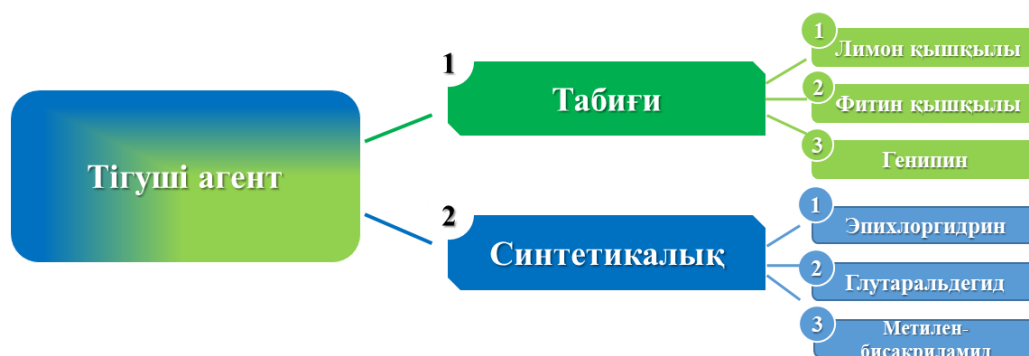
Гидрогель синтезінде қолданылатын тігуші агент таңдалатын целлюлоза туындысына байланысты болады. Целлюлоза негізіндегі гидрогельдер үшін жиі қолданылатын тігуші агенттерге эпихлоргидрин (ЭХГ) [237], альдегид негізіндегі реагенттер [238], мочевиная туындылары [239] және полифункционалды карбон қышқылдары [240] жатады. Алайда, альдегидтер толық реакцияға түспеген жағдайда уыттылық танытуы мүмкін [241].

Целлюлоза негізінде лимон қышқылын қолдана отырып тігілген гидрогельдер экологиялық тұрғыдан қауіпсіз болып табылады. Мұндай гидрогельдер өндіріс процесінде уытты қосылыстар түзбейді, жоғары ісіну қабілетіне ие және биоыдырайтын қасиеттер көрсетеді [242].

Гидрогельдердің көпфункционалды қасиеттері оларды қолданбалы зерттеулерде, денсаулық сақтау, ауыл шаруашылығы және басқа да өндіріс салаларында биоматериал ретінде кеңінен пайдалануға мүмкіндік береді. Гидрогельдердің бірегей физико-химиялық қасиеттері оларды радиоактивті қалдықтарды жою [243], ағынды сулардан метилен көк бояуын адсорбциялау [244], тін инженериясы [245], жараларды емдеу [246] және өсімдіктердің өсу ортасын жақсарту [247] сияқты әртүрлі салаларда қолдануға мүмкіндік береді. Бұдан бөлек, гидрогельдердің қолданылу саласының кеңдігі олардың экологиялық тұрғыдан қауіпсіз және тұрақты болуын талап етеді. Осыған байланысты қазіргі зерттеулер экологиялық таза тігуші агенттер арқылы синтезделетін гидрогельдерге бағытталуда. Соңғы жылдары зерттеушілер целлюлоза негізіндегі гидрогельдерді лимон қышқылы арқылы химиялық тігуге ерекше назар аударып отыр. Бұл тәсіл гидрогельдің биологиялық ыдырағыштығы мен ісіну қасиеттерін жақсартып, экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етеді.

Гидрогель синтезінде тігуші агенттер полимер тізбектері арасында химиялық, физикалық, иондық және сутектік байланыстар орнату арқылы үш өлшемді полимерлі желі құруға мүмкіндік береді [248]. Бұл желі полимердің ісіну қасиетін, құрылымдық тұрақтылығын және механикалық беріктігін қамтамасыз етеді. Химиялық тігілу молекулалық тізбектер арасында ковалентті байланыстар түзілуі арқылы тұрақты үш өлшемді құрылым қалыптастыруға негізделеді [249].

Гидрогельдерді синтездеуде қолданылатын тігуші агенттер табиғи және синтетикалық көздерден алынуы мүмкін (7-сурет). Кейбір тігуші агенттердің (әсіресе, альдегидтер) қолданылуы олардың уыттылығына байланысты шектеулі болады. Бұл агенттер реакцияға толық түспеген жағдайда, соңғы өнім – гидрогель биологиялық үйлесімді болмауы немесе қоршаған ортаға зиян келтіруі мүмкін [250]. Әдетте, артық және реакцияға түспей қалған тігуші агенттерді синтез аяқталғаннан кейін дистилденген сумен мұқият шаю арқылы жоюға болады. Дегенмен, гидрогельдің қауіпсіздігі мен экологиялық тазалығын қамтамасыз ету үшін улы немесе биологиялық қауіпті тігуші агенттерден аулақ болған жөн [251].



Сурет 7 – Гидрогель синтездеуде қолданылатын тігуші агент түрлері

2.4 Екінші бөлім бойынша қорытынды

Осы уақытқа дейін гидрогельдер көбінесе синтетикалық полимерлер негізінде, соның ішінде акрил қышқылы көмегімен синтезделіп келді. Акрил қышқылы мұнай өнімі болғандықтан толық ыдырамайды және қоршаған ортада ұзақ уақытқа дейін сақталады. Осыған байланысты соңғы зерттеулерде гидрогель синтезінде акрил қышқылы сияқты синтетикалық мономерлердің орнына балама шикізат ретінде целлюлоза немесе оның туындыларын қолдану арқылы «жасыл химия» және биоүйлесімді материалдар алу бағытына маңызды қадам жасалды.

Гидрогель синтезінде акрил қышқылының орнына целлюлозаны қолдану – экологиялық, медициналық және технологиялық тұрғыдан тиімді әрі қауіпсіз. Әсіресе, ауылшаруашылық қалдықтарынан алынатын целлюлоза негізінде синтезделген гидрогельдер сорбциялық сыйымдылығы үлкен, биоүйлесімді және биологиялық ыдырауға бейім болып келеді, сонымен қатар, экономикалық тұрғыдан өзіндік құны төмен, әрі экологиялық тиімді композитік материал болып табылады.

Сондықтан, агроөнеркәсіп саласынан қалатын биоресурсты тиімді пайдалана отырып, табиғи полимерлер негізінде экологиялық таза, сорбциялық сыйымдылығы үлкен, әрі биоресурсыға бейім суперабсорбенттерді синтездеу, әлі де толық шешімін таппаған өзекті проблемалардың бірі болып қалады.

3 МИКРО- ЖӘНЕ НАНО ЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕГІ ГИДРОГЕЛЬДЕРДІҢ ҚОЛДАНЫЛУ АЯСЫ

3.1 Ауылшаруашылығына арналған гидрогельдер

Гидрогельдердің суды сіңіріп, ұзақ уақыт бойы ұстап тұру қабілеті, оларды әртүрлі салада қолдануға мүмкіндік береді. Атап айтқанда, бұл материалдар гигиеналық өнімдерде, дәрі-дәрмекті мақсатты жеткізу жүйелерінде, тіндік инженерияда, сенсорлық құрылғыларда және ауылшаруашылығында кеңінен қолданылады [252,253].

Гидрогельдердің жоғары ылғал сіңіргіштік қасиеттері олардың молекулалық құрылымындағы гидрофильді функционалдық топтардың – гидроксил ($-OH$), карбоксил ($-COOH$) және амид ($-CONH_2$) топтарының болуымен тығыз байланысты. Бұл топтар полимер тізбегінің суды сіңіру және сақтау қабілетін арттырып, материалдың ісіну және ылғал сақтау қасиеттерін жақсартады [254].

Климаттық өзгерістерге байланысты жер бетіндегі құрғақшылық мәселесі өсімдіктерде реактивті оттегі түрлерінің артық түзілуіне алып келеді. Мұндай жағдайлар өсімдіктердің морфологиялық және физиологиялық параметрлерінің бұзылуына, атап айтқанда, жапырақ беті ауданының кішіреюі мен өсімдік биіктігінің шектелуіне әкеледі. Гидрогельдер бұл мәселені шешуде перспективалы материалдардың бірі болып табылады. Олар топыраққа енгізілген кезде өсімдіктің тамыр айналасында су қоймасы ретінде әрекет етеді және ылғалды бақылай отырып, біртіндеп шығарып отырады. Мұндай реттелетін су жеткізу механизмі өсімдіктердің қолайсыз климаттық жағдайларда тұрақты өсуін қамтамасыз етіп, дақылдардың өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді [255-257].

Сонымен қатар, гидрогельдер өсімдіктердің қажеттіліктеріне сәйкес суды және суда еритін тыңайтқыштарды сіңіріп, оларды баяу әрі біркелкі түрде босату мүмкіндігіне ие [256,258,259]. Бұл су ресурстарын тиімді пайдалануға, өсімдіктердің ылғал тапшылығынан жойылу қаупін азайтуға және топырақтағы ылғалдың сақталуын жақсартуға ықпал етеді. Бау-бақша шаруашылығы жағдайында ылғалдың жеткіліксіздігі өсімдіктерде жапырақтың мерзімінен бұрын түсуіне, хлорофилл концентрациясының төмендеуіне, тұқым мен жеміс өнімділігінің азаюына, сондай-ақ өсімдіктің гүлденуінің төмендеуіне әкелуі мүмкін. Гидрогельдерді қолдану бұл жағымсыз әсерлердің алдын алуға және ауылшаруашылық өндірісінің тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Алайда, қазіргі таңда кеңінен қолданылып жүрген гидрогельдердің көпшілігі акрилаттар негізінде синтезделеді. Мұндай гидрогельдер биологиялық ыдырай қоймайтын, қоршаған орта үшін қауіпті және уытты болып келеді. Осыған байланысты ауылшаруашылығында, экологиялық технологияларда және биомедицинада кеңінен қолдану үшін экологиялық таза, биологиялық ыдырайтын гидрогельдерге сұраныс артып отыр [260].

[261-264] зерттеулерде өсімдіктерді өсіру кезеңінде судың қолжетімділігін арттыру мақсатында целлюлоза негізіндегі биологиялық ыдырайтын гидрогельдер синтезделген. Бұл гидрогельдер ауылшаруашылық

дақылдарының тамыр аймағында ылғалды сақтай отырып, оны диффузиялық жолмен біртіндеп босату арқылы суаруды оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Ауылшаруашылығындағы суперсіңіргіш полимерлер қолданудың тағы бір маңызды аспектісі – олардың қоректік заттармен және фитофармацевтикалық қосылыстармен (тыңайтқыштар, пестицидтер және т.б.) толтырылу мүмкіндігі. Мұндай жүйелер қоректік заттарды немесе белсенді қосылыстарды біртіндеп және бақыланатын түрде босата алады, бұл өсімдіктердің қоректенуін оңтайландырып, агрохимиялық заттардың тиімділігін арттырады [265].

Сондықтан, гидрогельдердің ылғалды сорбциялау уақытының тез жүруі мен суды максималды сіңіру қасиеті маңызды. Ал гидрогельдің бойына сіңірген ылғалды баяу шығаруы – топырақтағы ылғал мөлшерінің тұрақты болуын және сәйкесінше өсімдіктің жақсы өсуін қамтамасыз ете алады. Сол себепті де, ауылшаруашылық қалдықтарынан алынған табиғи полимерлер негізінде экологиялық таза, сорбциялық сыйымдылығы үлкен, әрі биологиялық ыдырауға бейім суперабсорбенттерді синтездеу және оны ауылшаруашылығында қолдану өзекті болып табылады.

3.2 Ауыр металл иондарын сорбциялауға қабілетті гидрогельдер

Қазіргі заманғы өнеркәсіптік даму экономикалық өсімді қамтамасыз етумен қатар, қоршаған ортаға, әсіресе су ресурстарына, айтарлықтай зиян келтіреді. Өнеркәсіптік өндірістерден бөлінетін ластаушы заттар, әсіресе улы ауыр металл иондары тірі организмдер үшін экотоксикологиялық қауіп төндіреді [266]. Осыған байланысты су көздерінен ауыр металл иондарын тиімді жоюға бағытталған экологиялық қауіпсіз және жоғары тиімді технологияларды әзірлеу қажеттілігі туындап отыр. Осы орайда жоғары сорбциялық қасиетке және құрылымдық икемділікке ие ауыр металл иондарын сорбциялауға қабілетті гидрогельдерді табиғи полимерлердің негізінде синтездеу қарқынды зерттеліп жатыр.

Су көздерінің органикалық және бейорганикалық ластаушы заттармен ластануы қазіргі таңда жаһандық экологиялық мәселеге айналды. Ағынды сулардың су қоймаларына тазартусыз ағуы қолжетімді тұщы су ресурстарының сарқылуына әкелуде. Осыған байланысты, ауыр металдар және синтетикалық бояғыштармен ластанған ағынды суларды залалсыздандырудың арзан әрі экологиялық қауіпсіз әдістерін табу бүгінгі күннің өзекті мәселесіне айналды.

Ағынды сулардан ауыр металл иондарын жоюға арналған әртүрлі әдістер әзірленгенімен, олардың көбі тиімділігі төмен, улы тұнбаның түзілуі, жоғары экономикалық шығындар және күрделі технологиялық үдерістермен шектеледі [267]. Химиялық тұндыру, ион алмасу, электрохимиялық өңдеу, мембраналық фильтрация, коагуляция, ионды флотация және адсорбция сияқты қолданыстағы әдістердің ішінде; адсорбция қарапайым, тиімді және үнемді әдіс болып табылады [268]. Бұл әдіс адсорбент бетінде иондардың жиналуына негізделіп, металл иондарының моноқабаттарын тиімді түрде жоюға мүмкіндік береді. Соңғы зерттеулер үшөлшемді, кеуекті құрылымға

ие, қайта пайдалануға жарамды және табиғи полимерлер негізінде дайындалатын гидрогель негізіндегі адсорбенттердің бұл мақсатта жоғары әлеуетке ие екенін көрсетуде [269,270]. Осыған байланысты ионогенді полимерлі гидрогельдер ауыр металл иондарын жоюда тиімді және экологиялық балама ретінде ерекше назарға ілікті.

[271] зерттеуде бейтарап акриламид (AAm) мономерімен әртүрлі иондық мономерлер: күшті қышқыл (2-акриламидо-2-метилпропансульфон қышқылы), әлсіз қышқыл (акрил қышқылы) және цвитерионды қосылыстың қатысуымен гидрогельдер синтезделген. Алынған гидрогельдердің Fe^{3+} , Cr^{3+} және Hg^{2+} иондарын сулы ерітіндіден адсорбциялау қабілеті электростатикалық әрекеттесу, координациялық байланыс және диффузия механизмдері арқылы зерттелген. Нәтижесінде акрил қышқылы негізіндегі әлсіз қышқылды гидрогельдердің ауыр металл иондарын тиімді жою қабілетін көрсетті. Бірақ бұл әдіс экологиялық тиімсіз болып табылады.

[272,273] зерттеуде акрил қышқылы мен 2-гидроксиэтилметакрилатты жоғары ішкі фазалық эмульсия (HIPE) әдісімен сополимерлеу арқылы металл иондарына арналған кеуекті гидрогель негізіндегі адсорбент әзірленіп, Pb^{2+} ионын сорбциялауға қабілетті екендігі зерттелген. [274] зерттеуде ғалымдар суда еритін, табиғи, биоыдырайтын және биоүйлесімді қасиет беретін поли(N-винил-2-пирролидон) (PVP) негізінде гидрогельдік материалдар синтездеуге болатынын айтады. Ол аниондық бояғыштар мен металл иондарын тазартуға қабілетті. Тағы басқа зерттеуде [275] акрил қышқылы мен акриламидтің әртүрлі құрамдарынан тұратын, арзан әрі тиімді суперабсорбент полимерлік гидрогелі алынып, ауыр металл иондарын жоюдың тиімді әдісін ұсынған. Нәтижесінде гидрогельдер сулы ортада Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} және Co^{2+} иондарын рН мәні 2-10 аралығында жоғары тиімділікпен сорбциялауға қабілетті болған.

Гидрогельдер құрамында карбонқышқылы, амин, гидроксил және сульфон қышқылы сияқты функционалдық топтары бар көлденең байланысқан полимерлік құрылымдар болғандықтан, олар металл иондарымен комплекс түзу арқылы адсорбция үдерісін жүзеге асыра алады. Гидрогельдердің жоғары селективтілігі, қайта қолдануға жарамдылығы және экологиялық қауіпсіздігі оларды ауыр металл иондарын жоюдың тиімді баламасы ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.

3.3 Дәрілік заттарды адрестік жеткізуге арналған гидрогельдер

Дәрілік заттарды адрестік (мақсатты) жеткізуге арналған гидрогельдер – бұл заманауи биомедициналық технологияда кең қолданылатын, дәрі-дәрмектерді ағзаның нақты бір тініне немесе жасушалық аймағына дәл, әрі тиімді түрде жеткізуге арналған функционалды материалдар. Мұндай гидрогельдер арнайы молекулалық құрылымының және сыртқы сигналдарға жауап беру қабілетінің арқасында дәрілік заттарды тек қажетті жерге бағыттап, оларды сол жерде босата алады. Бұл жүйелердің басты мақсаты – емдік әсерді арттыру және жүйелік уыттылықты (жанама әсерлерді) азайту.

Биомедициналық қолдануда кең әлеуетке ие, көпфункционалды, жоғары гидратталған гидрогельдердің құрылымдық икемділігі, сыртқы факторларға жауап беру қабілеті және биологиялық үйлесімділігі оларды тиімді дәрі-дәрмек жеткізу жүйесі ретінде ерекшелендіреді. Гидрогельдер арқылы дәрілік заттарды бақыланатын және ұзақ мерзімді босату мүмкіндігі уытты әсерлерді азайтып, терапевтік тиімділікті арттырады [276]. Соңғы зерттеулерде гидрогельдерге нанобөлшектер енгізу арқылы олардың физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттерін жақсарту жолдары қарастырылуда. Мұндай нанокөпозиттік жүйелер қатерлі ісік, жараларды емдеу, тін инженериясы және асқазан-ішек жолы ауруларында мақсатты және жауапты дәрі жеткізуді қамтамасыз етеді [277,278].

Гидрогельдер мен нанотехнологияның үйлесімі тек дәрі-дәрмек жеткізуде ғана емес, сонымен қатар ақуыздар, пептидтер және нуклеин қышқылдары сияқты күрделі биологиялық препараттарды енгізуге арналған жаңа мүмкіндіктерді ашты [279]. Гидрогель негізіндегі дәрі-дәрмек жеткізу жүйелері дәстүрлі әдістермен салыстырғанда бірнеше маңызды артықшылықтарға ие. Олардың ең құнды мүмкіндіктерінің бірі – дәрі-дәрмектің бақыланатын шығарылуын қамтамасыз ету. Дәстүрлі дәрі-дәрмек жеткізу әдістері жиі қандағы препарат концентрациясының ауытқуына алып келеді, бұл дәрінің тиімділігін төмендетіп, жанама әсерлердің ықтималдығын арттырады [280]. Ал гидрогельдер дәрі-дәрмектің тұрақты және ұзақ уақыт бойы шығарылуын қамтамасыз ету мүмкіндігімен ерекшеленеді, бұл емдеу тиімділігін арттырып, пациенттің емделу тәртібін жеңілдетеді.

Гидрогельдердің тағы бір артықшылығы – олардың әртүрлі физиологиялық жағдайларға жауап бере алуы, бұл оларды әртүрлі медициналық қолданулар үшін тиімді етеді. Мысалы, асқазан-ішек арқылы дәрі жеткізу үшін рН-сезімтал гидрогельдер қолданылады. Олар асқазанның қышқыл рН-ын да тұрақты болып, ішекке жеткен кезде рН деңгейінің өзгеруіне жауап ретінде препаратты босатады [281]. Бұл механизм дәрі-дәрмектерді асқазан-ішек жолдары арқылы тиімді жеткізуді қамтамасыз етеді.

Температураға сезімтал гидрогельдер де өте маңызды, өйткені олар дене температурасының немесе қоршаған орта температурасының өзгеруіне жауап ретінде дәрі-дәрмектерді шығару мүмкіндігін береді [282]. Бұл қасиет әсіресе, жылу реттеу жүйесін талап ететін, ыстыққа сезімтал немесе биологиялық заттарды жеткізуге қажетті қолданбаларда аса маңызды.

Биологиялық жүйелермен толық биоүйлесімділік және биоыдырағыштық – гидрогельдердің тағы бір маңызды қасиеті. Табиғи биополимерлер негізіндегі гидрогельдер, мысалы, альгинат, коллаген және хитозан, адам ағзасында зиянсыз ыдырай отырып, дәрі-дәрмектерді тиімді және қауіпсіз жеткізу үшін қолданылуы мүмкін [283].

Гидрогельдерді «ақылды» тасымалдаушы ететін тағы бір маңызды қасиет – олардың жоғары суды сіңіру және ұстау қабілеті. Бұл қасиет терапевтік агенттердің инкапсуляциясы мен бақыланатын босатылуын қамтамасыз етеді [284].

Соңғы жылдары табиғи, жартылай синтетикалық және синтетикалық полимерлерден дайындалған гидрогельдер қатерлі ісік, асқазан жарасы, ми ісіктері, қант диабеті, бактериялық инфекциялар сияқты әртүрлі ауруларды емдеуде мақсатты дәрі-дәрмек жеткізу жүйесі ретінде белсенді зерттелуде [285]. Бүгінгі таңда адрестік гидрогельдер эксперименталды деңгейден нақты клиникалық қолдануға өтіп жатыр.

3.4 Үшінші бөлім бойынша қорытынды

Целлюлоза негізіндегі гидрогельдер – табиғи, биоүйлесімді және экологиялық таза материал ретінде ауылшаруашылық, медицина және су тазарту салаларында ерекше маңызға ие. Ауылшаруашылық саласында топырақ ылғалдылығын реттеп, тыңайтқыштарды баяу босату арқылы өсімдіктердің өнімділігін арттырса, медицинада бұл гидрогельдер жараны тану, дәрі-дәрмек жеткізу және тін инженериясы сияқты бағыттарда қауіпсіз, әрі тиімді биоматериал ретінде қолданылады. Ал, өндірістік суды тазартуда целлюлоза гидрогельдері ауыр металл иондарын, бояғыш заттарды және органикалық ластағыштарды сіңіре алатын арзан, әрі экологиялық адсорбенттер ретінде ерекшеленеді. Целлюлоза негізіндегі гидрогельдердің осындай көп функционалды қасиеттері оларды барлық салада қолданылу мүмкіншілігін арттырады.

Сол себепті, лигноцеллюлозалық материалдарға бай ауылшаруашылық қалдықтарын «жасыл» әдіспен қайта жаңарта отырып синтезделген табиғи полимерлерді тамақ өнеркәсібі, медицина, ауылшаруашылық саласына қайта қолдану мүмкіншілігін терең зерттеу өзекті болып отыр.

4 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

4.1 Қолданылған материалдар

Зерттеуде сутек асқын тотығы (15%, H_2O_2), сірке қышқылы ($\geq 45\%$, CH_3COOH), күкірт қышқылы ($\geq 98\%$, H_2SO_4), құмырсқа қышқылы ($\geq 96\%$, HCOOH), натрий гидроксиді ($\geq 99\%$, NaOH), калий йодиді ($\geq \text{KI}$) 99%, ортофосфор қышқылы ($\geq 98\%$, H_3PO_4), калий бихромат ($\geq 99\%$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), акриламид ($\geq 99\%$, $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$), N,N'-метиленабисакриламид ($\geq 99\%$, $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$), аммоний персульфаты ($\geq 98\%$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), натрий гидрофосфаты ($\geq 99\%$, Na_2HPO_4), натрий дигидрофосфаты ($\geq 99\%$, NaH_2PO_4), натрий хлориді ($\geq 99\%$, NaCl), кальций хлориді ($\geq 99\%$, NaCl), ацетон ($\geq 99,5\%$, CH_3COCH_3), крахмал ($\geq 99\%$) Sigma-Aldrich-тен алынды және калий перманганаты (KMnO_4) (MEM СТ 20490-75), натрий тиосульфаты ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (MEM СТ 27068-86), этанол 96% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (MEMСТ 5962-2013), мыс нитраты ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (MEM СТ 4163-68), сүзгі қағазы (MEM СТ 12026-76), дистилденген су (MEM СТ 6709-72) пайдаланылды. Барлық реактивтер қосымша тазартусыз қолданылды.

4.2 Қолданылған әдістер

4.2.1 Ауылшаруашылық қалдық шикізаттарын синтезге дайындау

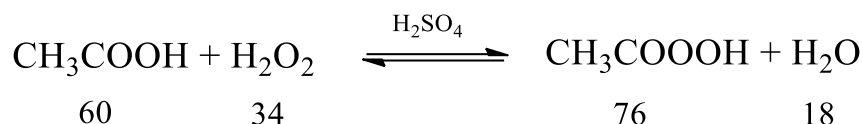
Зерттеуге қолданылған майлылығы әр түрлі «Belosnezhka» және «Altai» деп аталатын екі түрлі сортты күнбағыс тұқымы қауызы Шығыс Қазақстан облысы Өскемен қаласында орналасқан «Шығыс Қазақстан ауыл шаруашылығы тәжірибе станциясы» ЖШС-нен алынды. «Altai» сортынан алынған күнбағыс тұқымы қауызы құрамындағы фитомеланин пигментінен арылту үшін алдын ала 5% NaOH ерітіндісімен айналмалы суытқышы бар колбада $90 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада магнитті араластырғышы бар пеште үздіксіз араластыра отырып, 60 минут бойы жуылды. Фильтр қағазымен сүзілген шикізат рН ортасы 7-ге тең болғанша *dist.* сумен жуылып, кептіргіш шкафта 5 сағат $60 \pm 2^\circ\text{C}$ кептірілді.

Салыстырмалы шикізат ретінде Қазақстанның оңтүстік және оңтүстік-шығыс аймақтарында (Қызылорда облысы және Алматы облысы Бақанас ауылы) өсірілген бір жылдық өсімдік – күріш (*Oryza*) қауызы алынды.

Зерттеу барысында сорттары әртүрлі күнбағыс тұқымы қауызы шикізатынан алынған үлгілер шартты түрде «Belosnezhka» сорты – B-SFH, одан алынған MCC – $\text{MCC}_{\text{B-SFH}}$, «Altai» сорты – A-SFH деп, ал MCC – $\text{MCC}_{\text{A-SFH}}$ деп, ал күріш қауызы шикізаттарынан алынған үлгілер шартты түрде «Бақанас» күріш қауызы – B-RH, одан алынған MCC – $\text{MCC}_{\text{B-RH}}$, «Kyzylorda» күріш қауызы – K-RH деп, ал MCC – $\text{MCC}_{\text{K-RH}}$ деп белгіленді.

4.2.2 Делигнификациялаушы агент алу

РАА дайындауда 1,5:1 көлемдік қатынаста сірке қышқылы (44%) мен сутек асқын тотығы (15%) және катализатор ретінде күкірт қышқылы қолданылды. Тепе-теңдік реакциясы:



Молярлық массалар, г/моль;

Ары қарай РАА-ның 100г көлемін дайындау [286] зерттеудегі әдістемеге сәйкес жүзеге асырылып, келесідей есептеулердің негізінде жүргізілді:

Реагенттердің эквимольарлы мөлшері бойынша 1:1 қатынаста 100г РАА дайындау үшін қажетті сірке қышқылының $m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ теориялық мөлшері:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \cdot 100 / 76 = 79 \text{ г} \quad (1)$$

Ал 1,5:1 қатынасын дайындау үшін сірке қышқылының мөлшері көлемі өзгереді. Яғни:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 79 \cdot 1,5 = 118,5 \text{ г.} \quad (2)$$

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

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = m_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 100 / C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (3)$$

мұндағы, $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ — сірке қышқылының тығыздығы (1,054 г/см³).

Сутегі асқын тотығының қажетті мөлшерін есептеу үшін ұқсас қатынастар қоданылды:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \cdot 100 / 76 = 44,7 \text{ г} \quad (4)$$

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

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = m_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100 / C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (5)$$

мұндағы, $\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$ —сутегі асқын тотығының тығыздығы (1,133 г/см³)

Катализатор массасы сутегі асқын тотығы мен сірке қышқылының жалпы массасының 2% құрайды. Яғни,

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (118,5 + 44,7) \cdot 0,02 = 3,26 \text{ г} \quad (6)$$

Күкірт қышқылының көлемі ($V_{H_2SO_4}$, мл) ерітіндінің тығыздығы мен концентрациясын ескере отырып:

$$V_{H_2SO_4} = m_{H_2SO_4} * 100 / C_{H_2SO_4} * \rho_{H_2SO_4} \quad (7)$$

мұндағы, $\rho_{H_2SO_4}$ – күкірт қышқылының тығыздығы (1,832 г/см³);

Алынған РАА мұздатқышта 5 ± 0.5 °C сақталды.

4.2.2.1 Делигнификациялаушы агенттің концентрациясын анықтау

Алынған РАА-ның концентрациясы [286] зерттеудегі әдістемеге сәйкес титриметрия әдісімен анықталды. Қоспадағы пероксисірке қышқылы мен сутегі асқын тотығының концентрациясы төмендегі формула бойынша есептелді:

$$C_{H_2O_2} = V_1 N_1 m_{Э_1} * 100 / V_{пр} * 10 * \rho \quad (8)$$

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

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

$m_{Э_1}$ – сутегі асқын тотығының миллиэквиваленті (0,017 мг/моль);

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

ρ – H_2O_2 тығыздығы, г/см³.

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

$$C_{РАА} = V_2 N_2 m_{Э_2} * 100 / V_{пр} * 10 * \rho \quad (9)$$

мұндағы, V_2 – титрлеуге жұмсалған натрий тиосульфатының көлемі, мл;

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

$m_{Э_2}$ – персірке қышқылының миллиэквиваленті (0,038 мг/моль);

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

ρ – РАА-ның тығыздығы, г/см³.

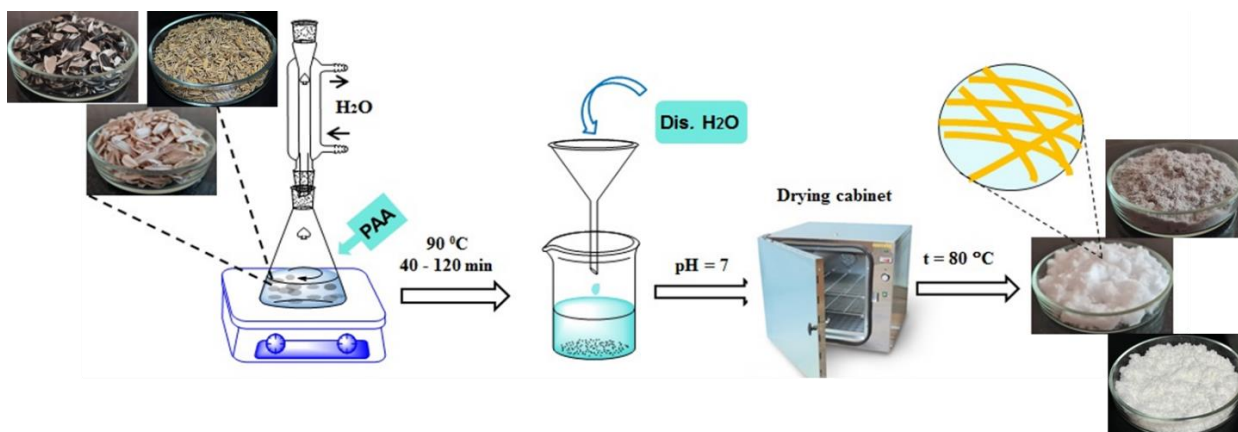
4.2.3 Микрокристалды целлюлоза (МСС), целлюлоза наноталшығы (CNF) мен нанокристалын (CNC) алу және шығымын есептеу

SFH пен RH-тен МСС алу [7,287] зерттеулердегі әдістемеге сәйкес жүргізілді. Яғни, В-SFH, А-SFH және В-RH, К-RH үлгілерінен жеке-жеке 10 г-нан өлшеніп, SFH:РАА сәйкесінше: 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20, 1:22, 1:24 г/мл, ал RH:РАА: 1:8, 1:10, 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20, 1:22, 1:24 г/мл қатынастарда алынды. МСС алу – айналмалы суытқышы бар колбада шикізат пен делигнификациялаушы агентті 90 ± 2 °C температурада үздіксіз интенсивті

араластыра отырып, қайнату арқылы жүргізілді. Алынған MCC $25 \pm 2^\circ\text{C}$ температураға дейін суытылып, сүзгі қағазының көмегімен сүзіліп, $\text{pH}=7$ болғанша dist. сумен бейтарапталды. Бейтарапталған целлюлоза массасы $80 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада 6 сағат бойы тұрақты массаға жеткенше кептіріліп (8-сурет), аналитикалық таразыда 0,0001г дейінгі дәлдікпен өлшеніп, шығымы келесі формуламен есептелді:

$$\eta = (m_{\text{raw materials}} - m_{\text{MCC}}) / m_{\text{raw materials}} \times 100\% \quad (10)$$

мұндағы, $m_{\text{raw materials}}$ – бастапқы шикізаттың массасы, г; m_{MCC} – алынған MCC-ның массасы, г.



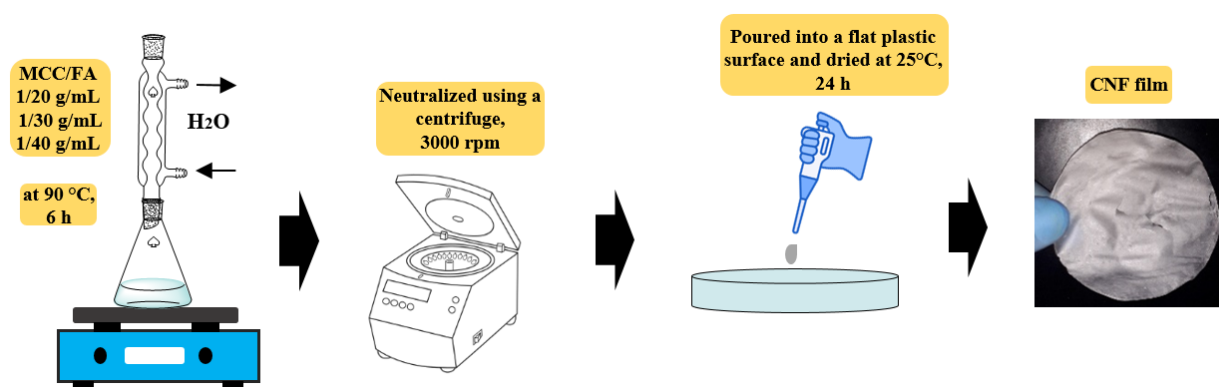
Сурет 8 – Органосольвенттік тотықтыру әдісімен MCC алу схемасы

SFH-тен алынған MCC-ның 1 грамнан алынған өлшендісіне MCC/FAC әйкесінше: 1/20, 1/30, 1/40 қатынаста болатындай массалық үлесі 88% болатын құмырсқа қышқылы құйылды. CNF алу – айналмалы суытқышы бар колбада $90 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада 6 сағат бойы интенсивті араластыра отырып, қайнату арқылы жүргізілді. Алынған CNF $25 \pm 2^\circ\text{C}$ температураға дейін суытылып, бейтарап ортаға жеткенше дистильденген сумен 3000 айн/мин жылдамдықта OPn-8 центрифугасының (Dastan, Kyrgyzstan) көмегімен бейтарапталды. Бейтарапталған CNF суспензиясы 15 мин уақыт аралығында 40 кГц қуатта 3000F ультрадыбыстық генераторында (Scientz, China) өңделіп, ары қарай LGJ-12S мұздатқыш кептіргіште (Beijing Songyuan Huaxing Biotechnology, China) лиофилизацияланды. Шығымы келесі формуламен есептелді:

$$\eta = (m_{\text{MCC}} - m_{\text{CNF}}) / m_{\text{MCC}} \times 100\% \quad (11)$$

мұндағы, m_{MCC} – SFH-тен алынған MCC-ның массасы, г; m_{CNF} – MCC-дан алынған CNF массасы, г.

CNF-ның құрғақ массасы 0,0001 г дәлдікпен LV 210-A аналитикалық таразысында (Sartogasm, Russian) өлшенді. Барлық экстракция процесі 9-суретте көрсетілген.



Сурет 9 – MCC-дан целлюлоза наноталшықтарын (CNF) алу схемасы

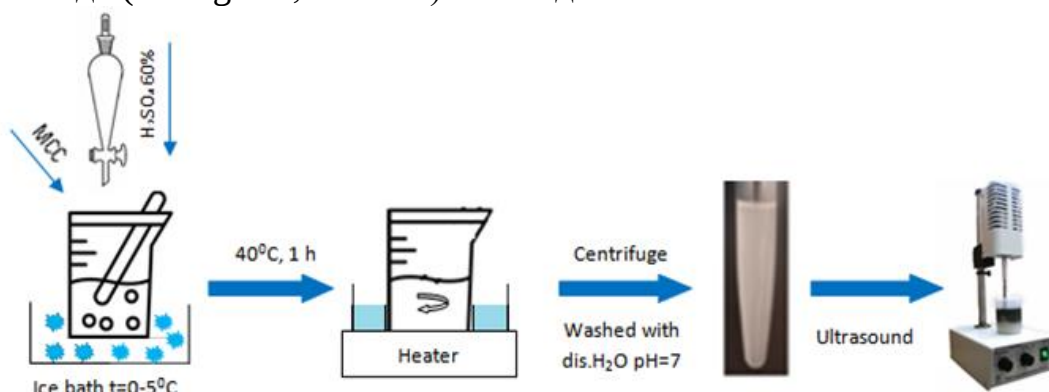
Целлюлоза нанокристалы MCC:H₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында алынды. Ол үшін 1г MCC өлшендісіне 60% H₂SO₄-ын 0-5°C температурада үздіксіз араластыра отырып, тамшылата қосылды. Целлюлоза мен қышқыл толық араласып, гель тәрізді болғанда, 25 мл ионсызданған су қосып, 40°C температурада су моншасында 1 сағат интенсивті түрде араластыра отырып, қыздырылды. Алынған CNC суспензиясы айналу жылдамдығы 1500rpm/min жағдайында 5 мин центрифугаланып (Centrifuge 5427 Reppendorf), CNC-ның рН ортасы 6-7 болғанша ионсызданған сумен жуылды (10-сурет).

CNC-ның шығымы келесі формуламен есептелді:

$$\eta = (m_{\text{MCC}} - m_{\text{CNC}}) / m_{\text{MCC}} \times 100\% \quad (12)$$

мұндағы, m_{MCC} – гидролизге алынған MCC-ның массасы, m_{CNC} – гидролизден кейін алынған CNC-ның массасы.

CNC-ның құрғақ массасы 0,0001 г дәлдікпен LV 210-A аналитикалық таразысында (Sartogsm, Russian) өлшенді.



Сурет 10 – SFH-тен алынған MCC-дан CNC-ын күкірт қышқылдық гидролиз әдісімен алудың схемасы

4.2.4 MCC-ның сапа көрсеткіштерін анықтау

4.2.4.1 MCC ылғалдылығын анықтау

Целлюлозаның ылғалдылығын анықтау МемСТ 16932 сәйкес жүргізілді. Алдымен таза бос бюкс қақпағымен $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ температурада кептіргіш шкафта тұрақты массаға дейін кептірілді. Кейіннен кальций хлориді бар эксикаторда суытылып, өлшенді. Дайын болған бюкске целлюлозаның 1 г өлшендісі салынып, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ температурада 4 сағат бойы тұрақты массаға жеткенше кептіріліп, содан кейін эксикаторда суытылып, өлшенді.

МСС-ның ылғалдылығы келесі формула бойынша есептелді:

$$W=(m_1-m_2/m_1-m)*100\% \quad (13)$$

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.

4.2.4.2 МСС құрамындағы α -целлюлоза мөлшерін анықтау

α -целлюлозаның мөлшері МемСТ 6840 сәйкес анықталды. Ол үшін сыйымдылығы 150 см^3 болатын фарфор ыдысқа массасы шамамен 3 г құрғақ целлюлоза үлгісі өлшеніп, температурасы $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ болатын 17,5%-дық NaOH ерітіндісінің 45 см^3 мөлшері құйылды. Натрий гидроксиді ерітіндісі порциямен құйылды: алдымен 15 см^3 құйылып, 2-3 минут мұқият араластырылды. Содан кейін қалған 30 см^3 ерітіндіні қосылып, тағы 1 минут бойы біркелкі және мұқият араластырылды. Қоспаның беті сағат шынысымен жабылып, целлюлозаны сілтімен өңдеудің басынан бастап есептегенде, температурасы $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ термостатқа 45 минутқа салынды.

Уақыт өткеннен кейін масса 45 см^3 дистилденген сумен 1,5 мин мұқият араластырылып, кейін масса Бюхнер воронкасына тұрақты салмаққа дейін кептірілген қағаз сүзгісіне ауыстырылды. Целлюлоза массасы біркелкі таралады және фильтрат Бунзен колбасына сорылады. Сүзгідегі қалдық әлсіз вакуумда үш қадаммен $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ температурада 2-3 минут аралығында 9,5%-дық натрий гидроксиді ерітіндісінің 25 см^3 мөлшерімен жуылды.

Сілтіні сорып алғаннан кейін талшықтар $18-20^{\circ}\text{C}$ температурада тазартылған судың жекелеген бөлігімен жуылды. Жуу фенолфталеин үшін бейтарап реакцияға жеткенше жүргізілді. Жуылған қалдық (α -целлюлоза) пинцетпен бұрын тұрақты салмаққа дейін кептірілген таразыға арналған бюкске салынып, кептіргіш пеште $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ температурада 6 сағат бойы тұрақты массаға жеткенше кептірілді. Кептіруден кейін бюкстер эксикаторда суытылып, өлшенді.

α -целлюлозаның массалық және абсолютті құрғақ массасына пайыздық үлесін келесі формула бойынша есептелді:

$$X_{\alpha}=(m_1-m/g)*100\% \quad (14)$$

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.

4.2.4.3 МСС құрамындағы қалдық лигнин мөлшерін анықтау

Қалдық лигниннің мөлшерін анықтау МемСТ 11960 сәйкес анықталды. Ол үшін 1 г целлюлоза массасы (қателігі 0,0002 г аспайтын) 500 мл стаканда 6 бөлік концентрациясы 75%-дық күкірт қышқылынан және 1 бөлік 85%-дық ортофосфор қышқылынан тұратын, жалпы мөлшері 15 мл болатын қышқыл қоспасымен араластырылды. Ары қарай үлгі $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$ температурада су термостатында 45 минут үздіксіз араластырылды. Көрсетілген уақыт аяқталғаннан кейін стакандағы массаға 400 мл дистилденген су құйылып, 15 минут қайнатылды. Үлгіні салқындатып, бөлінген қалдық лигнинді тұндыру үшін 10 минутқа қалдырылды. Лигнин тұнбасы бар ерітінді тұрақты массаға дейін кептірілген екі қағаз сүзгіден өтіп, қышқылдық ортадан арылғанша индикатор ретінде қызғылт-сары метилді қолдана отырып, 0,5 г/л натрий хлоридінің ерітіндісімен жуылды. Лигнин қалдығы бар сүзгілер кептіру пешінде $103 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада тұрақты массаға дейін кептірілді.

Лигниннің абсолютті құрғақ үлгіге қатысты пайызбен есептелгендегі массалық үлесі (X) формула бойынша есептеледі:

$$X = (\Phi_{\text{л}} - \Phi / g) * 100\% \quad (15)$$

мұндағы, $\Phi_{\text{л}}$ – лигнин бар фильтр массасы, г; Φ – тұрақты массаға дейін кептірілген сүзгілер массасы, г; g – абсолютті құрғақ целлюлоза өлшендісі, г. Екі параллель жүргізілген зерттеудің 0,1%-ға дейін дөңгелектенген орташа арифметикалық мәні алынды.

4.2.4.4 МСС құрамындағы гемицеллюлозамөлшерін анықтау

Гемицеллюлозаның мөлшерін анықтау МемСТ 9002 сәйкес жүргізілді. 5 г құрғақ целлюлоза үлгісін тығыны бар 250 мл колбаға салады. Үлгіге 5%-дық натрий гидроксиді ерітіндісінің 100 мл көлемі тамшылатып құйылып, жақсылап араластырылды. Колбаны 2 сағат уақытқа $20 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада су моншасына қойып, үлгіні жақсылап шайқап отырады. Уақыт өткеннен кейін қоспа кеуектері бар шыны сүзгі арқылы сүзілді.

Дайын болған фильтраттан пипеткамен 25 мл алып, 250 мл өлшеуіш колбаға құяды, үстіне 10 мл 1,5 н калий бихромат ерітіндісін қосады. Ары қарай 35 мл концентрлі күкірт қышқылын қосыңыз. Күкірт қышқылының сумен әрекеттесуі экзотермиялық болғандықтан 5 минуттан кейін (осы уақыт аралығында колбаны жиі шайқайды) колбаның ішіндегі массаны суытып, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Пипетканың көмегімен 250 мл колбаға 50 мл ерітіндіні бөліп алып, 10 мл 20% калий йодид ерітіндісін қосып, қараңғы жерде 5 минутқа қояды. Кейін колбадағы массаны крахмал қатысында 0,1 н натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрлейді. Титрлеу кезінде ерітінді көк түстен көгілдір-жасыл түске өзгереді. Параллель 25 мл 5% натрий гидроксиді ерітіндісінен өлдік титрлеу жүргізілді. Гемицеллюлозаның пайыздық мөлшері келесі формуламен есептеледі:

$$S=(b-a)0,000675*100*250*1000/25*50g \quad (16)$$

мұндағы, а – 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 параллель жүргізілген зерттеудің 0,2%-ға дейін дөңгелектенген орташа арифметикалық мәні алынды.

4.2.4.5 МСС күлділігін анықтау

Целлюлозаның күлділігі МемСТ 18461-93 сәйкес жүргізілді. Кемінде 10 мг күл беретін, тұрақты массаға дейін кептірілген целлюлозаның мөлшері екінші ондық белгіге дейін өлшенеді. Фарфор немесе кварцтигелі $575 \pm 25^\circ C$ температурада муфель пешінде 15 минут қыздырылып, эксикаторда 45 минут салқындатылады.

Салқындатылған тигель төртінші ондық белгіге дейін өлшенеді. Үлгіні тигель көлемінің $2/3$ бөлігінен аспайтындай етіп салады және $300 \pm 25^\circ C$ температурада мұқияттолық жағады. Кейін тигельді муфель пешінде көміртектің толық жануы үшін $575 \pm 25^\circ C$ температурада 3 сағаттан артық уақыт ұстайды. Жану процесі аяқталғаннан кейін, қара бөлшектердің жойылғанына көз жеткізген соң, күлі бар тигель жоғарыда көрсетілгендей эксикаторда салқындатып, төртінші ондық белгіге дейін өлшейді. Екі параллельді анықтау жүргізіледі.

Күлділік (X) өнім массасының пайыздық қатынасында келесі формула арқылы анықталды:

$$X=m_1/m_0*100\% \quad (17)$$

мұндағы, m_1 – күлдің массасы, г; m_0 – термостатта кептірілген абсолютті құрғақ целлюлозаның массасы. Екі параллель анықтаудың екінші ондық бөлшекке дейін дөңгелектенген орташа арифметикалық мәні алынды.

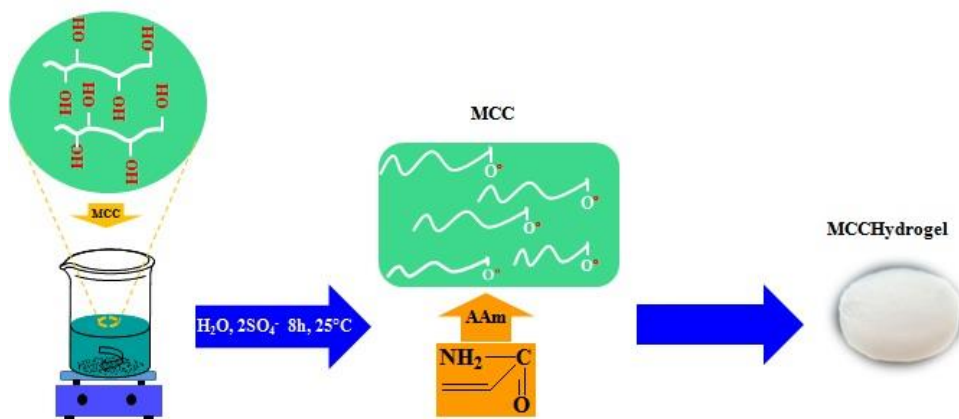
4.2.5 МСС, CNF және CNC негізінде гидрогельдер синтездеу

Гидрогельдер синтездеуде табиғи мономер – МСС, CNF және CNC қолданылды. Целлюлоза негізінде гидрогель синтездеу үшін шикізаттың 1 г массасы 40 мл ионсызданған сумен $35 \pm 2^\circ C$ температурада, жылдамдығы 500 айн/мин болатын магнитті араластырғыштың көмегімен 8 сағат бойы біртекті қоймалжың суспензия пайда болғанша үздіксіз араластырылды. Дайын болған суспензияның 5 мл көлемін цилиндр тәрізді пластик трубкаға құйып, үстіне 0,125 г функционалды мономер - акриламид (AAm) және мөлшері 10мг, 15мг, 20мг болатын әртүрлі массада тігуші агент – N,N-метиленбисакриламид (МБА), инициатор – аммоний персульфаты (APS) (10мг) қосылды. Реакциялық қоспа толық гомогенді жүйе түзілгенше шыны таяқшаның көмегімен үздіксіз араластырылды. Ерітінді құрамындағы еріген оттектен арылу үшін оны 2-3 минут бойы аргонмен үрлейді. Ерітінді $60 \pm 2^\circ C$

температурада DC-80 вакуумдық шкафына (Grodorgmash, Belarus) 1 сағатқа қойылды (11-сурет). MCC мен AAm-тің сәйкесінше 1:1 (масс.) қатынасы негізіндегі гидрогель құрамындағы реакцияға түспей қалған радикалдардан тазару үшін 1 апта көлемінде ионсызданған сумен жуылды.

Зерттеу барысында тігуші агент массасына байланысты MCCHydrogel шартты түрде 10 mg – MCCHG₁₀, 15 mg – MCCHG₁₅ және 20 mg – MCCHG₂₀ деп белгіленді.

CNF және CNC негізінде гидрогельдер синтездеу дәл осы әдіспен жүргізілді.



Сурет 11 – MCCHydrogel синтездеу схемасы

4.2.6 MCC, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдердің кинетикалық сипаттамасы

4.2.6.1 MCC, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдің суда ісіну кинетикасы мен дәрежесін анықтау

MCC, CNF және CNC негізінде алынған гидрогельдердің суда ісіну дәрежесі гравиметриялық әдіспен анықталды. Ол үшін гидрогельдер үлгісі 70°C температурада тұрақты массаға жеткенге дейін DC-80 вакуумдық шкафында (Grodorgmash, Belarus) кептіріліп, массасы 0,0001г дәлдікпен LV 210-A аналитикалық таразысында (Sartogasm, Russian) өлшенді. Үлгілер тепе-теңдік массаға жеткенге дейін ионсызданған суға салынды. Белгіленген уақыт аралығында ісінген гельдің массасы 0,0001г дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшенді. Ісіну кинетикасы келесі формуламен анықталды:

$$\alpha (\%) = (m - m_0) / m_0 * 100\% \quad (18)$$

мұндағы, m_0 – кептірілген гельдің бастапқы массасы (г), m – суда ісінген гель массасы (г).

Үлгілердің ісіну кинетикасы келесі формула арқылы анықталды:

$$kt^n = M_t / M_\infty \quad (19)$$

мұндағы, M_t – t уақыт ішінде сорбцияланған сұйықтық массасы және M_∞ – тепе-теңдік-ісінген күйде сорбцияланған сұйықтық массасы, яғни, $t \rightarrow \infty$; k – гидрогельдің сипаттамалық константасы. Константа $k = \ln(M_t/M_\infty)$ -тің $\ln t$ -ға тәуелділік қисығындағы ордината осімен қиылысатын нүкте арқылы анықталды. n – гель көлеміне сұйықтықтың диффузия механизмін сипаттайтын сипаттамалық көрсеткіш [288].

4.2.6.2 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдің ісіну-жиырылу кинетикасына рН ортаның әсерін анықтау

Гидрогельдердің рН ортаға сезімталдылығын анықтау үшінгель үлгісі диск тәрізді бөліктерге бөлініп, рН=3,5-9,0 аралығында болатын буферлі ерітінділерде 24сағатқа салынып, масса өзгерістері анықталды. Гельдің рН-сезімталдылығы келесі формула бойынша есептелді:

$$\alpha (\%) = m_{pH}/m_{w.s.} \times 100\% \quad (20)$$

мұндағы, m_{pH} – рН ерітіндісіндегі гелдің массасы (г), $m_{w.s.}$ – суда ісінген гель массасы (г).

4.2.6.3 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдіңісіну-жиырылу кинетикасына иондық күштің әсері

Гидрогельдердің көлем-фазалық қасиеттеріне иондық күштің әсерін анықтау үшінгель үлгілері диск тәрізді бөліктерге бөлініп, концентрациясы 0,001-1,0 н натрий хлориді ерітіндісіне 24 сағатқа салынып, масса өзгерістері 0,0001г дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшенді. Төмен молекулалы иондардың гидрогельге әсері келесі формуламенесептелді:

$$\alpha (\%) = m_{i.s.}/m_{w.s.} \times 100\% \quad (21)$$

мұндағы, $m_{i.s.}$ – тұз ерітіндісіндегі гелмассасы (г); $m_{w.s.}$ – суда ісінген гель массасы (г).

4.2.6.4 МСС, CNF және CNC негізіндегі гидрогельдіңісіну-жиырылу кинетикасына органикалық еріткіштің әсерін анықтау

Гидрогельдердің органикалық еріткішке тұрақтылығы – көлемдік қатынастары 10/0, 8/2, 6/4, 5/5, 4/6, 2/8, 0/10 мл/мл болатын су/этанол, су/ацетон ерітінділерінің көмегімен анықталды. 24 сағат уақыт аралығындағы масса өзгерістері белгіленіп, гелдің ісіну/жиырылу кинетикасы келесі формуламен анықталды:

$$\alpha (\%) = m_{org}/m_{w.s.} * 100\% \quad (22)$$

мұндағы, m_{org} – органикалық еріткіштегі гелдің массасы (г); $m_{w.s.}$ – суда ісінген гель массасы (г).

4.2.7 МССHG₁₀ гидрогельдің топырақтағы ылғалды ұстау мүмкіншілігі және биобыдырау қасиеті

Бұл зерттеу бөлімі МСС негізіндегі гидрогельдің топырақ қабатында суды ұстау мүмкіншілігі мен биоыдырағыштық қасиетін ауылшаруашылық саласында сынап көруге негізделген. Ол үшін құрғақ гель масасы $25 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада ылғалдылығы $60 \pm 10\%$ тең топыраққа 15 см тереңдікте салынып, белгілі бір уақыт аралығында масса өзгерісі гравиметриялық әдіспен анықталып отырды. Алдымен гидрогельдің топырақ құрамындағы суды сорбциялау мүмкіншілігі, кейіннен гидрогельдің биоыдырау процесінің жүру уақыты анықталды.

4.2.8 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогельдерінің Cu^{2+} ионын сорбциялау мүмкіншілігі

Зерттеуге барысында сорбция үрдісі концентрациясы $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л болатын ауыр металл тұзының ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) модельді ерітіндісінде жүргізілді. Сорбцияланған ауыр метал ионының сандық мөлшері ультра күлгін спектрометрлік және индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрлік (ICP-MSA) әдістермен анықталды.

4.2.9 Зерттеу барысында қолданылған физико-химиялық әдістер сипаттамасы

4.2.9.1 Рентгенофлуоресцентті (РФ) спектроскопия әдісі

Бастапқы шикізаттың минералдық құрамы рентгенофлуоресценттік (XRF) спектроскопия әдісі арқылы EDX3600H (Skyray Instruments, Қытай) қондырғысында анықталды. Су ерітіндісінде гидрокөмірсутектердің мөлшерін анықтау үшін $5 \pm 0,001$ г шикізат 50 мл дистилденген суда үздіксіз араластыра отырып 2 сағат бойы қыздырылды. Шикізат сүзгіден өткізіліп, $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ температурада 5 сағат бойы кептірілді және соңғы масса LV 210-A аналитикалық таразысында (Sartogism, Ресей) өлшенді. Су ерітіндісінде гидролизге ұшырайтын көмірсутектердің мөлшері бастапқы және соңғы масса арасындағы айырмашылық арқылы есептелді.

4.2.9.2 Инфрокызыл (ИК) спектроскопия әдісі

Алынған үлгілердің химиялық құрылымы FTIR FT-801 ИК спектрометрінде (Simex, Russia) $4500\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ толқын саны аралығында 1 см^{-1} дәлдікпен ішкі және айнымалы-диффузиялық шағылысу әдісімен үлгіні приставканың бетіне орналастыру арқылы $25 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада 100 скан санымен зерттелді.

4.2.9.3 X-ray дифрактометрлік талдау әдісі

Үлгілердің кристалдық құрылысы X'PertPRO дифрактометрінде (Malvern Panalytical Empyrean, Netherlands) $0,02^\circ$ сканерлеу қадамымен (шаг) монокроматизацияланған 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. Рентген нәтижесін талдау үшін ICDD PDF-4/AXIOM XRD үлгілерінің дерекқоры қолданылды. 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 [289] өлшеніп, келесі теңдеумен есептелді:

$$CI (\%) = (A_{\text{cryst}} / A_{\text{crys}} + A_{\text{amorph}}) * 100\% \quad (23)$$

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

КША мәні Scherrer формуласымен анықталды:

$$CSL = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (24)$$

мұндағы, k - мәні 0,89 болатын фактор [290], λ – дифрактометрдің толқын ұзындығы (0,1542 нм), β - радиандағы (200) дифракция шыңының FWHM (толық енінің ең үлкен жартысы), θ - дифракция бұрышы.

4.2.9.4 Текстуралық талдау әдісі

Гидрогельдердің механикалық қасиеті жүктеме диапазоны 0,01–5 kN және жүктеме жылдамдығы диапазоны 0,0005–500 мм/мин болатын созылу сынағы машинасы (Tensile testing machine WDW5 x kN, Time Group Inc., Beijing, China) көмегімен зерттелді. Деректерді тіркеу арнайы бағдарлама арқылы компьютермен автоматты түрде жүргізілді. Үлгілерді 0,01 kN жүктеме астында сынау кезінде қозғалыс жылдамдығы 2 мм/мин болды. Үлгілер максималды созылу күшіне жеткенше немесе үлгі деформацияға ұшырағанша сыналды.

4.2.9.5 Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) әдісі

Барлық целлюлоза үлгілерінің морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопта зерттелді. Үлгілердің беттік морфологиясы СЭМ-да Quanta 200i 3D (FEI/TEM Нидерланды) жоғары вакуумда 15 kV secondary electron детектордың көмегімен жүргізілді. Үлгілердің бетіне электрондардың өтуін жақсарту мақсатында алтыннан бөлшектермен қапталды. Үлгілер өткізгіш көміртекті таспамен алюминий кюветаға орнатылды.

4.2.9.6 Трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) әдісі

Үлгілер CCD Morada (OLYMPUS) сандық фотокамерасы бар жарықтандырушы электрондық микроскопия әдісімен (ПЭМ) JEM 1400 (JEOL, Жапония) зерттелді. Үлгілерді анализге дайындау үлгінің қалыңдығын бірнеше ондаған нанометрге дейін азайтып, электрон сәулесінің еркін өтуіне мүмкіндік беретін иондық жұқарту (ion milling) әдісі арқылы жүргізілді. Жұқартылған үлгілер арнайы торлы торшаларға (грид) орналастырылып, ТЭМ камерасына енгізілді. ТЭМ фотосуретіндегі бөлшек өлшемдері статистикалық жолмен есептеліп, үлгілердегі бөлшектерінің таралымы және орташа диаметрлік өлшемі анықталды.

4.2.9.7 Термогравиметриялық (ТГА) талдау әдісі

Алынған үлгілердің термиялық тұрақтылық сипаттамалары дифференциалды термогравиметриялық анализаторында LabSyssevo (Setaram, France) аргон атмосферасында зерттелді. Температура аралығы 30 ± 5 - $800 \pm 5^\circ\text{C}$. Қыздыру жылдамдығы $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Үлгілердің массасы 20 ± 2 мг алынды.

4.2.9.8 Наноцеллюлозаның орташа бөлшек өлшемдері мен Zeta потенциалдары

Үлгілердің орташа бөлшек өлшемдері Zetasizer NanoZS 90 (Malvern, UK) қондырғысында лазерлік жарықты динамикалық шашырату әдісімен анықталды. Сондай-ақ, наноцеллюлоза 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 (Alena, Russia) ультрадыбыстық генератормен өңделді.

4.2.9.9 Ультра күлгін (УК) спектроскопия әдісі

Наноцеллюлозаның 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. CNF пленканың мөлдірлігі 600 нм оптикалық жұтылуы келесі формуламен есептелді:

$$\text{Оптикалық жұтылу} = \text{Abs}_{600}/d \quad (25)$$

мұндағы, Abs_{600} – 600 нм CNF-ның оптикалық тығыздығы, d – CNF-ның қалыңдығы (мкм).

4.2.9.10 Индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектроскопия (ICP-MSA) әдісі

Талдау Agilent technologies, АҚШ шығарған ICP-MS Agilent 7500 сх индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрде орындалды. Қондырғы «inorganic ventures», АҚШ шығарған элементтер иондарының стандартты үлгісін сұйырту арқылы дайындалған сертификатталған қоспалармен калибрленді. Калибрлеу нәтижелерінің негізінде аспаптық бағдарламада (химстанция бағдарламасы) анықталатын әрбір элемент үшін калибрлеу графиктері құрылды. Калибрлеу графигіне сәйкес талдау нәтижесі бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы сұйықтық үлгілерінде мг/л-де берілген. Талдау толық сандық режимде жүргізілді. Масс-спектрометр анализдік реакция режимінде жұмыс істеді.

5 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

5.1. Шикізаттың химиялық құрамы

SFH және RH шикізатының химиялық компоненттеріне рентгенофлуоресцентті спектроскопия әдісімен сандық талдау жүргізілді. Нәтижесі 7-кестеде ұсынылды.

Кесте 7 – SFH және RH шикізаттарының химиялық құрамы

Құрамы	Мөлшері, %			
	B-SFH	A-SFH	B-RH	K-RH
Al ₂ O ₃	7.59	-	0.37	0.37
SiO ₂	12.6	2.4	92.6	92.2
P ₂ O ₅	2.86	1.43	0.44	0.41
SO ₃	4.63	7.18	0.71	0.73
K ₂ O	4.85	38.8	3.21	3.25
CaO	14.7	17.7	1.18	1.21
Fe ₂ O ₃	34.8	21.4	0.86	1.11
MnO	0.47	0.36	0.08	0.09
CuO	1.52	0.38	0.01	0.01
ZnO	0.75	0.27	0.01	0.01
NiO	4.31	1.92	0.07	0.08

5.2. МСС-ның сапа көрсеткіштері

12a,b және 12c,d - суреттерде екі түрлі сортты SFH-тен алынған МСС_{B-SFH} және МСС_{A-SFH} көрсетілген. Бастапқы шикізат B-SFH ақ түсті болуына сәйкес, одан алынған МСС_{B-SFH} да толықтай әппақ, өте ұсақ талшықтардан тұратын, мақта тәріздес жұмсақ масса болып келеді (Сурет12b). Ал, A-SFH-тен алынған МСС_{A-SFH} бастапқы шикізат құрамындағы қалдық пигменттің әсерінен ашық сұр түсті, мақта тәріздес жұмсақ болатындығы анықталды (Сурет 12d).

13a,b және 13c,d – суреттерде әртүрлі географиялық аймақтардан алынған күріш қауызы (B-RH, K-RH) және олардан алынған МСС_{B-RH} және МСС_{K-RH} көрсетілген. Бастапқы шикізат B-RH және K-RH сары-қоңыр түсті болғанымен, олардан алынған МСС ұсақ талшықты, толықтай әппақ және мақта тәріздес жұмсақ масса болып келеді (Сурет13b,d). Яғни, нәтижесінде шикізатты қосымша өңдеусіз, органосольвенттік тотықтыру әдісімен әппақ ұлпа, мақта тәріздес МСС-ны синтездеп алуға болатындығы белгілі болды. Бұл өз кезегінде уақыт үнемдеу және экономикалық жағынан өте тиімді болып табылады.



Сурет 12 – Күнбағыс тұқымы қауызы және одан алынған МСС үлгілері:
 а) В-SFH және б) А-SFH; с) МСС_{В-SFH} (гидро модуль 1:12);
 д) МСС_{А-SFH} (гидро модуль 1:14)



Сурет 13 – Күріш қауызы және одан алынған МСС үлгілері:
 а) В-RH; б) К-RH; с) МСС_{В-RH} (гидро модуль 1:12);
 д) МСС_{К-RH} (гидро модуль 1:10)

«Жұмсақ» жағдайда органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH:РАА г/мл әртүрлі қатынасында алынған МСС_{В-SFH} және МСС_{А-SFH} шығымы мен сапа көрсеткіштері 8-кестеде көрсетілген. Зерттеу нәтижесі бойынша В-SFH үшін гидро модулі SFH:РАА 1:12г/мл қатынаста болатын целлюлозаның шығымы жоғары, яғни 50,69%, ылғалдылығы 3,7%, α-целлюлоза 67,53%, қалдық лигнин 2,4%, гемицеллюлоза 8,1%, күлділік (SiO₂) 1,2% тең болды. РАА-ның көлемін арттырған сайын МСС шығымының артуы байқалмады. Ал, А-SFH үшін МСС-ның шығымы ең үлкен мәнге SFH:РАА 1:14 г/мл қатынасында анықталып, оның мәні 43,49%,

ылғалдылығы 4,7%, α -целлюлоза 65,3%, қалдық лигнин 2,6%, гемицеллюлоза 8,1%, күлділік (SiO_2) 1,3% екендігі белгілі болды. SFH:РАА г/мл басқа қатынастарында алынған $\text{MCC}_{\text{A-SFH}}$ шығымы 40-42% аралығында болды.

В-SFH алынған $\text{MCC}_{\text{B-SFH}}$ шығымы А-SFH сортымен салыстырғанда 7,2% артық, бұл В-SFH сортының ірі, әрі қауызының ішкі қабатындағы талшықтардың үлкен өлшемді болуымен тікелей байланысты болып отыр. [7,287] зерттеулерде SFH-тен MCC алудың SFH:РАА г/мл тиімді гидромодулі зерттеліп, оның мәні 1:20 г/мл тең болатындығы анықталған. Осы зерттеу нәтижелеріне сүйенсек, тиімді гидромодульдерде жұмсалатын РАА-дің көлемі алдыңғы зерттеумен салыстырғанда В-SFH үшін 8 мл-ге, ал А-SFH үшін 6 мл-ге аз жұмсалатындығы белгілі болды. Сонымен қатар, В-SFH-ті делигнификациялауға 40 минут, ал А-SFH үшін 120 минут уақыт қажет болатындығы анықталды. Делигнификациялау үрдісінің В-SFH-ке қарағанда А-SFH-те ұзақ жүруі, А-SFH-тің майлылығы жоғары болу себебінен делигнификациялаушы агентті сорбциялау қасиеті төмендеп, үрдіс ұзақ жүреді деп болжауға болады. Сонымен қатар, бастапқы шикізаттың сорттық ерекшеліктері SFH-тен алынатын MCC шығымының, SFH:РАА г/мл тиімді гидромодулінің және экстракциялау уақытының әр шикізат үшін әртүрлі болуына әсер ететін негізгі факторлардың бірі екендігін көрсетеді.

Кесте 8 – SFH:РАА қатынасының MCC сапасына әсері

В-SFH SFH:РАА, г/мл	MCC _{B-SFH} сапа көрсеткіштері, %					
	MCC шығымы	Ылғалд ылығы	α -целлюлоза	Қалдық лигнин	Гемицелл юлоза	Күлділік (SiO_2)
1:12	50.69±2	3.7±0.5	67.53±3	2.4±0.5	8.1±2	1.2±0.5
1:14	48.79±2	4.8±0.5	64.93±3	2.6±0.5	10.8±2	1.2±0.5
1:16	49.32±2	4.7±0.5	63.80±3	3.1±0.5	8.1±2	1.3±0.5
1:18	48.30±2	4.8±0.5	62.87±3	3.0±0.5	8.1±2	1.2±0.5
1:20	48.71±2	5.1±0.5	60.61±3	3.0±0.5	13.5±2	1.4±0.5
1:22	48.58±2	5.1±0.5	59.20±3	3.1±0.5	8.1±2	1.4±0.5
1:24	48.51±2	5.1±0.5	56.90±3	2.9±0.5	13.5±2	1.3±0.5
А-SFH SFH:РАА, г/мл	MCC _{A-SFH} сапа көрсеткіштері, %					
	MCC шығымы	Ылғалд ылығы	α -целлюлоза	Қалдық лигнин	Гемицелл юлоза	Күлділік (SiO_2)
1:12	42.53±2	4.8±0.5	63.93±3	2.8±0.5	8.1±2	1.4±0.5
1:14	43.49±2	4.7±0.5	65.30±3	2.6±0.5	8.1±2	1.3±0.5
1:16	42.85±2	5.2±0.5	65.23±3	2.6±0.5	13.5±2	1.3±0.5
1:18	41.99±2	4.8±0.5	64.50±3	3.0±0.5	13.5±2	1.3±0.5
1:20	40.58±2	5.7±0.5	62.53±3	3.1±0.5	13.5±2	1.4±0.5
1:22	41.17±2	4.5±0.5	61.40±3	2.8±0.5	10.8±2	1.5±0.5
1:24	41.10±2	4.2±0.5	61.37±3	3.0±0.5	10.8±2	1.5±0.5

«Жұмсақ» жағдайда органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы RH:РАА г/мл әртүрлі қатынасында алынған $\text{MCC}_{\text{B-RH}}$ және $\text{MCC}_{\text{K-RH}}$ шығымы мен сапа көрсеткіштері 9-кестеде көрсетілген. Зерттеу нәтижесі бойынша В-RH үшін гидромодулі RH:РАА1:12г/мл қатынаста алынған MCC шығымы 45,00%, ылғалдылығы 4,14%, α -целлюлоза 65,57%, қалдық лигнин 18,9%, гемицеллюлоза 19,2%, күлділік (SiO_2) 33,4% тең болып, аталмыш

гидромуль мөлшері оптимальды көрсеткіш деп танылды. Ал, К-РН үшін РН:РАА гидромульінің оптимальды қатынасы 1:10 г/мл тең болып, МСС-ның шығымы 52,58%, ылғалдылығы 4,55%, α -целлюлоза 40,5%, қалдық лигнин 17,3%, гемицеллюлоза 17,7%, күлділік (SiO_2) 29,9% тең болатындығы белгілі болды. Алынған МСС сапалық көрсеткіштеріне талдау жасай отырып, алдыңғы зерттеу жұмыстарында қолданылған сілтілік, қышқылдық гидролиз әдістерімен салыстырғанда органосольвенттік тотықтыру әдісі целлюлоза шығымын 15-18% дейін арттыра алатынын байқауға болады [56,291]. Сонымен қатар, биомассаны алдын ала өңдеу кезінде экологиялық таза, бір сатылы органикалық еріткішпен тотықтыру, ешқандай қосымша ағарту процесін қажет етпейді. Айта кету керек, органосольвенттік тотықтыру технологиясы жұмсақ жағдайда және артық қысымсыз немесе температурасыз жоғары өнімділікпен РН-дан МСС алуға мүмкіндік береді [7]. РН-дан МСС алу кезінде бұл делигнификация әдісі айтарлықтай тиімді болды (9-кесте).

Сонымен қатар, К-РН алынған МСС шығымы В-РН алынған МСС-мен салыстырғанда 7,58% артық, ал тиімді гидромульдерде жұмсалатын РАА-дің көлемі 2 мл-ге аз жұмсалатындығы анықталды. Бұл РН алынған целлюлоза құрамындағы SiO_2 мөлшерімен байланысты болуы мүмкін. Себебі, кремнийдиоксиді күріш қауызының жасуша қабырғаларының маңызды құрамдас бөлігі және ол күріш қауызы қабырғаларының механикалық беріктігін жақсартады [292]. Сол себепті, целлюлоза алу барысында кремний целлюлозамен өзара әрекеттесіп, оның шығымына кері әсерін тигізуі мүмкін. [293] зерттеуде осыған ұқсас нәтижелер алынып, SiO_2 мөлшері көбейген сайын целлюлозаның шығымына кері әсер ететіндігі анықталған. Ал, бастапқы шикізат құрамындағы SiO_2 мөлшері ауылшаруашылығы мақсатында қолданылатын жердің ылғалдылығы, топырақтың химиялық құрамына тәуелді болып келетіндігі [294,295] зерттеулерде анықталған.

Кесте 9 – РН:РАА қатынасының МСС сапасына әсері

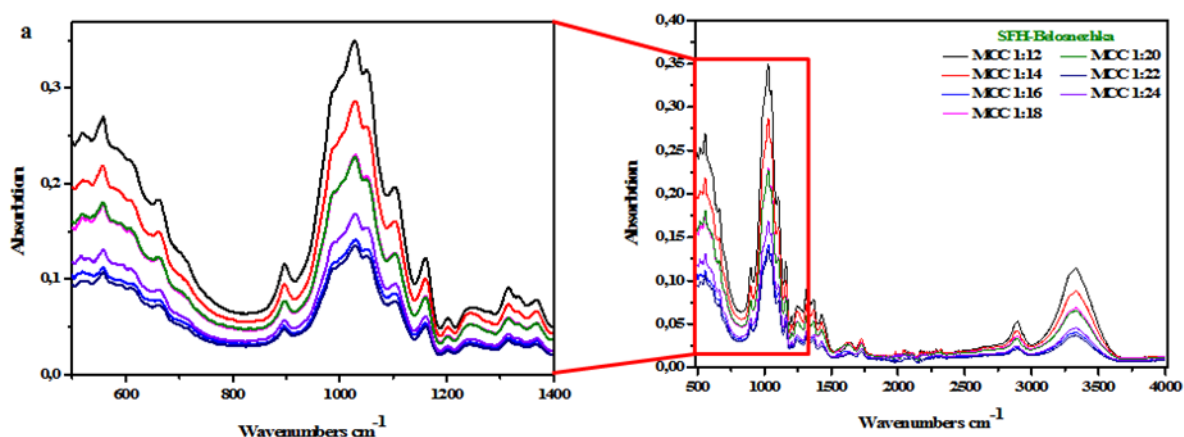
В-РН РН:РАА, г/мл	МСС _{В-РН} , сапа көрсеткіштері, %					
	МСС шығымы	Ылғалды лығы	α -целлюлоза	Қалдық лигнин	Гемицел люлоза	Күлділік (SiO_2)
1:8	44.0 $\pm$ 2	2.13 $\pm$ 0.5	46.57 $\pm$ 3	16.7 $\pm$ 0.5	17.5 $\pm$ 2	32.0 $\pm$ 0.5
1:10	44.6 $\pm$ 2	2.01 $\pm$ 0.5	64.26 $\pm$ 3	17.6 $\pm$ 0.5	18.9 $\pm$ 2	32.9 $\pm$ 0.5
1:12	45.0$\pm$2	4.14$\pm$0.5	65.57$\pm$3	18.9$\pm$0.5	19.2$\pm$2	33.4$\pm$0.5
1:14	40.8 $\pm$ 2	1.75 $\pm$ 0.5	56.3 $\pm$ 3	21.9 $\pm$ 0.5	22.1 $\pm$ 2	31.9 $\pm$ 0.5
1:16	40.0 $\pm$ 2	1.67 $\pm$ 0.5	62.8 $\pm$ 3	24.4 $\pm$ 0.5	21.3 $\pm$ 2	31.9 $\pm$ 0.5
1:18	42.86 $\pm$ 2	1.87 $\pm$ 0.5	54.33 $\pm$ 3	23.2 $\pm$ 0.5	23.7 $\pm$ 2	32.1 $\pm$ 0.5
1:20	44.73 $\pm$ 2	2.11 $\pm$ 0.5	56.1 $\pm$ 3	22.2 $\pm$ 0.5	23.2 $\pm$ 2	33.2 $\pm$ 0.5
1:22	39.8 $\pm$ 2	2.25 $\pm$ 0.5	49.43 $\pm$ 3	16.3 $\pm$ 0.5	22.1 $\pm$ 2	33.1 $\pm$ 0.5
1:24	41.12 $\pm$ 2	1.82 $\pm$ 0.5	56.5 $\pm$ 3	23.8 $\pm$ 0.5	22.3 $\pm$ 2	32.1 $\pm$ 0.5
К-РН РН:РАА, г/мл	МСС _{К-РН} , сапа көрсеткіштері, %					
	МСС шығымы	Ылғалды лығы	α -целлюлоза	Қалдық лигнин	Гемицел люлоза	Күлділік (SiO_2)

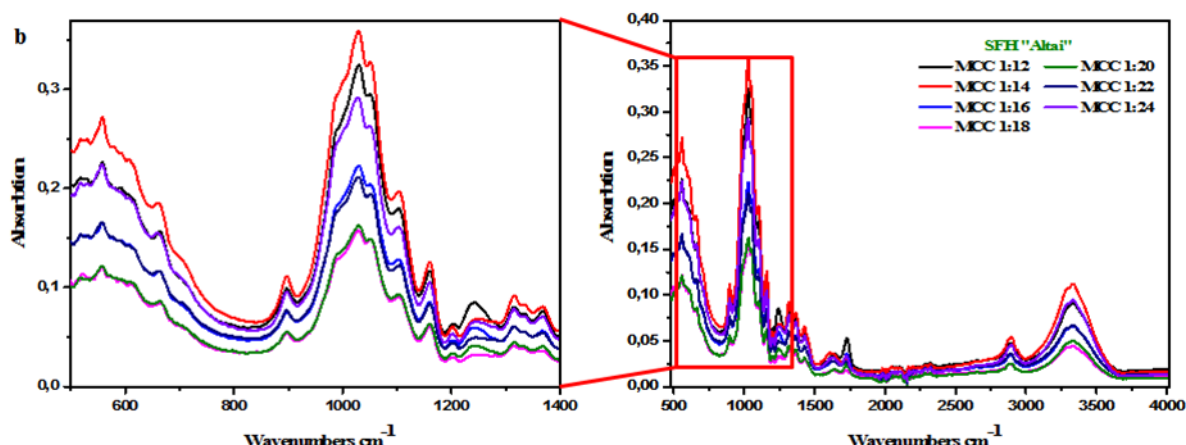
1:8	46.7±2	3.41±0.5	40.86±3	17.4±0.5	17.0±2	30.0±0.5
1:10	52.58±2	4.55±0.5	40.5±3	17.3±0.5	17.7±2	29.9±0.5
1:12	50.89±2	3.41±0.5	41.3±3	19.1±0.5	21.1±2	29.4±0.5
1:14	52.26±2	4.09±0.5	38.7±3	20.3±0.5	19.7±2	29.7±0.5
1:16	52.13±2	4.81±0.5	38.13±3	23.6±0.5	22.9±2	30.1±0.5
1:18	49.61±2	4.28±0.5	38.43±3	21.2±0.5	23.7±2	31.0±0.5
1:20	49.71±2	3.39±0.5	38.5±3	22.4±0.5	22.2±2	32.2±0.5
1:22	50.72±2	4.95±0.5	30.63±3	18.3±0.5	23.6±2	33.4±0.5
1:24	50.55±2	3.83±0.5	34.4±3	20.7±0.5	21.3±2	30.8±0.5

5.3 МСС-ның физико-химиялық қасиеттері

5.3.1 ИҚ-спектроскопиялық талдау

РАА-ның (SFH:РАА, г/мл) 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20, 1:22, 1:24 қатынастарында алынған МСС_{B-SFH} және МСС_{A-SFH} химиялық құрылыстарының салыстырмалы ИҚ-спектрлері 14-суретте көрсетілген. ИҚ-спектроскопия бойынша барлық спектрлерде жұтылу облысы 661,3 см⁻¹ C–ОН байланыстың жазықтықтан тыс тербелісін [296,297], 896,1 см⁻¹ және 1160,2 см⁻¹ β-(1,4)-гликозидті C–O–C байланысты (аморфты бөлік) [298, 299], 1029,4 см⁻¹ мен 1160,2 см⁻¹ интенсивтілігі жоғары сигналдар – ароматты сақинадағы C–O мен C–C байланыстарды, 1050,3 см⁻¹ пираноза сақинасындағы C–O–C байланыстың созылмалы тербелісін, 1315,5 см⁻¹, 1333,4 см⁻¹ және 1368,3 см⁻¹ C–H, 1428,4 см⁻¹ C–H₂ тобын [298, 300], 1639,6 см⁻¹ целлюлозаның ауадан сорбциялаған су молекуласындағы O–H байланысын [298], 2892,4 см⁻¹ және 3332,7 см⁻¹ толқын ұзындығында СН пен ОН топтарының сигналдарын сипаттайды [298, 301, 302]. Барлық спектрде 1512,3 см⁻¹ толқын санындағы әлсіз жұтылу лигнин молекуласындағы ароматты C=C сақинасына тән [300], 1728,7 см⁻¹ гемицеллюлоза молекуласындағы ацетильдік және күрделі эфирлік C=O тобының созылмалы тербелісін көрсетеді [303]. Бұл 8-кестедегі берілген гемицеллюлозаның 8,1-13,5% аралықта болатын сандық мәндерін нақтылай түседі. [7, 287] зерттеулерде де ИҚ спектрометр нәтижесінде алынған МСС-дің жұтылу спектрлері жоғарыда алынған нәтижелерге сәйкес келеді.

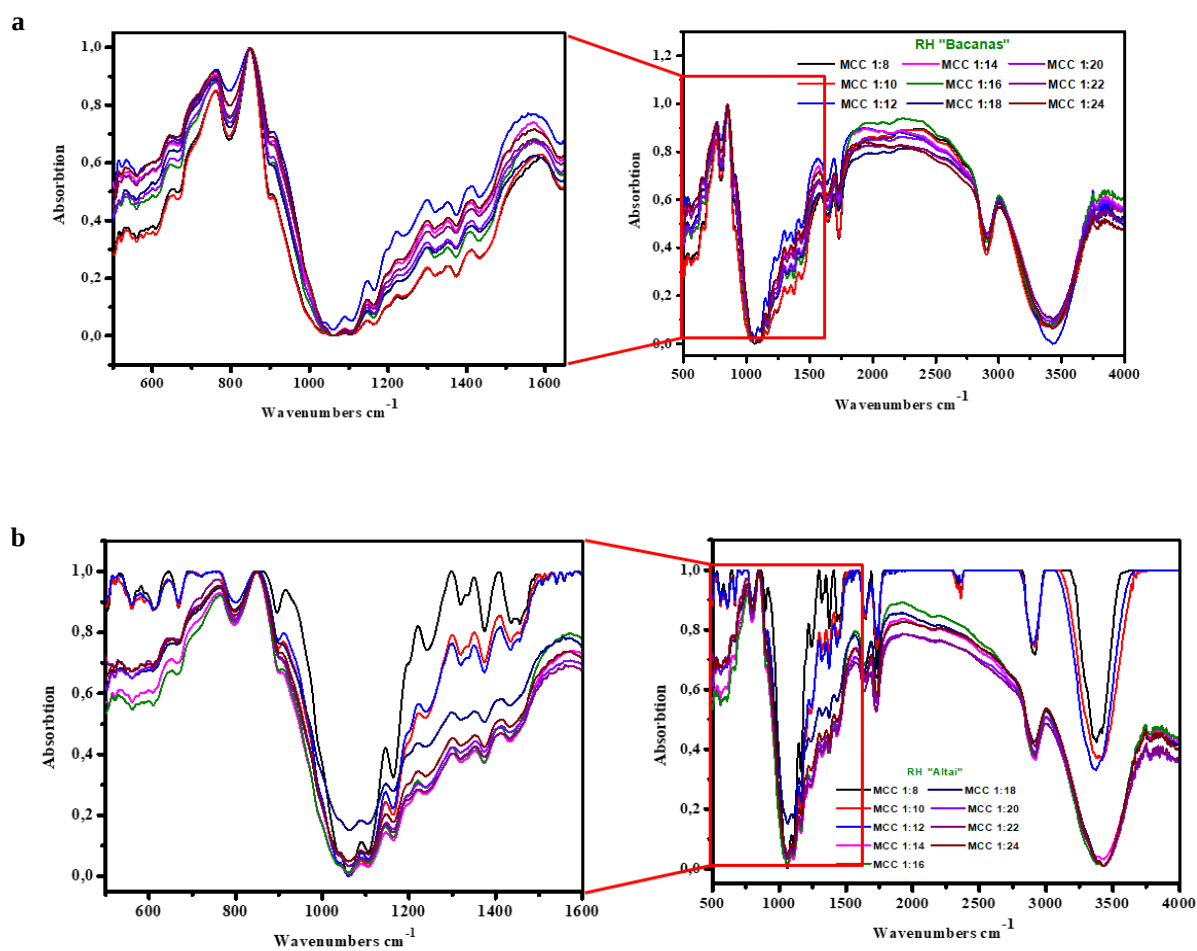




Сурет 14 – Әртүрлі қатынастағы МСС-ның ИҚ спектрлері:

a – MCC_{B-SFH}; b – MCC_{A-SFH}

15a және 15b-суреттерде РАА-ның (РН:РАА, г/мл) 1:8, 1:10, 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20, 1:22, 1:24 қатынастарында алынған MCC_{B-RH} пен MCC_{K-RH} ИҚ спектрлері көрсетілген. Барлық спектрлерде жұтылу облысы 669,3 см⁻¹ C–ОН байланыстың жазықтықтан тыс тербелісінен басталып [297,298], шамамен 1641,7 см⁻¹ сорбцияланған су молекулаларына сәйкес келеді [301]. Ал, 2902,8 см⁻¹ және 3372,5 см⁻¹ толқын ұзындықтары СН тобы мен молекулааралық сутектік байланыс – ОН тобының созылмалы тербелісін сипаттайды [298, 301, 302]. 1059,9 см⁻¹ интенсивтілігі жоғары сигнал β1,4- гликозидтік байланыс түрінде анықталған пираноза сақинасындағы C–O–C байланыстың созылмалы тербелісін көрсетсе [301, 300], 1164,4 см⁻¹ ароматты сақинадағы C–O мен C–C байланыстарды, 1316,1 см⁻¹, 1333,4 см⁻¹ және 1375.1 см⁻¹ C–H байланысын, целлюлозаның кристалдық табиғатына байланысты 1434,3 см⁻¹ C–H₂ байланысын көрсетеді [301, 303]. Ал, 1508,9 см⁻¹ және 1734,4 см⁻¹ толқын санындағы әлсіз жұтылу МСС құрамындағы қалдық лигнин молекуласындағы ароматты C=C байланыстың және гемицеллюлоза молекуласындағы ацетильдік және күрделі эфирлік C=O тобының созылмалы тербелісін көрсетеді [300]. Бұл 9-кестеде берілген қалдық лигнин мен гемицеллюлозаның сандық мәндерін нақтылай түседі. 560,8 см⁻¹ пайда болған жұтылу целлюлоза құрамындағы кремний диоксидіне тән Si–O байланысын көрсетеді [299]. [304,305] зерттеу жұмыстарындағы MCC_{RH}-ның FTIR жұтылу спектрлері осы зерттеуде алынған нәтижелерге сәйкес келетіндігін байқауға болады.



Сурет 15 – Әртүрлі қатынастағы МСС-ның ИҚ спектрлері:
a – B-RH; b – K-RH; c – MCC_B-RH; d – MCC_K-RH

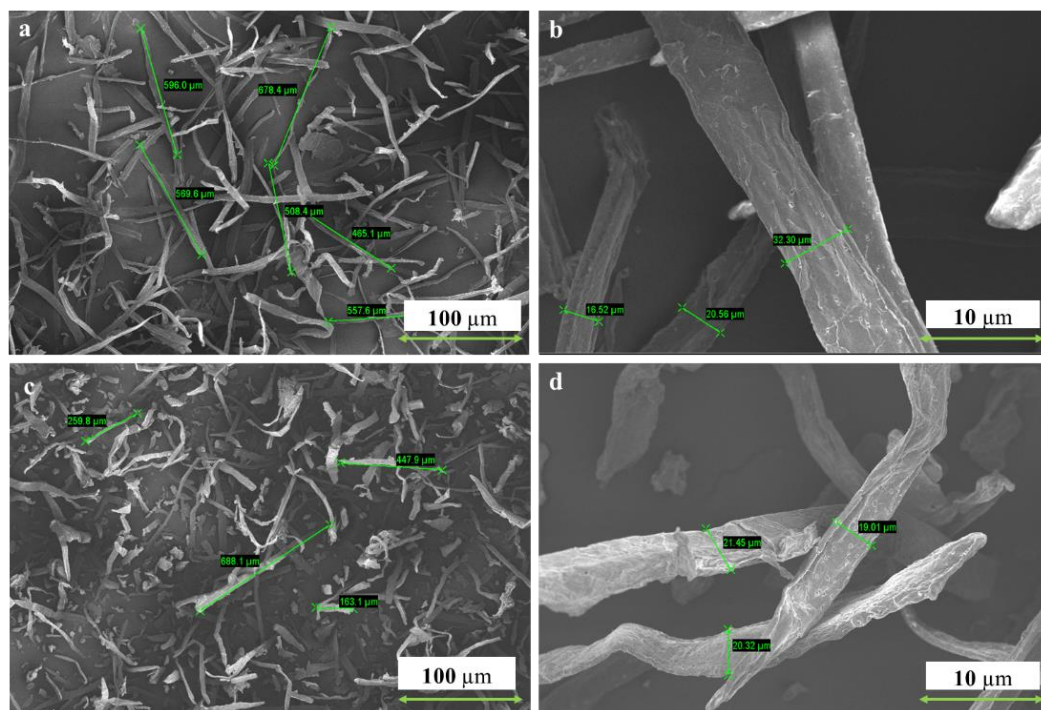
5.3.2 СЭМ талдау

16,17-суреттерде SFHжәне RH-тен тиімді гидромодульде алынған МСС-ның беттік морфологиясы салыстырмалы түрде көрсетілген.

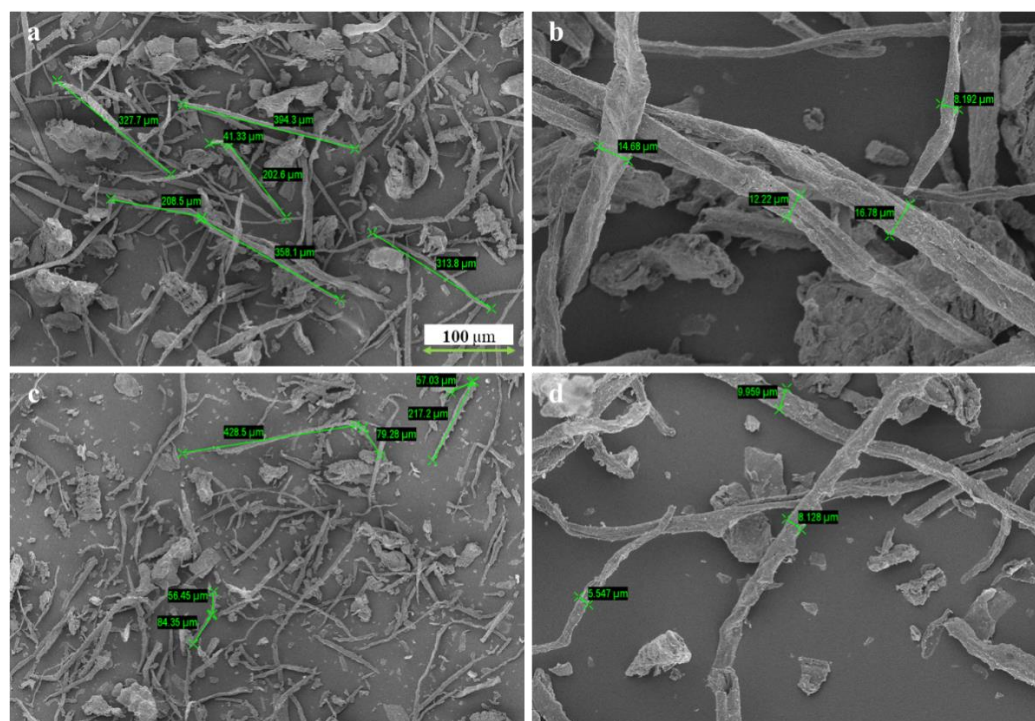
MCC_{B-SFH} және MCC_{A-SFH} алынған МСС-дің беттік морфологиясы 16-суретте көрсетілген. МСС талшықтарының ұзындығы орта есеппен 163-678 мкм, ені 16-32 мкм, беті таза және салыстырмалы түрде тегісі таспа тәрізді екендігін көреміз (Сурет 16а,с). Бұл, органосольвенттік тотықтыру барысында SFH целлюлоза микроталшықтары жекеленген күйде бөлініп, гемицеллюлоза мен лигниннен таза екендігін көрсетеді.

Ал, 17а-d-суреттерде көрсетілген тиімді гидромодульде алынған сәйкесінше MCC_{B-RH} және MCC_{K-RH} беттік морфологиясы таспа тәрізді фибрилдардан тұратындығын көреміз. Сонымен қатар, целлюлоза талшықтарының беті кедір-бұдыр тегіс емес (rough surface) екендігі байқалады. Бұл МСС құрамында кремнезем мөлшерінің көп болуына байланысты [295,306]. MCC_{B-RH} және MCC_{K-RH} делигнификациядан кейін аморфты балауыз тәрізді материалдардың (wax materials) белгілі бір мөлшерде гидролизденіп, целлюлозаның кристалды талшықтарының босап шыққандығын байқауға болады (Сурет 17b,d). Мұны 19c,d суреттердегі XRD дифрактограммаларындағы $2\theta=34,8^\circ$ дифракциялық шағылу бұрышындағы

целлюлозаның кристалдық құрылысына тән сигнал интенсивтілігінің артқандығымен сәйкес келетіндігін көреміз. Сілтілік, қышқылдық гидролиздеуге қарағанда органосольвенттік тотықтыру әдісі MCC алуда RH үшін неғұрлым тиімді екендігі белгілі болды.



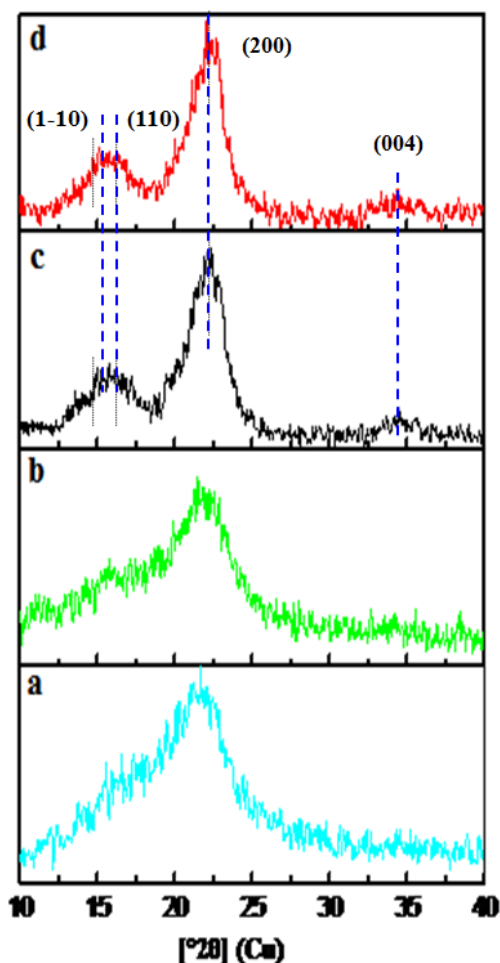
Сурет 16 – MCC-ның беттік морфологиясының СЭМ микрофотографиялары: а,б) MCC_{B-SFH}; с,д) MCC_{A-SFH}



Сурет 17 – MCC-ның беттік морфологиясының СЭМ микрофотографиялары: а,б) MCC_{B-RH}; с,д) MCC_{K-RH}

5.2.3 X-ray дифрактометрлік талдау

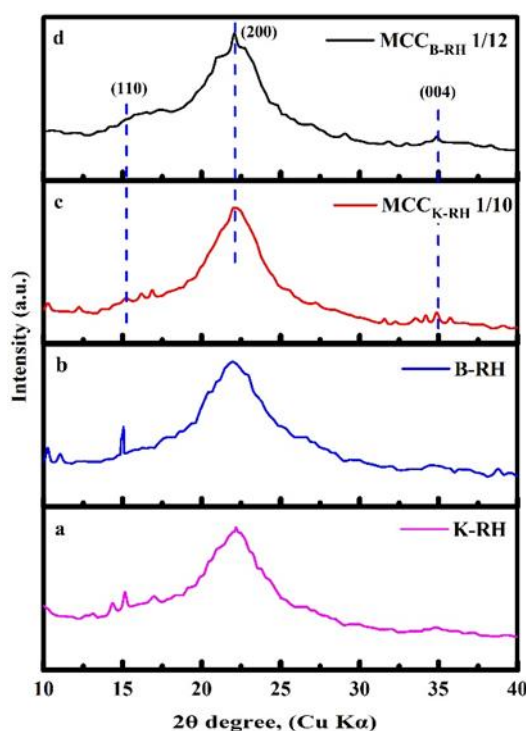
Целлюлозаның кристаллдылығы оның термиялық және механикалық қасиеттерін анықтайтын өте маңызды көрсеткіш болып табылады. 18-суретте В-SFH және А-SFH және тиімді гидромодульде алынған МСС_{В-SFH}, МСС_{А-SFH} рентгендік дифрактограммалары салыстырмалы түрде көрсетілген. Целлюлозаның кристаллдық құрылысы [7, 307, 308] зерттеулерге сүйене отырып, анықталды. 18a,b-суреттердегі В-SFH және А-SFH дифрактограммаларында $2\theta=15,7^\circ(1-10)$, (110) , $22,3^\circ(200)$ пиктер көрінді. Бұл негізінен аморфты көміртегіге тән [287]. Себебі, бастапқы шикізат құрамындағы аморфты құрылысқа ие экстракцияланбаған лигнин, гемицеллюлоза және т.б. көмірсутектердің целлюлозаның кристалды талшықтарын қаптап тұруының әсерінен болады [7]. 18c,d - суреттердегі алынған МСС-дің рентгендік дифрактограммасында үш дифракциялық пиктер тіркелді. Олар $2\theta=15,6^\circ(1-10)$, (110) , $22,3^\circ(200)$, $34,5^\circ(004)$ тең болып, молекуласының кристаллдық құрылысы екі тізбекті моноклиник, целлюлоза І β -ге тән дифракциялық пиктерді көрсетті [7, 303]. Бұл органосольвенттік тотықтыру әдісімен алынған МСС-дің кристаллдық құрылысы өзгеріске ұшырамайтындығын дәлелдейді. [7, 287] зерттеу жұмыстарында да алынған МСС-дің кристаллдық құрылысы осы зерттеудің нәтижелерімен сәйкес келеді. Бұл осы зерттеуде алынған материалдың кристаллдық құрылысы МСС-ге тән екендігін көрсетеді.



Сурет18 – SFH және MCC XRD дифрактограммалары: а) В-SFH; б) А-SFH; в) МСС_{В-SFH}1:12; д) МСС_{А-SFH}1:14

19-суретте В-РН пен К-РН және тиімді гидромодульде алынған МСС_{В-РН} және МСС_{К-РН} рентгендік дифрактограммалары салыстырмалы түрде көрсетілген. 19 а,b-суреттердегі К-РН және В-РН дифрактограммаларынан $2\theta=15,1^\circ(110)$, $22,1^\circ(200)$ пиктерін байқауға болады. Бұл шикізаттың аморфты аймағы бұзылмаған, лигнин, гемицеллюлоза және т.б. көмірсутектердің целлюлозаның кристалды бөлігін қаптап тұрғандығын көрсетеді [304,305]. Ал, МСС_{К-РН} және МСС_{В-РН} рентгендік дифрактограммаларында ICDD data of cellulose I β (no. 00-056-1718) сәйкес $2\theta=15,3^\circ(110)$, $22,3^\circ(200)$, $34,8^\circ(004)$ үш дифракциялық пиктер тіркелді (Сурет 19с,d). Яғни, МСС молекуласының кристалдық құрылысы екі тізбекті моноклиник, целлюлоза I β -ге тән дифракциялық пиктер екенін көрсетеді [300,304].

Бұл, органосольвенттік тотықтыру барысында делигнификация процесінің сәтті жүзеге асқандығын көрсетеді. Сонымен қатар, МСС-ның кристалдық құрылысы өзгеріске ұшырамағандығы анықталды. [304,305] зерттеулерде РН алынған МСС-ның кристалдық құрылысы осы зерттеудің сапа көрсеткіші нәтижелерімен сәйкес келетіндігі белгілі болды.

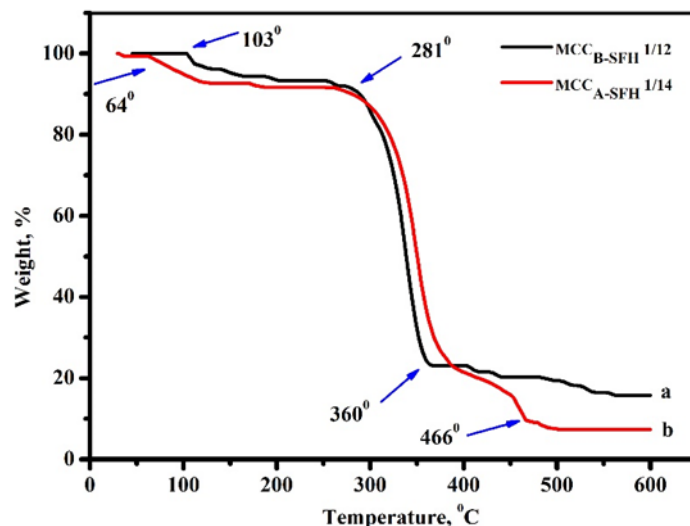


Сурет 19 – РН және МСС XRD дифрактограммалары: а) К-РН; б) В-РН; в) МСС_{В-РН} 1:12; д) МСС_{К-РН} 1:10

5.3.4 ТГА талдау

20-суретте МСС_{В-SFH} және МСС_{А-SFH} термиялық тұрақтылықтарын сипаттайтын салыстырмалы термограммалары көрсетілген. Үлгілер массасының азаюын үш кезеңге бөліп қарастыруға болды. Бірінші кезең – барлық үлгілерде 103°C температураға дейін ауадан сорбцияланған су молекулаларының булануынан массаның азаюы байқалды. Үлгілер

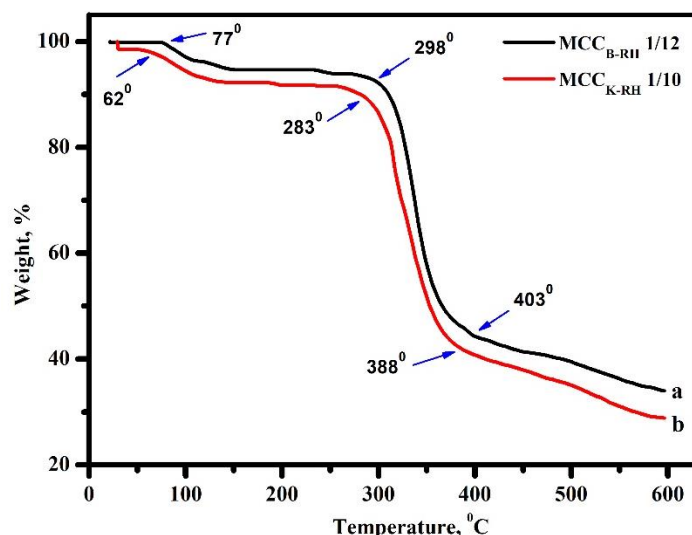
массасының көп мөлшерде азаюы – екінші кезеңде орын алды. Бұл MCC_{B-SFH} үшін $281-360^{\circ}C$ температура аралығында жүзеге асса, MCC_{A-SFH} үшін $281-466^{\circ}C$ температура аралығында жүрді. Сәйкесінше, MCC_{B-SFH} 76,2%, MCC_{A-SFH} 90% масса жоғалтты. Яғни, осы температура аралығында целлюлоза күшті деполимеризацияланып, ұшқыш CO , CO_2 және CH_4 түзілуі жүзеге асады [309]. Үшінші кезеңде $600^{\circ}C$ температураға дейін левоглюкозан, кокс және сутегі, этилен, этан мен смола сияқты аралық ұшқыш өнімдердің термиялық ыдырауы жүреді [309].



Сурет 20 – ТГА қисықтары: а) $MCC_{B-RH}1/12$ және б) $MCC_{A-RH}1/14$

MCC_{B-RH} және MCC_{K-RH} үлгілерінің термиялық тұрақтылықтарының салыстырмалы термограммалары 21-суретте көрсетілген. Бөлме температурасынан $77^{\circ}C$ -қа дейінуадан сорбцияланғанылғалдың булануына байланысты MCC_{B-RH} 4% массасын жоғалтса, MCC_{K-RH} 7% масса жоғалтты. Ал $77^{\circ}C$ -тан $298^{\circ}C$ -қа дейінгі температурада бірінші термиялық деградациялану басталып, үлгілер құрамындағы гемицеллюлоза мен лигнин фракциясының ыдырауы орын алды [43]. [306,310] зерттеулер бойыншалигноцеллюлозалық материалдардың термиялық ыдырауы $150-500^{\circ}C$ температура аралығында жүрсе, [299] зерттеу жұмысында гемицеллюлоза негізінен 150 -ден $350^{\circ}C$ -қа дейін, целлюлоза $275-350^{\circ}C$ аралығында, ал лигнин $250-500^{\circ}C$ аралығында біртіндеп ыдырайтындығы анықталған.

Целлюлозаның екінші термиялық деградациялануы $283-403^{\circ}C$ температура аралығында жүріп, MCC_{B-RH} бастапқы массасының 55% жоғалтса, MCC_{K-RH} өз массасының 60% жоғалтты. Ал, $403-600^{\circ}C$ температура аралығында MCC_{B-RH} -ның 65% мөлшері, MCC_{K-RH} -ның 72% мөлшері термиялық деградацияға ұшырап, деградация өнімі SiO_2 -нің мөлшері MCC_{B-RH} мен MCC_{K-RH} үшін сәйкесінше 35% және 28% тең болды. Бұдан 9-кестедегі MCC -ның сапа көрсеткіштеріндегі SiO_2 сандық мәніне сәйкес келетіндігі анықталды.



Сурет 21 – ТГА қисықтары: а) $MCC_{B-RH} 1/12$ және б) $MCC_{K-RH} 1/10$

5.4 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге сәйкес, 5.4 бөлім бойынша келесідей қорытынды жасалды:

1. Ауылшаруашылық қалдығы болып табылатын күнбағыс (SFH) және күріш (RH) қауызынан MCC алудың «жұмсақ» органосольвенттік әдісі делигнификациялаушы агент – сірке қышқылының концентрациясын төмендету арқылы жетілдірілді және MCC-дің сапалық көрсеткішіне шикізаттың сорттық ерекшелігі мен шикізат өсірілген аймақтың әсері салыстырмалы түрде анықталды;

2. SFH және RH қауызынан MCC-ны сірке қышқылының концентрациясын 52%-дан 44%-ға төмендете отырып, жетілдірілген «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алу барысында тиімді гидромодуль SFH және RH үшін сәйкесінше 1:12 және 1:10 г/мл болатындығы анықталды;

3. Майлылығы жоғары, атап айтқанда 52-54% болатын Altai SFH сортына қарағанда, майлылығы төмен, яғни 33,7% болатын Belosnezhka сортының MCC шығымы $50,69 \pm 2\%$ болып, сәйкесінше α -целлюлоза мөлшері де жоғары (67,53%) болатындығы белгілі болды.

4. Майлылығы жоғары SFH сортынан MCC алу үшін салыстырмалы түрде оптималды гидромодуль саны 2 мл артық жұмсалып, целлюлоза алу үшін SFH-тің майлылығы төмен сорты тиімді шикізат екендігі анықталды.

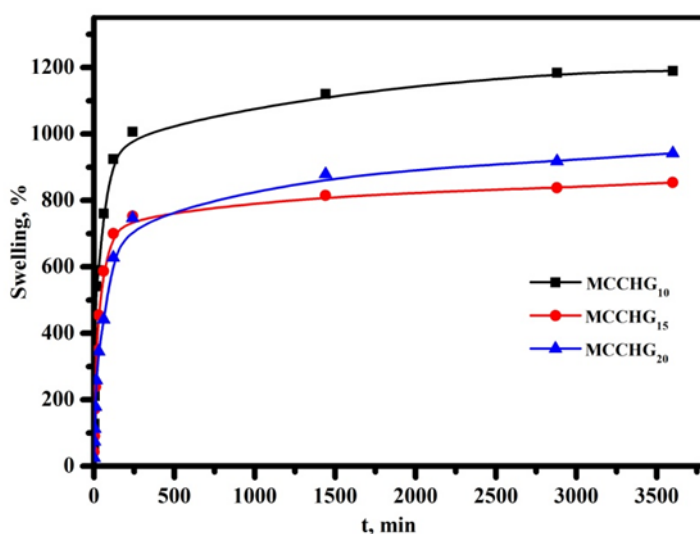
5. Алматы облысында (Бақанас елді-мекені) өсірілетін күріш қауызынан (RH) алынатын MCC-мен салыстырғанда MCC_{K-RH} , яғни, Қызылорда күріші қауызынан алынатын MCC шығымы 7,58%-ға артық болып, гидромодуль саны 1:10 г/мл-ге тең болатыны зерттелді;

6. SFH және RH-тен тиімді гидромодуль жағдайында алынған (сәйкесінше 1:12 және 1:14 г/мл) MCC-дің химиялық құрлылымы ИҚ-спектроскопия, кристалдық құрылысы рентгендік дифрактометрия, беттік морфологиясы СЭМ микроскопта, термиялық тұрақтылығы ТГА қондырғысында зерттелді.

5.5 МСChydrogel негізінде алынған гидрогельдердің кинетикалық сипаттамасы

5.5.1 МСChydrogel негізіндегі гидрогельдердің суда ісіну кинетикасы мен дәрежесі

22-суретте тігуші агенттің мөлшері 10 мг, 15 мг және 20 мг болатын МСС негізінде алынған гидрогельдердің суда ісіну дәрежесі көрсетілген. Суда ісіну барысында гидрогельге су молекулалары оңай диффузияланып, суда ісіну коэффициенті жоғары мәнге ие болатындығы анықталды. МССНГ₁₀-де бастапқы екі сағаттағы ісіну дәрежесі 920%, екі тәуліктегі ісіну дәрежесі 1176%, МССНГ₁₅-де бастапқы екі сағаттағы ісіну дәрежесі 699%, екі тәуліктегі ісіну дәрежесі 916% тең болса, ал МССНГ₂₀-да бастапқы екі сағаттағы ісіну дәрежесі 622%, екі тәуліктегі ісіну дәрежесі 833% тең болатындығы анықталды. Тігуші агент МВА массалары 10 mg болғанда бастапқы 2 сағаттағы ісіну дәрежесі МВА массасы 15 mg және 20 mg қарағанда сәйкесінше 1,3 және 1,5 есеге, ал, 2 тәулікте 1,28 және 1,4 есеге жоғары болатындығы белгілі болды. Сонымен қатар, МССНГ₁₀ гидрогелі МССНГ₁₅ және МССНГ₂₀ гидрогельдермен салыстырғанда судың мөлшерін 200% дейін артық сорбциялайтындығы анықталды. Бұл тігуші агенттің мөлшері төмен болған сайын МСChydrogel-дің суда ісіну дәрежесі үлкен мәнге ие болып, сорбциялық сыйымдылығы ұлғая түсетінін көрсетті. Нәтижелер МВА концентрациясының артуы ісіну коэффициентінің төмендеуіне алып келетінін көрсетеді. Бұл құбылыс МВА арқылы орын алатын полимерлену дәрежесінің ұлғаюымен байланысты болуы мүмкін. МВА полимерлену деңгейін арттырады, ал бұл өз кезегінде полимер тізбектерінің жиырылып, кейіннен ретикуляция нүктесіне жетуіне себеп болады, нәтижесінде суды сіңіру қабілетіне әсер етеді.[311,312].[313,314] зерттеулерде алынған гидрогельдердің суды сорбциялау қасиетін зерттеу барысында осыған ұқсас нәтижелер алынған.



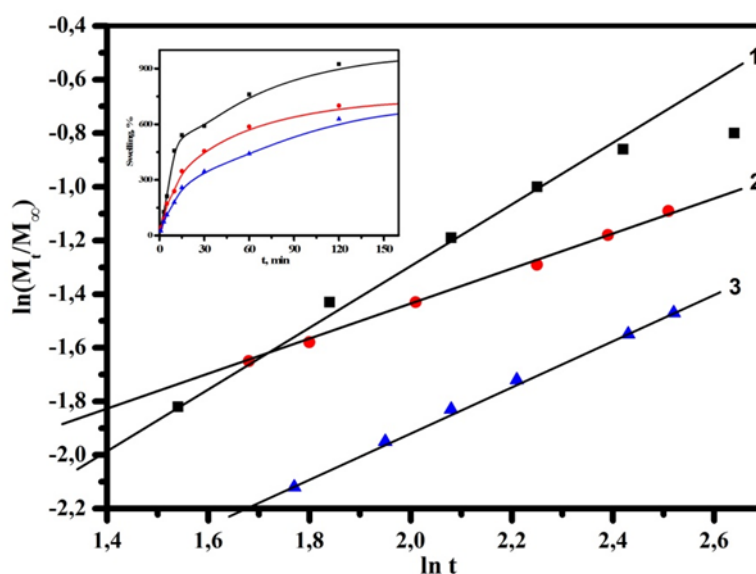
Сурет 22 – МСChydrogel-дің суда ісіну кинетикасы

Судың гидрогель бойына диффузиялану көрсеткіштерінің тәуелділік графигі мен мәндері 23-сурет пен 10-кестеде көрсетілген. МССНГ₁₀ үшін

диффузия константасы k $2,9 \cdot 10^{-1}$, Фик диффузиясы 1,3; МССНГ₁₅ диффузия константасы k $2,6 \cdot 10^{-1}$, Фик диффузиясы 0,58; ал МССНГ₂₀ диффузия константасы k $3,4 \cdot 10^{-1}$, Фик диффузиясы 0,89 тең болатындығы анықталды. Фик диффузиясымәні $n > 0,5$ болғанда судың гидрогельге ену жылдамдығы мен релаксация жылдамдығы қарайлас болады [315,316]. Бұл сорбциялау мен десорбция процесіне бақылау жасауға мүмкіндік беретіндігін білдіреді. Керісінше, Фик диффузиясымәні $n < 0,5$ болған жағдайда релаксация жылдамдығы үлкен мәнге ие болады да, гидрогель бойындағы суды жылдам шығарып жібереді [317]. Ал, Фик диффузиясымәні $n \geq 1$ кезде судың гидрогельге енуі мен релаксация жылдамдықтарын реттей отырып, судың керекті мөлшерін сорбциялауға мүмкіндік береді [318]. Осы зерттеудің нәтижесі бойынша барлық үлгілердің ішінде МССНГ₁₀-де Фик диффузиясы мәні $n \geq 1$ болды. Бұл, суды сіңіруін сыртқы орта факторларына қарай реттеуге мүмкіндік беретін суперабсорбент алуға тиімді құрам екендігін көрсетеді.

Кесте 10 – Сорбция кезінде МСС-ААм = 1:1 (масс.) n және k мәндері

Үлгілер	M_∞	n	k
МССНГ ₁₀	1191,09	1,3	$2,9 \cdot 10^{-1}$
МССНГ ₁₅	852,65	0,58	$2,6 \cdot 10^{-1}$
МССНГ ₂₀	942,29	0,89	$3,4 \cdot 10^{-1}$



Сурет 23 – Метиленбисакриламидпен тігілген микрокристалды целлюлоза және акриламид негізіндегі гидрогель ісінуінің логарифмдік тәуелділігі.

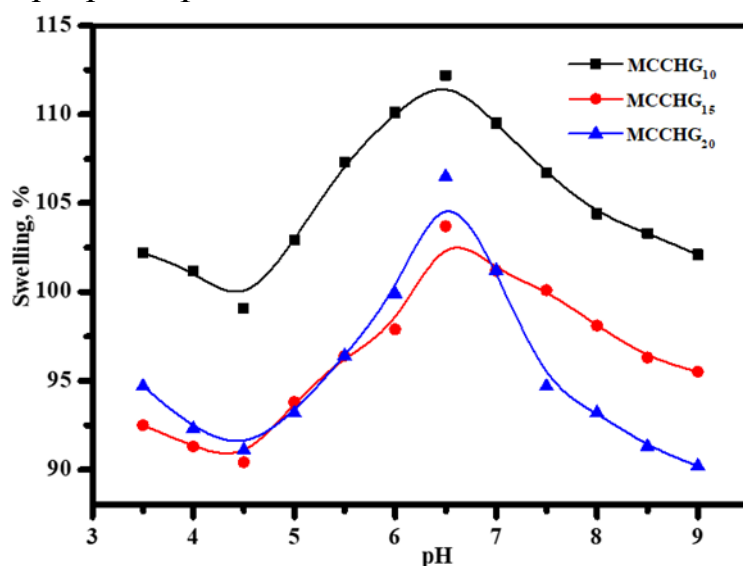
МСС:ААм (1:1) (масс.) матрицадағы мономердің құрамы.

1-МССНГ₁₀; 2-МССНГ₁₅; 3-МССНГ₂₀

5.5.2 МСChydrogel негізіндегі гидрогельдердің ісіну-жиырылу кинетикасына рН ортаның әсері

Ауылшаруашылығы мақсатында қолданылатын топырақтың рН = 3–9 аралығында жататындықтан [319], гидрогельдердің осы мәнге сай келетін модельдік рН ортадағы ісіну кинетикасы зерттелді. 24-суретте МССНГ₁₀, МССНГ₁₅ және МССНГ₂₀ гидрогельдерінің ісіну кинетикасының рН ортаға

тәуелділік қисығыкөрсетілген. Тігуші агенттің барлық мөлшерінде рН ортасы 3,5-4,5 аралығында гидрогельдің ісіну дәрежесі төмендеп, сорбциялық сыйымдылығының азаятындығы байқалды. Барлық гидрогельдердің ісіну дәрежесі бастапқы күйімен салыстырғанда шамамен 4% азайғандығы анықталды. Ал рН ортаның мәні 4,5-тен жоғарылай бастағанда ісіну дәрежесі артып, рН ортасының мәні 6,5-ке тең болғанда ісіну дәрежесі ең жоғары мәнге ие болды. Нақтырақ айтқанда, МССНГ₁₀-де ісіну дәрежесі 111%, МССНГ₁₅-те 104% және МССНГ₂₀-де 102% тең болды. Яғни, МСС негізіндегі гидрогель рН мәні бейтарап ортада суды жақсы сорбциялайтындығы анықталды. Тігуші агенттің концентрациясы артқан сайын рН ортадағы ісіну дәрежесінің азаюы байқалды. Яғни, МССНГ₁₀ – тігуші агенттің басқа мөлшерлеріне қарағанда ісіну дәрежесінің мәні үлкен екендігі байқалады. Бұл, рН>4 жағдайда гидрогель ішіндегі осмостық қысымның артып, карбоксилтобының диссоциациялану белсенділігі арта түсетіндігімен түсіндіріледі [320]. Ал, рН ортаның мәні артып, сілтілік ортаға қарай жақындаған сайын гидрогельдің сорбциялық дәрежесі азайып, коллапс процесі жүзеге асатындығы байқалды. рН=9 тең болғанда, гидрогельдің ісіну дәрежесі минимумға дейін азайып, шамамен бастапқы мәніне жақындайтындығы анықталды. Бұл МСС негізіндегі гидрогельдің рН ортаға сезімтал екендігін көрсетеді. Қазақстандағы топырақ рН-ның мәні 5-7 аралығында болып табылатындықтан, МССhydrogel-дерінің әртүрлі рН ортадағы оптималды ісіну дәрежесі осыған сәйкес келеді. Яғни, МССhydrogel-дері Қазақстанның ауылшаруашылық мақсатында қолданылатын жерлерде жұмыс жасай алатындығы белгілі болды.

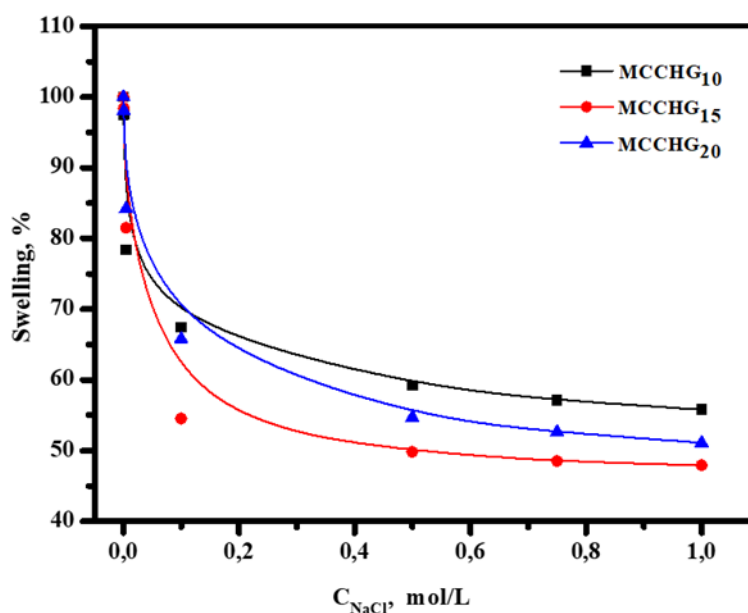


Сурет 24 – МССhydrogel-дердің ісінуіне ерітіндінің рН әсері

5.5.3 МССhydrogel негізіндегі гидрогельдердің ісіну-жиырылу кинетикасына иондық күштің әсері

25-суретте МСС негізінде алынған гидрогельдердің әртүрлі концентрациядағы (0,001-1,0 mol/L) натрий хлориді ерітіндісіндегі ісіну кинетикасы көрсетілген. Ерітіндідегі NaCl концентрациясы артқан сайын

гидрогельдің ісіну дәрежесі азая беретіндігін көреміз. NaCl концентрациясы 0,001 mol/L мен 0,2mol/L аралығында гидрогель жылдам коллапсқа ұшырап, ісіну дәрежесі MCCHG₁₀ гидрогелі үшін 66%, MCCHG₁₅ және MCCHG₂₀ гидрогельдерінде 55% дейін азаятындығы анықталды. Гидрогельдердің натрий хлориді ерітіндісінде коллапсқа ұшырауы су белсенділігінің төмендеуі салдарынан геледегі су мөлшерінің азаюымен байланысты (25-сурет). Бұл құбылыс геледегі судың белсенділігі сыртқы ерітіндімен салыстырғанда жоғары болуына байланысты, нәтижесінде гель мен ерітінді арасында туындайтын химиялық потенциалдар айырмасы әсерінен су геледен сыртқа шығады. Электролит концентрациясы 0,2 mol/L-ден 1,0 mol/L аралығында гидрогельдердің ісіну дәрежесінің мәні үлкен өзгеріске ұшырамайды. Гидрогель ерітіндідегі иондарға қанығып, тепе-теңдік орнайды. Анықталған сандық мәндерді салыстыра отырып, MCCHG₁₀ электролиттің барлық концентрацияларында тігуші агенттің басқа мөлшерлерімен салыстырғанда коллапсқа аздау түсетіндігі анықталды. Бұл гидрогель тұздың электролиттік ертінділерінде пайда болатын эксосмос (ex-osmosis) әсерінен тізбектегі гидрофильді-гидрофобты балансы бұзылып, бірден жиырылуға ұшырайтындығымен байланысты болады [321,322]. Құрамында AAm бар биодрауға бейім гидрогельдердің электролиттік ортада коллапсқа ұшырайтындығы туралы [323,324] зерттеулерде анықталған. Сондықтан, осы зерттеу нәтижесінің басқа зерттеулерге сәйкес екендігін көреміз.

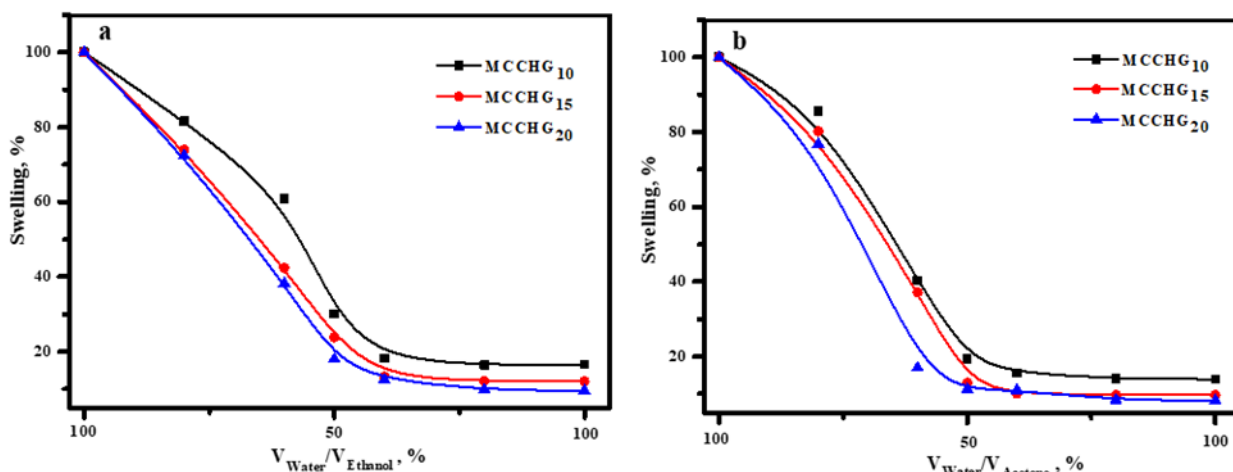


Сурет 25 – Бейорганикалық тұз концентрациясының MCCHydrogel-нің ісіну коэффициентіне әсері

5.5.4 MCCHydrogel негізіндегі гидрогельдердің ісіну-жиырылу кинетикасына органикалық еріткіштің әсері

Су-этанол және су-ацетон бинарлы ерітінділердің MCC негізіндегі гидрогельдің ісіну кинетикасына әсері 26a,b-суреттерде көрсетілген. Су-этанол қоспасында этанолдың үлесі 60% жеткенше гидрогельдің жиырылу

процесі қарқынды жүріп, ісіну дәрежесі MCCHG_{10} 85%, MCCHG_{15} 88% және MCCHG_{20} 91% дейін төмендеген. Этанолдың үлесі 100%-ға дейін жеткенше ісіну дәрежесінде өзгеріс байқалмады. Су-ацетон қоспасында да осыған ұқсас нәтиже алынды. Ісіну дәрежесі MCCHG_{10} 81%, MCCHG_{15} 88% және MCCHG_{20} 90% дейін төмендеп, коллапсқа ұшырайтындығы анықталды. [325,326] зерттеулерде осыған ұқсас нәтижелер алынып, полярлығы жоғары еріткіштердің гидрогельді құраушы мономерлер молекуласындағы карбоксил және гидроксил топтарымен әсерлесуі нәтижесінде пайда болатындығы айтылған.

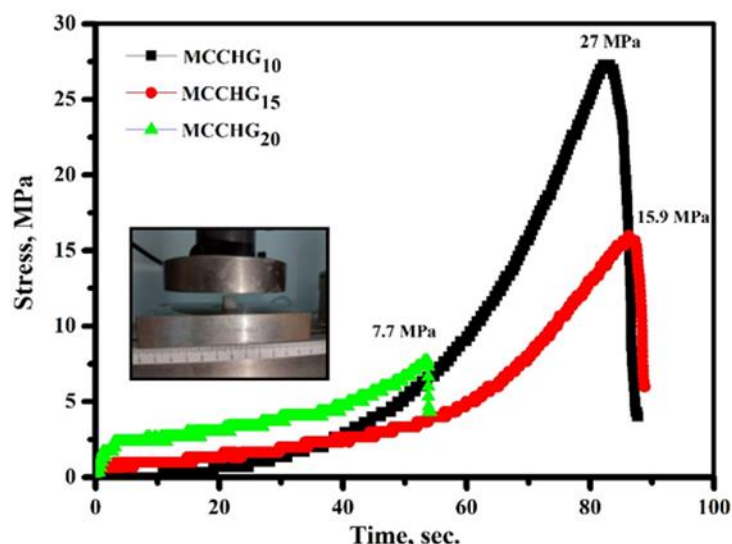


Сурет 26 – Этанолдағы (а) және ацетондағы (b) MCChydrogel-дерінің ісіну кинетикасы

5.6 MCChydrogel негізіндегі гидрогельдердің физико-химиялық қасиеттері

5.6.1 Текстуралық талдау

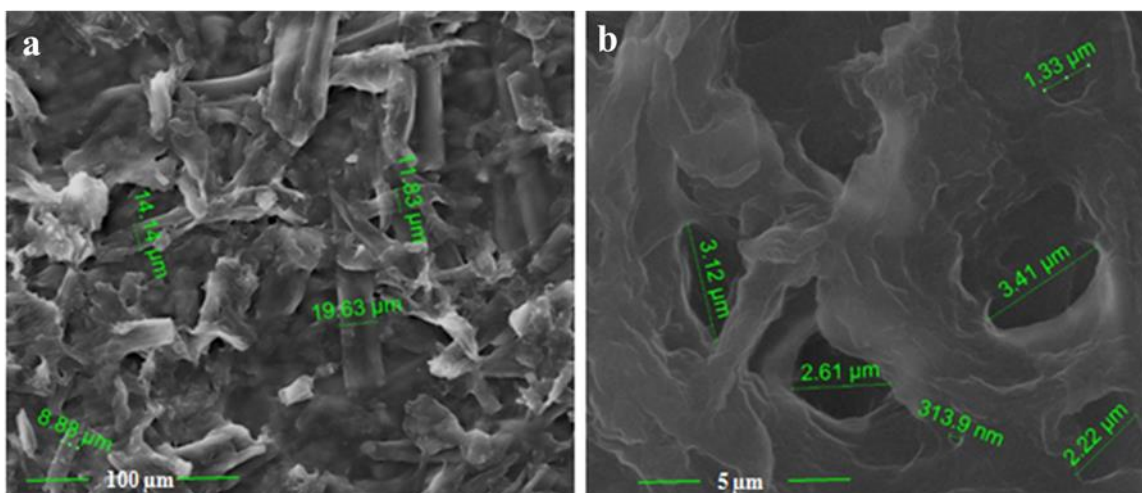
Тігуші агент МВА әртүрлі концентрациясында алынған MCChydrogel механикалық беріктік нәтижелері салыстырмалы түрде 27-суретте көрсетілген. Алынған нәтиже бойынша MCChydrogel механикалық қасиетіне тігуші агенттің концентрациясы айтарлықтай әсер ететіндігі белгілі болды. Гидрогельдердің сығылуы кезінде MCCHG_{10} механикалық беріктігі 27 МПа қысымға дейін шыдап, ары қарай деформацияға ұшырайтындығы белгілі болды. Ал, MCCHG_{15} механикалық беріктігі 15,9 МПа дейін шыдаса, MCCHG_{20} механикалық беріктігі 7,7 МПа дейін шыдайтыны белгілі болды. Бұдан, тігуші агенттің концентрациясы аз болған сайын MCChydrogel-дің механикалық беріктігі жоғары болатындығы анықталды. Бұл тігуші агент концентрациясы төмен болған кезде макромолекуладағы мономерлердің сирек тігілуі әсерінен, эластикалық қасиетінің жақсы болатындығымен түсіндіріледі [327]. Ал, тігуші агенттің мөлшері артқан сайын мономерлердің жиі тігілуі гидрогельдің сынғыштығын арттырумен қоса судағы және су-органикалық, электролиттік ерітінділердегі ісіну кинетикаларының азаюына әсер ететіндігі анықталды.



Сурет 27– MCCHydrogel-дердің механикалық қасиеттері

5.6.2 СЭМ талдау

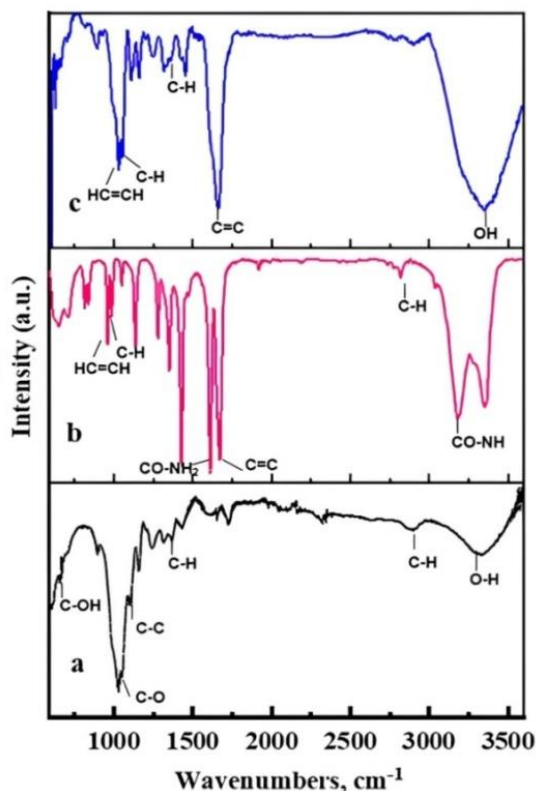
28-суреттегі СЭМ талдауы нәтижесінде синтезделген MCCHG₁₀ гидрогелінің морфологиясы біртекті тегіс емес мезопоралы екендігі анықталды (28a-сурет). Сорбенттегі пораөлшемдері 313,9nm-ден 3,41 μ м аралығында екендігі байқалады (28b-сурет). Гидрогель структурасындағы ашық және бос құрылымның пайда болуынан мономерлер молекуласындағы гидроксил және карбоксилат аниондарының иондық табиғатынан туындаған электростатикалық тебіліс (electrostatic repulsions) әсерінен гидрогель торларындағы кеңістік ұлғаятындығы белгілі [321]. Нәтижесінде су молекулалары гидрогельге оңай диффузияланып, ісіну коэффициентінің жоғарылауына әкеледі. Бұл MCCHG₁₀ гидрогелдің ісіну дәрежесін анықтауда дәлелденді (22-сурет). Сондай-ақ, тігуші агенттің концентрациясы артқан сайын гидрогель пораларының өлшемдері кішірейе түсетіндігі [321] зерттеуде анықталған. Нәтижесінде, су молекулаларының гидрогель бойына еркін енуі қиындайды [328]. 22-суретте келтірілген зерттеу нәтижесінде MCCHG₁₀ гидрогелінің судағы ісіну дәрежесі 1176% тең болып, MCCHG₁₅ және MCCHG₂₀-пен салыстырғанда сәйкесінше 1,28 және 1,4 есеге жоғары болуы СЭМ нәтижесімен жақсы сәйкес келетіндігін анықтады. [329] зерттеуде MCC негізіндегі гидрогельдердің мезопоралы құрылымға ие болатындығы анықталған. Осыған байланысты, осы зерттеуде алынған СЭМ нәтижесі де MCC негізіндегі гидрогельге тән екендігін көрсетеді.



Сурет 28 – MCCNG₁₀-нің СЭМ фотосуреті

5.6.3 ИҚ-спектроскопиялық талдау

MCCNG₁₀ гидрогельдің химиялық құрылымы бастапқы MCC және AAm салыстырмалы түрде FTIR-да зерттелді (29-сурет).

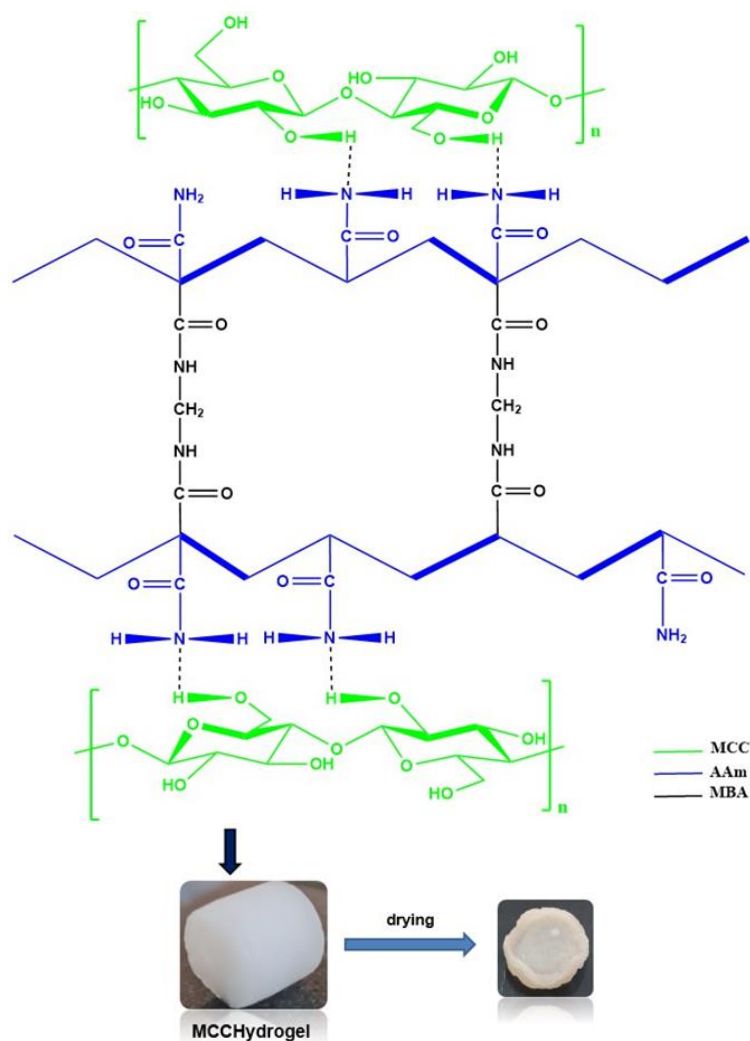


Сурет 29 – ИҚ спектрлері: а) MCC; б) AAm; в) MCCNG₁₀

29а-суретте келтірілген ИҚ-спектроскопия нәтижелері микрокристалды целлюлозаның (МСС) спектріндегі жұтылу аймақтарын көрсетеді: 655,9 см⁻¹ жазықтықтан тыс тербеліске байланысты С–ОН байланысына сәйкес; 891 см⁻¹ және 1153,6 см⁻¹ β-(1,4) гликозидті С–О–С байланыстарына сәйкес, аморфты аймаққа тән; 1014,7 см⁻¹ және 1153,6 см⁻¹ пирраноза сақинасындағы С–О және ароматты сақинадағы С–О мен С–С байланыстарының жоғары қарқындылықтағы сигналдары; 1253,9 см⁻¹, 1307,9

cm^{-1} және $1365,8 \text{ cm}^{-1}$ C–H байланыстарына сәйкес; $1412,1 \text{ cm}^{-1}$ C–H₂ топтарынан туындайды; $1635,9 \text{ cm}^{-1}$ ауадағы ылғалдан сорбцияланған су молекуласындағы O–H байланысына сәйкес келеді; $2889,8 \text{ cm}^{-1}$ және $3337,8 \text{ cm}^{-1}$ тиісінше CH және OH топтарының тербелістерімен байланысты. Алынған нәтижелералдыңғы зерттеу жұмыстарымен жақсы сәйкес келеді. [7,100,330]. 29b-суреттегі AAm-тің FTIR спектрінде толқын саны $3100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ аралығында CO-NH, 2824 cm^{-1} C-H, 1672 cm^{-1} C=O, 1660 cm^{-1} CO-NH₂, 1615 cm^{-1} C=C, $1140 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ C-H, $685 - 995 \text{ cm}^{-1}$ аралығында –HC=CH байланыстың тербелісіне тән [59].

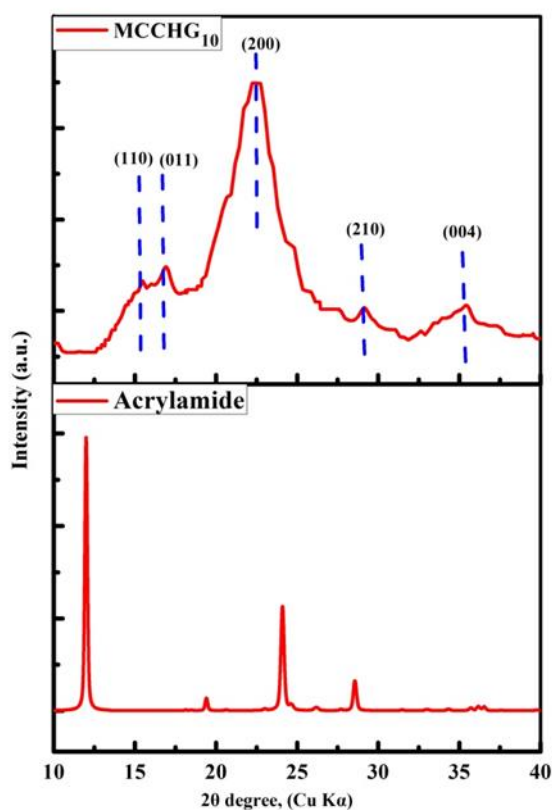
MCCNHG₁₀ гидрогелінің FTIR спектрінде (29c-сурет) синтез барысында қолданылған мономер AAm-тегі –HC=CH байланысына тән $685-995 \text{ cm}^{-1}$, C-H сипаттайтын $1140-1440 \text{ cm}^{-1}$ және C=C сәйкес келетін 1615 cm^{-1} тербеліс сигналдарының әлсіреуі байқалады [331]. Сонымен қатар, алынған өнімнің спектрінде MCC молекуласындағы гидроксил топтары мен AAm-нің NH-амин топтары арасындағы молекулааралық сутектік байланысты көрсететін 1770 cm^{-1} интенсивті сигнал–жаңа байланыстың түзілгенін анықтайды. Бұл байланыс, MCC молекуласының гидрогельге толық, әрі біргелкі отырған полимер қоспасы екенін көрсетеді [332]. Алынған FTIR нәтижесі 30-суреттегі құрылымдық формулаға сәйкес келеді.



Сурет 30 – Гидрогель синтездеудің реакциялық схемасы

5.6.4 X-ray дифрактометрлік талдау

31-суретте ААм және МССНГ₁₀-дің рентгендік дифрактограммалары салыстырмалы түрде көрсетілген. МССНГ₁₀-дің дифрактограммасында төрт дифракциялық пиктер тіркелді. Олар $2\theta=15,4^\circ(1-10)$, (110) , $22,4^\circ(200)$, $29,3^\circ(210)$, $35,3^\circ(004)$ тең. Бұл пиктер гидрогельдің құрылымында кристалдық және аморфты аймақтардың қатар жүретінін көрсетеді. $2\theta=15,4^\circ$ пайда болған дифракциялық пик екі тізбекті моноклиник, целлюлоза Іβ-ге тән, яғни, целлюлозаның $(1-10)$ және (110) жазықтықтарына сәйкес келеді [7, 303]. $22,4^\circ$ пайда болған пик гидрогельде целлюлозаның кристалдық құрылымы біршама жақсы сақталғанын айқындайды. Ал, $2\theta=22,4^\circ$, $29,3^\circ$ жаңа дифракциялық пиктердің пайда болуы гидрогельде жаңа құрылымдық фазаның пайда болғанын білдіреді. Бұл жаңа фазаның орын алуы 29с-суреттегі акриламид пен целлюлоза арасындағы молекулааралық сутектік байланыстың орнағанын дәлелдейді. Жалпы, МССНГ₁₀-дің рентген дифрактограммасы гидрогель құрамында жартылай кристалдық құрылымның сақталғанын және МВА-мен тігілу әсерінен жаңа аралық немес кристалдық фазаның пайда болғанын көрсетеді [329]. Бұл гидрогельдің механикалық беріктігін, суды сіңіру мен термиялық қабілетін және құрылымдық тұрақтылығын арттырады.



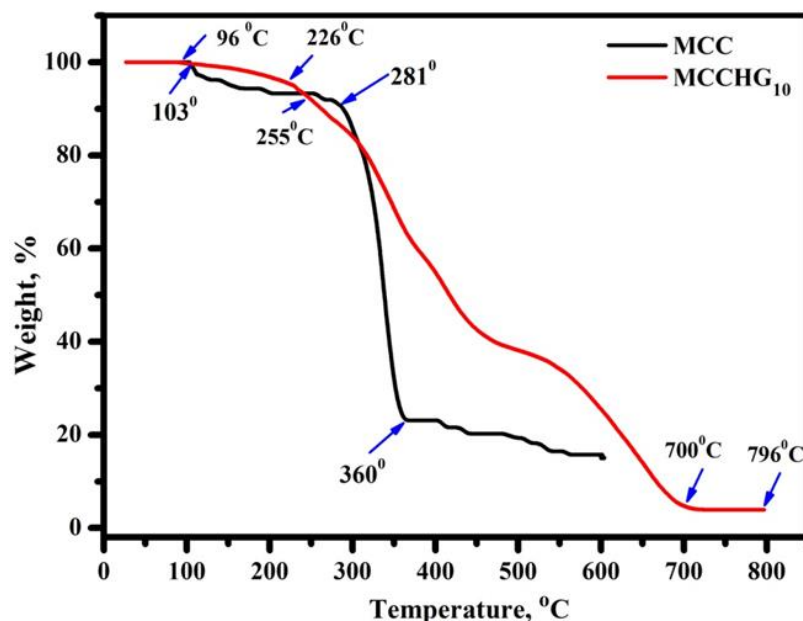
Сурет 31 – ААм және МССНГ₁₀-дің салыстырмалы XRD дифрактограммалары

5.6.5 ТГА талдау

32-суретте МСС және МССНГ₁₀-дің термиялық тұрақтылықтарының салыстырмалы термограммалары көрсетілген. МСС массасының азаюын екі

кезеңге бөліп қарастыруға болады. Бірінші кезең – су молекулаларының булануы. Ауадан сорбцияланған бос су молекулаларының булануы МСС үшін 75-255°C аралығында жүзеге асып, массасының 7% жоғалтса, МССНГ₁₀ үшін 96-226°C температура аралығында орын алып, өз массасының 5% жоғалтады. Екінші кезеңде МСС массасының көп мөлшерде жоғалуы 255-376°C аралығында орын алады. Осы температура аралығында целлюлозада күшті деполимеризациялану жүріп, ұшқыш СО, СО₂ және СН₄ түзіліп, МСС бастапқы массасының 90%-ын жоғалтады. Алынған нәтиже [100] зерттеуге сай келеді.

Ал, МССНГ₁₀-де гидрогелі массасының жоғалуы 255-700°C температура аралығында орын алып, гидрогель бастапқы массасының 95% бөлігін жоғалтады. Бұл, мономерлермен молекулааралық сутектік байланыстың нәтижесінде алынған макромолекуланың термиялық тұрақтылығының артатындығымен түсіндіріледі. Алынған нәтижелер бұрын жүргізілген зерттеулермен жақсы сәйкес келеді [329]. МССНГ₁₀-дің термиялық ыдырауы МСС-ге ұқсас СО, СО₂, СН₄ және қатты смолалар түзілуі арқылы жүзеге асады [333,334]. Левоглюкозан, кокс және сутегі, этилен, этан сияқты ұшқыш аралық өнімдердің термиялық ыдырауы МСС-де 376–514°C температура аралығында орын алса, МССНГ₁₀-де 700-796°C температура аралығында жүреді [100, 333].



Сурет 32 – МСС және МССНГ₁₀ ТГА қисықтары

5.7 МССНГ₁₀ гидрогельдің топырақтағы ылғалды ұстау мүмкіншілігі мен биоыдырау қасиеті

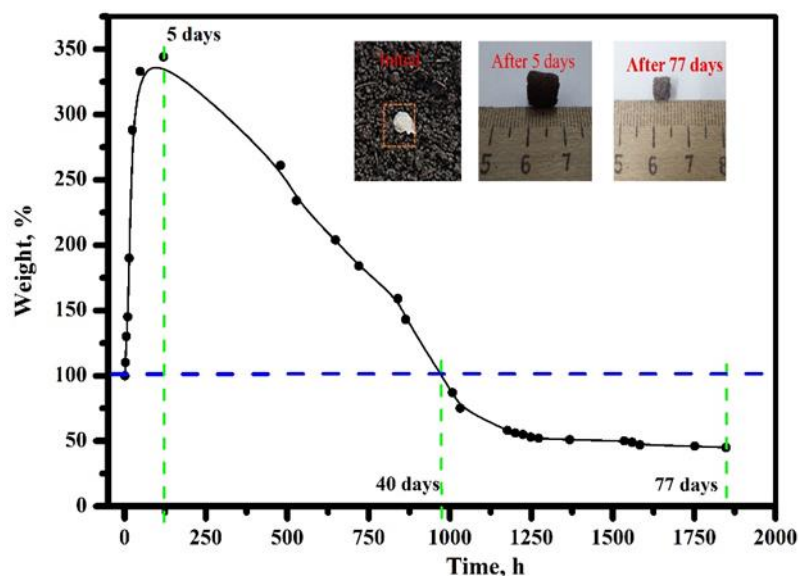
33-суретте МССНГ₁₀-дің топырақ қабатындағы биоыдырау нәтижесі көрсетілген. МССНГ₁₀ гидрогельдің биологиялық ыдырау периодын үш этапқа бөліп қарастыруға болады. Бірінші этапта тұрақты массаға дейін кептірілген МССНГ₁₀ бастапқы 5 күнде топырақтағы ылғалды сорбциялап, массасы бастапқымен салыстырғанда 342% дейін артатындығы байқалады (12-сурет). Екінші этаптасуға қаныққан МССНГ₁₀ 5-40 күн аралығында

бойындағы суды топыраққа қайта жіберетіндігі анықталды. Орташа есеппен күніне 9,8% ылғалды топыраққа бере алатындығы белгілі болды. Ал40-77 күн аралығында МССНГ₁₀-дің биологиялық ыдырауы жүзеге асып, 37 күннің ішінде бастапқы массасының 66% жоғалтады (11-кесте). Орта есеппен күніне гидрогельдің 2%±0,1 массасы биоыдырауға ұшырайтындығы анықталды. МССhydrogel-дердің биоыдырауы топырақ микроорганизмдерінің және ультракүлгін сәулеленудің әсерінен целлюлоза молекулаларындағы сутектік байланыстардың бұзылуы нәтижесінде жүреді [335]. Бұл МССНГ₁₀ гидрогелінің биоыдырау кезеңі Қазақстандағы өсімдіктердің вегетациялық кезеңіне сәйкес келетінін, яғни 60-77 күн аралығын қамтитынын білдіреді [336]. Гидрогельдің қалған 34%-ға тең массалық бөлігі топырақ түйіршіктерімен араласып кетуіне байланысты өлшеуге мүмкіндік болмады. [337-339] зерттеулерде целлюлоза негізіндегі гидрогельдердің биологиялық ыдырауы топырақтағы микроорганизмдердің әсерінен болатындығы айтылған. Сонымен қатар, гидрогельдер массаларының шамамен 60%-дан артық мөлшерін жоғалта отырып, биологиялық ыдырауға ұшырау периодтары осы зерттеудегі алынған уақытқа сәйкес келетіндігі белгілі болды.

Кесте 11 – Топырақтағы МССНГ₁₀ гидрогелінің суды ұстауы және биоыдырауы

МССНГ ₁₀	WA	WD	BD
α, %	342	342	66
Күн	0-5	5-40	40-77

WA–суды сіңіруі, WD–суды шығаруы, BD - биоыдырауы



Сурет 33 – МССНГ₁₀ гидрогелінің биоыдырауы

12-кестеде гидрогельдің биоыдырауға дейінгі (бастапқы) және биоыдыраудан кейінгі топырақ үлгілерінің химиялық құрамы көрсетілген. Топырақ үлгілерінің құрамы МемСТ-ке сәйкес анықталды. Нәтижесінде топырақ үлгілерінің құрамында аса қатты айырмашылық байқалған жоқ,

яғни, MCCNG₁₀ гидрогелінің құрамы топыраққа кері әсерін тигізбейтіні белгілі болды.

Кесте 12 – Биоыдырауға дейінгі және биоыдыраудан кейінгі топырақ үлгілерінің химиялық құрамы

Сынақ әдістерінің НҚ		Топырақ құрамы						
		pH	Гумус, %	Калий, мг/кг	Жылжымалы фосфор, мг/кг	Ылғалдылық, %	Жылжымалы күкірт, мг/кг	Азот нитраты, мг/кг
		МемСТ 26423-85	МемСТ 26213-91	МемСТ 26205-91	МемСТ 26205-91	МемСТ 28268-89	МемСТ 26490-85	МемСТ 26951-86
р /с	Топырақ үлгісі							
1	Нысан 1 (биоыдырауға дейін)	7,5	3,8	380,0	31,0	18,2	4,2	8,0
2	Нысан 2 (биоыдыраудан кейін)	7,6	3,3	240,0	28,0	18,4	3,8	6,0

5.8 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге сәйкес, 5.8 бөлім бойынша келесідей қорытынды жасалды:

1. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған MCC және акриламид (AAm) мономерінің 1:1 қатынасында, массасы 10, 15 және 20 мг болатын тігуші агенттің көмегімен синтезделген гидрогель ішінен суда ісіну дәрежесі - 1176% және механикалық беріктілігі 27 МПа болатын MBA мәні 10 мг-ға тең MCCNG₁₀ гидрогелі тиімді болып табылды;

2. MCCNG₁₀ 5 күн ішінде топырақ бойындағы суға қанығып, 35 күнде сорбцияланған суды қайтадан топыраққа жібере отырып, коллапсқа ұшырайтындығы және 77 күнде гель өз көлемінің 66% жоғалта отырып, биологиялық ыдырауға ұшырайтындығы зерттелді;

3. Гидрогельдің биоыдырауға дейінгі (бастапқы) және биоыдыраудан кейінгі топырақ үлгілерінің химиялық құрамында айтарлықтай өзгеріс байқалмайтындығы белгілі болып, MCCNG₁₀ гидрогелінің құрамы топыраққа кері әсерін тигізбейтіні анықталды;

4. MCCNG₁₀ гидрогелінің химиялық құрлылымы ИҚ-спектроскопия, кристалдық құрылысы рентгендік дифрактометрия, беттік морфологиясы СЭМ микроскопта, термиялық тұрақтылығы ТГА қондырғысында, ылғалды ұстау мүмкіншілігі мен биоыдауы модельді топырақ қабатында зерттелді.

5.9 CNF-ның физико-химиялық қасиеттері

5.9.1 CNF алудағы шикізат:FA г/мл тиімді гидролиздеу қатынасын, орташа бөлшек өлшемдерін және дисперстілігін анықтау

34-суретте МСС:ФА 1/20 г/мл қатынасында құмырсқа қышқылдық гидролиздеу арқылы алынған целлюлоза наноталшығы (CNF) көрсетілген.



Сурет 34– МСС:ФА 1/20 г/мл қатынасында алынған CNF үлгісі

Әртүрлі реакциялық жағдайға құмырсқа қышқылдық гидролиздеу үдерісінің әсері 13-кестеде келтірілген. ФА-ның көлемдік үлесі өзгертіліп, МСС массасының тұрақты күйде сақталуы, целлюлоза наноталшығының әртүрлі шығымына алып келді. CNF-тің жоғары шығымы МСС:ФА-ның ең төменгі қатынасында, яғни, 1/20 болғанда $71,09 \pm 2\%$ құрады. Осы қатынаста алынған CNF-тің ұзындығы орташа есеппен 4530 ± 50 нм, ені – 38 ± 2 нм болатыны анықталып, ζ -потенциалы тұрақты күйде -15,8 мВ-ке тең болатындығы белгілі болды. ФА-ның жоғары мөлшерінде: 1/30 және 1/40 қатынастарында CNF шығымы сәйкесінше $49,18 \pm 2\%$ және $60,91 \pm 2\%$ -ға дейін төмендеді. Бұл жағдайда алынған бөлшектердің ұзындығы сәйкесінше 4017 ± 50 нм және 4017 нм, ал ені – 405 ± 15 нм және 548 ± 15 нм тең болды. ζ -потенциалының мәні -14,7 мВ және -11,8 мВ құрады. Яғни, реакциялық жағдайға байланысты CNF шығымы, бөлшек өлшемдері және ζ -потенциалының мәндері де әртүрлі мәнге ие болды. МСС:ФА-ның ең төменгі қатынасында CNF ең жоғары шығымға ие болып, бұл өз кезегінде құмырсқа қышқылының жоғары тазалықтағы және шығымы жоғары целлюлоза наноталшықтарын алуда тиімді гидролиздеуші агент бола алатынын көрсетеді. [340] зерттеу жұмысында да nanoцеллюлоза алуда әртүрлі гидролиздеу әдістерін қолдана отырып, нәтижесінде құмырсқа қышқылымен гидролиздеу барысында жоғары дәрежеде кристалданған, ұзынша таяқша тәрізді CNF алынған. Сондай-ақ, [341] зерттеуде лигноцеллюлозды материалды алдын ала өңдеуде қолданылған құмырсқа қышқылы/холин хлориді (F-DES) эвтектикалық ерітінділерінің CNC және CNF тиімді бөлініп алынуына әсерін қарастырып, алдын ала өңдеу мен фибрилдеуді біріктіру нәтижесінде CNC мен CNF жалпы шығымы шамамен 95%-ға жеткен.

Кесте 13 – Құмырсқа қышқылдық гидролиз әдісінің SFH-тен алынған CNF шығымы мен қасиеттеріне әсері

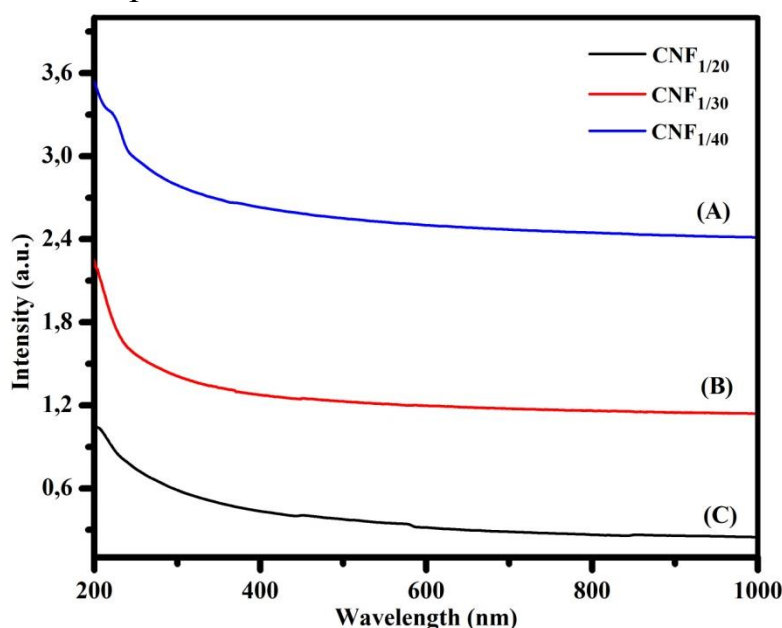
Үлгілер	Реакция уақыты, сағ	Шығымы, %	Кристалдық индекс (CI), (%)	Zeta-потенциал, мВ	Бөлшек өлшемдері, нм	
					Ұзындығы	Ені
CNF _{1/20}	6	71.09 ± 2	74.9 ± 4	-15.8	4530 ± 50	38 ± 2
CNF _{1/30}	6	49.18 ± 2	70 ± 4	-14.7	4017 ± 50	405 ± 15
CNF _{1/40}	6	60.91 ± 2	71.5 ± 4	-11.8	5205 ± 50	548 ± 15

5.9.2 УК-спектроскопиялық талдау

Синтезделген CNF ерітінділерінің мөлдірлігі 300–900 нм толқын ұзындығы аралығында көрінетін ультракүлгін спектроскопия (UV–visible) әдісі арқылы салыстырылды (35-сурет). Құмырсқа қышқылының ең аз мөлшерінде алынған CNF ерітіндісі ең жоғары мөлдірлікке ие болды, ал одан кейінгі орындарды FA-ның 1/30 және 1/40 қатынасымен дайындалған үлгілер иеленді. Ультракүлгін спектріндегі мөлдірлік CNF құрылымы мен өлшемдеріне тікелей байланысты. CNF_{1/20} үлгісінің жоғары мөлдірлігі оның біркелкі наноөлшемді талшықтарынан туындайды.

Үш үлгінің спектрлерінде 260–280 нм толқын ұзындығы аралығында ароматты сақинаның π - π (C=O) байланысына тән электрондық ауысулардың жұтылу жолақтары байқалмады (35-сурет). Бұл құбылыс лигнин мен гемицеллюлозаның толықтай жойылуымен түсіндіріледі [342] және бұл жағдай 36-суретте берілген ИҚ спектрлері арқылы айқын дәлелденеді.

[343] зерттеуде 200–400 нм аралығындағы ультракүлгін (UV) аймақта CNF үлгілері UV-сәулеленуді толық дерлік бөгепп, ультракүлгін сәулелердің өтімділігі өте төмен болғанын анықтаған. Зерттеу нәтижелері осы зерттеу жұмысының нәтижелеріне толық сәйкес келеді.



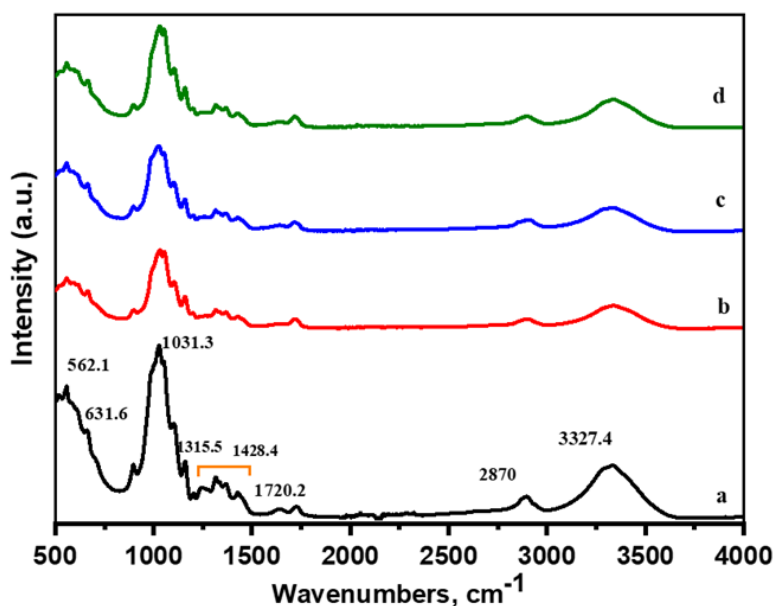
Сурет 35 – УК спектрлері: (A) CNF_{1/20}; (B) CNF_{1/30}; and, (C) CNF_{1/40}

5.9.3 ИҚ-спектроскопиялық талдау

36-суретте құмырсқа қышқылының әртүрлі қатынастарында алынған CNF және MCC үлгілерінің салыстырмалы ИҚ спектрлері көрсетілген. 3332 см⁻¹ аймағындағы кең жолақ CNF құрамындағы ОН топтарына сәйкес келеді, ал 2898 см⁻¹ шамасындағы әлсіздеу жолақ целлюлозадағы СН байланыстарының созылу тербелістерін сипаттайды [341].

1720 см⁻¹ аймағындағы әлсіз жолақ целлюлозадағы С–О созылу тербелістеріне сәйкес келеді. 1315,5 см⁻¹, 1333,4 см⁻¹ және 1368,3 см⁻¹ аймақтарындағы шағын жолақтар С–Н топтарының тербелістерін сипаттайды, ал 1428,4 см⁻¹ шамасындағы сәл интенсивті жолақ С–

H_2 топтарына тән $[100]$. 1028 см^{-1} аймағында байқалатын қарқынды жұтылу жолағы $C-O-C$ байланыстарының созылу тербелістеріне сәйкес келеді. Сонымен қатар, 1360 , 662 және 562 см^{-1} мәндеріндегі әлсіз жолақтар CNF құрылымындағы CN тербелістерінің (rocking vibrations) көрінісі болып табылады [344]. FA-ның әртүрлі массалық қатынастары кезінде шың қарқындылықтарындағы айырмашылықтарға қарамастан, ИҚ спектрлерінде құрылымдық өзгерістер немесе функционалдық топтарда айтарлықтай айырмашылықтар байқалмады. Бұл әртүрлі реакциялық жағдайларда алынған CNF құрылымдарының тұрақтылығын растайды. Демек, осы зерттеу аясында қолданылған шектерде FA-ның массалық қатынасы CNF құрылымдық тұрақтылығына аса әсер етпейді.



Сурет 36 – ИҚ спектрлері: а) MCC; б) $CNF_{1/20}$; в) $CNF_{1/30}$; г) $CNF_{1/40}$.

5.9.4 X-гау дифрактометрлік талдау

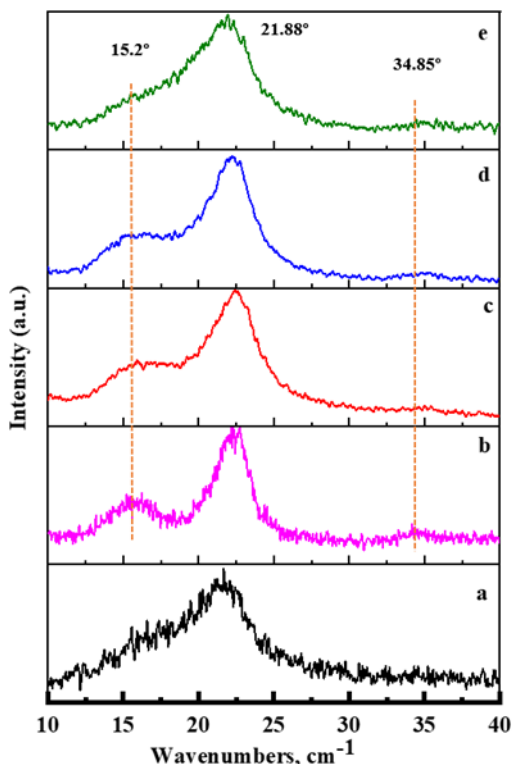
37-суретте SFH, MCC және $CNF_{1/20}$, $CNF_{1/30}$, $CNF_{1/40}$ үлгілерінің салыстырмалы дифрактограммалары көрсетілген.

37а-суреттегі бастапқы SFH үлгісінің рентгендік дифрактограммасында $2\theta=21,71^\circ$ мәнінде дифракциялық пик байқалады. Бұл аморфты көміртекке тән сипаттамалық сигнал болып табылады [345]. Бастапқы шикізат құрамында кристалдық целлюлозаның дифракциялық пиктерінің байқалмауы талшықтар бетінің лигнин, гемицеллюлоза, пектин сияқты балауыз тәрізді заттармен жабылғандығымен түсіндіріледі. Бұл құрылымдар 38а,б-суреттерде берілген СЭМ кескіндерінен анық көрінеді.

MCC-дің кристалдық құрылымы екі тізбекті моноклинді болып табылады (37б-сурет). MCC дифрактограммасында микрокристалды целлюлозаның сипаттамалық пиктері $2\theta=15,2^\circ$ (1-10), $21,88^\circ$ (200) және $34,85^\circ$ (004) мәндерінде байқалады, бұл пиктер целлюлоза Іβ фазасына тән рентгендік көріністерге сәйкес келеді [7]. Сонымен қатар, алынған CNF үлгілерінің дифрактограммалары да MCC-дің кристалдық құрылымына сай келеді.

Алынған нәтижелер FTIR және UV-спектроскопиялық талдаулармен өзара үйлесімді. Құмырсқа қышқылының массалық үлесі CNF-тің кристалдық құрылымына аса әсер етпегені байқалды. FA негізінде жүргізілген гидролиз целлюлозаның аморфты аймақтарын тиімді ерітіп, нәтижесінде кристалдылығы артқан целлюлоза наноталшықтардың түзілуіне ықпал етеді [345]. SFH негізінде алынған MCC-дің кристалдық индексі $68 \pm 4\%$ құрады. Ал, осы MCC негізінде алынған CNF үлгілерінің кристалдық индекстері келесідей: $\text{CNF}_{1/20}$ – $74,9 \pm 4\%$, $\text{CNF}_{1/30}$ – $70 \pm 4\%$ және $\text{CNF}_{1/40}$ – $71,5 \pm 4\%$ (13-кесте).

[346] зерттеуде CNF-тің XRD талдауы нәтижесінде үш негізгі бұрышта дифракциялық пиктер байқалған: $15,5^\circ$ (110), 23° (200), 34° (004). Аталмыш пиктер осы зерттеуде $15,2^\circ$, $21,88^\circ$ және $34,85^\circ$ градуста тіркелді. Осылайша, басқа да шикізат көздерінен алынған CNF-тің XRD талдауы осы зерттеу нәтижелерімен сәйкес келеді. [347] зерттеу жұмысында да CNF талшықтарының XRD талдауы $2\theta = 14,7^\circ$, $16,3^\circ$, $22,6^\circ$ және $34,7^\circ$ тең болып, жоғары кристалдылық дәрежесіне ие болған. Тағы бір зерттеуде [348], мақта талшықтарынан алынған наноцеллюлозаға талдау жүргізіп, оның жоғары кристалдылыққа ие екенін және $2\theta = 14^\circ$, 16° , 22° және 34° аймақтарында тіркелген пиктер осы зерттеу нәтижесімен сәйкес екендігін көрсетті.



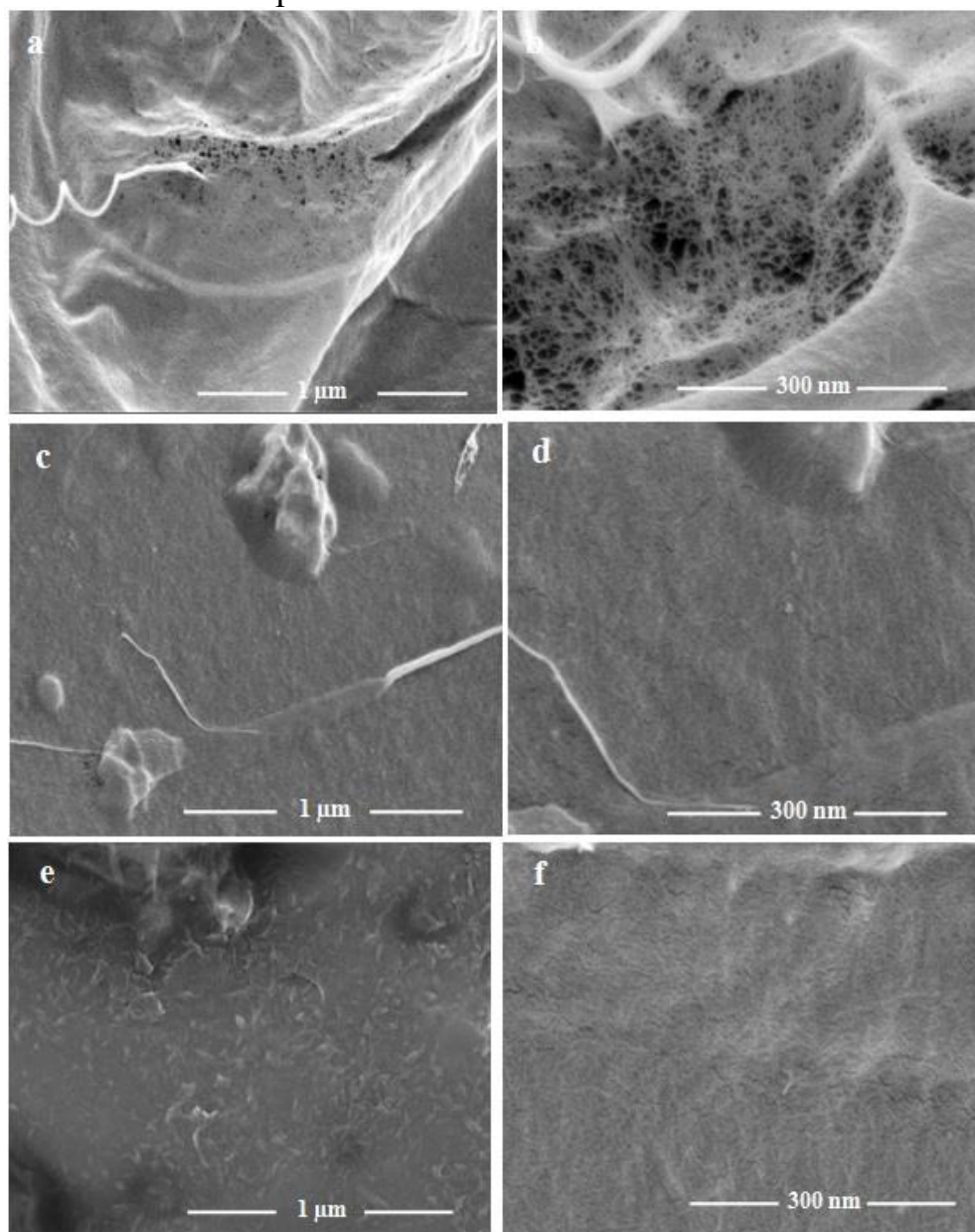
Сурет 37 – XRD дифрактограммалары: а) SFH; б) MCC; в) $\text{CNF}_{1/20}$; г) $\text{CNF}_{1/30}$; д) $\text{CNF}_{1/40}$

5.9.5 СЭМ талдау

38-суретте FA мен MCC қатынастарының әртүрлі мандерінде алынған CNF үлгілерінің беткі морфологиясы салыстырмалы түрде көрсетілген.

7a,b-суреттерде CNF_{1/20} үлгісінің беткі морфологиясы таспа тәрізді талшықтар түрінде көрініп, олардың диаметрі шамамен 35–40 нм екені анық байқалады. Ал, 7c,d-суреттерде FA-ның жоғары қатынастарында алынған CNF_{1/30} және CNF_{1/40} үлгілерінің беткі морфологиясы берілген, бұл үлгілерде талшықтар немесе бір-бірімен байланысқан фибрилдік құрылымдар анық байқалмайды. Алынған СЭМ нәтижелері 13-кестеде көрсетілген бөлшектердің орташа өлшемдерімен толық сәйкес келеді.

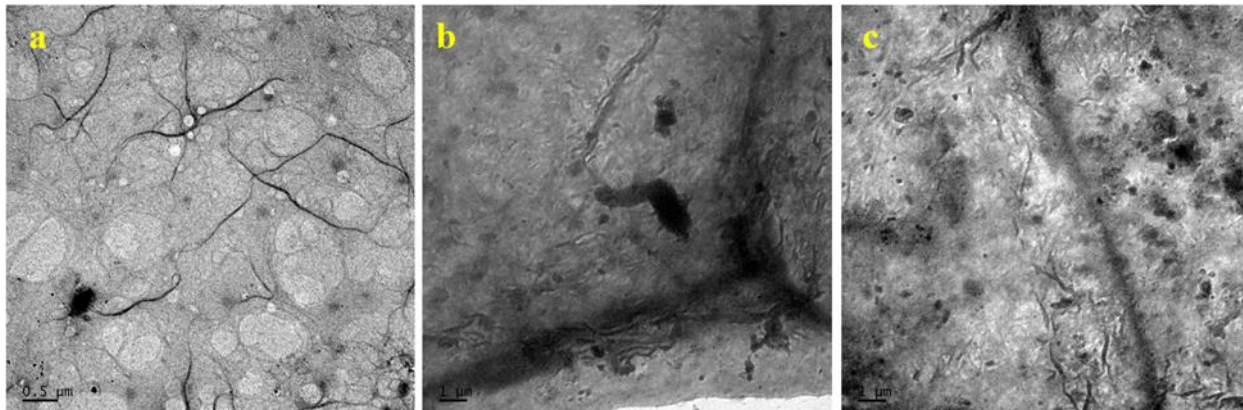
[346] зерттеуде бидай сабанының қалдықтарынан алынған наноцеллюлоза үлгілері осы зерттеудегі таспа тәрізді құрылымға қарағанда, шар тәрізді морфологияға ие болғаны айтылған. Сонымен қатар, [349] зерттеуде мақта талшықтарынан алынған CNF үлгілерінің таяқша тәрізді морфологияға ие екені зерттелген.



Сурет 38– үлгілерінің СЭМ фотосуреттері:
a,b) CNF_{1/20}; c,d) CNF_{1/30}; e,f) CNF_{1/40}

5.9.6 ТЭМ талдау

ФА-ның әртүрлі көлемдік қатынасында алынған CNF үлгілерінің TEM талдау нәтижелері 39-суретте көрсетілген. 39a-суретте CNF_{1/20} үлгісіндегі целлюлоза наноталшығы жеке-жеке анық көрінеді. CNF талшықтарының орташа диаметрі 38 ± 2 нм құрап, ұзындықтары бірнеше микронға дейін жеткен. Ал 39b және 39c-суреттерде CNF_{1/30} және CNF_{1/40} үлгілеріндегі талшықтардың орташа өлшемдері CNF_{1/20} үлгісіне қарағанда ірі екені байқалады. Бұл нәтижелер 13-кестеде келтірілген деректермен толық сәйкес келеді.



Сурет 39 – CNF үлгілерінің TEM фотосуреттері:

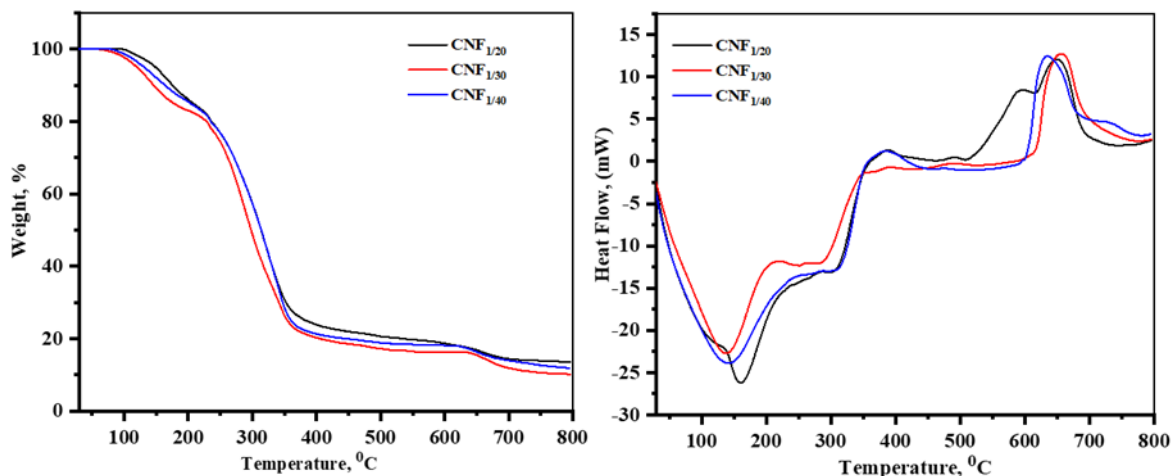
a) CNF_{1/20}; b) CNF_{1/30}; c) CNF_{1/40}.

5.9.7 ТГА талдау

Термогравиметриялық талдау CNF үлгілерінің термиялық тұрақтылығын зерттеу үшін қолданылды. 40-суретте ФА-ның әртүрлі көлемдік қатынасында алынған CNF үлгілерінің термогравиметриялық қисықтары көрсетілген. Талдау әрбір үлгінің 800°C-қа дейін үздіксіз қыздыру кезінде массаның жоғалуын зерттеу негізінде жүргізілді. Үлгілердің бастапқы массаның жоғалуы 103 және 108°C шамасында байқалды, бұл өңдеу жағдайларына қарамастан, талшықтардағы конденсацияланған су молекулаларының булануымен түсіндіріледі. Температураның артуымен массаның күрт төмендеуі байқалды. Барлық CNF үлгілері үшін ыдыраудың екі кезеңі орын алды. Бірінші кезеңде термиялық ыдырау процесі 223-580°C температура аралығында өтті, бұл аралықта барлық үлгілер өздерінің бастапқы массасының шамамен 80%-ын жоғалтты. Целлюлозаның бұл ыдырауы целлюлозадағы гликозидтік байланыстардың ыдырауына байланысты болды [7,100].

Екінші кезең 615-700°C температура аралығында өтті және бұл CNF құрамындағы күйген қалдықтардың оксидтенуі мен кейіннен ыдырауына байланысты болды. 700°C жеткеннен кейін байқалған шағын ыдырау да осы күйген қалдықтардың болуына байланысты. Термогравиметриялық талдаудан CNF үлгілерінің ФА мөлшеріне қарамастан өте тұрақты екендігі байқалды, алайда 300°C жоғары температурда CNF_{1/20} ең тұрақты үлгі болып табылды. Үлгілер арасындағы термиялық тұрақтылықта айырмашылық өте аз, себебі олардың барлығы максималды термиялық ыдыраудың басталу температурасында бірдей нәтижелер көрсетеді. CNF-тердің термиялық

тұрақтылығын және термиялық қасиеттерін анықтау қолдану тұрғысынан маңызды, себебі көпшілік термопластикалық материалдардың өңдеу температурасы 150-250°C аралығында болады. Сондықтан, табиғи талшықтардың 300°C жоғары температурадағы тұрақтылығы олардың биокөмпозит ретінде потенциалды қолдану мүмкіншілігін көрсетеді.



Сурет 40 – CNF үлгілерінің ТГА қисықтары:
а) CNF_{1/20}; б) CNF_{1/30}; в) CNF_{1/40}.

5.10 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге сәйкес, 5.10 бөлім бойынша келесідей қорытынды жасалды:

1. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-дан құмырсқа қышқылдық (FA) гидролиздеу әдісі арқылы целлюлоза наноталшығы синтезделіп, МСС:FA үшін тиімді гидромодуль сәйкесінше 1:20 г/мл болатындығы анықталды;

2. Тиімді гидромодульдегі CNF-тің шығымы жоғары – 71,09%, Zeta-потенциалының мәні -15,8 мВ-ке тең болатындығы белгілі болды;

3. МСС:FA 1:20, 1:30, 1:20 г/мл қатынасында алынған CNF үлгілерінің химиялық құрлылымы ИҚ-спектроскопия, тазалығы УК-спектроскопия, кристалдық құрылысы рентгендік дифрактометрия, беттік морфологиясы СЭМ және ТЕМ микроскоптарында, термиялық тұрақтылығы ТГА қондырғысында зерттелді.

5.11 CNC-ның физико-химиялық қасиеттері

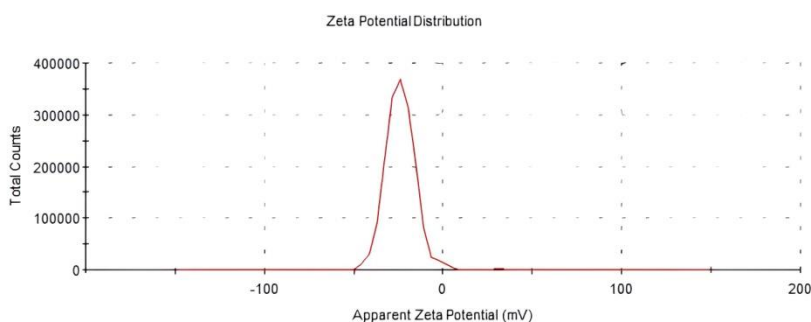
5.11.1 CNC орташа бөлшек өлшемдерін және дисперстілігін анықтау

«Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-дан CNC алу [7] зерттеуге сәйкес жүргізілді. CNC-ның шығымы және бөлшек өлшемдері 14-кестеде көрсетілген. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, МСС:H₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында CNC ұзындығы бойынша 424±150 нм, диаметрі 129,2±30 нм тең болып, алдыңғы зерттеу нәтижелерімен сәйкес келетінін көруге болады. CNC-ның Zeta потенциалының мәні -23,6 мВ тең болды (41-сурет). Бұл ауыр металл иондарын сорбциялауға қабілетті сорбент синтездеуге жақсы мүмкіндік

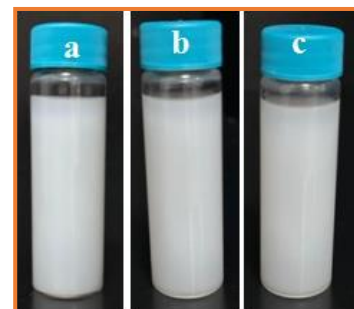
береді. Сонымен қатар, 42-суретте CNC-ның ақ түсті біртекті ерітіндісі 10, 20, 30 күннен кейін де тұнбаға түспей, өзгеріссіз қалатынын байқауға болады. Бұдан CNC бөлшектерінің дисперстілігі өте жоғары екендігін көреміз.

Кесте 14 – Күкірт қышқылымен өңделген CNC-ның шығымы және бөлшек өлшемдері

Үлгі	Шығымы, %	Кристалдық индекс (CI), (%)	Zeta-потенциал, мВ	Бөлшек өлшемдері, нм	
				Ұзындығы	d
CNC _{SFH}	35,6±0,5	65,0±4	-23,6	424,0±150	129,2±30



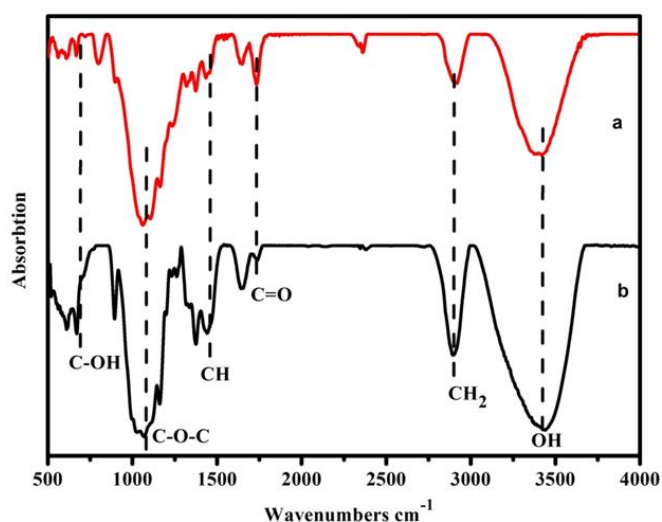
Сурет 41 –MCC:H₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған CNC-ның орташа бөлшек өлшемі



Сурет 42 – CNC суспензиясы: а) 10 күннен кейін; б – 20 күннен кейін; с) 30 күннен кейін

5.11.2 ИҚ-спектроскопиялық талдау

43-суретте күкіт қышқылдық гидролиздеудің 1:10 г/мл гидромодулінде алынған CNC-ның MCC-мен салыстырмалы ИҚ-спектрлері көрсетілген. ИҚ-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері бойынша барлық үлгілердің спектрлерінде келесі жұтылу жолақтары тіркелді: 655,9 см⁻¹ – С–ОН топтарының жазықтықтан тыс тербелісі [296,297]; 891 см⁻¹ және 1153,6 см⁻¹ – β-(1→4)-гликозидті С–О–С байланысына тән тербелістер (аморфты құрылым бөлігі) [298,299]; 1014,7 см⁻¹ және 1153,6 см⁻¹ аймағындағы жоғары интенсивті жолақтар – ароматты сақинадағы С–О және С–С байланыстарының тербелістерін көрсетеді; 1053,3 см⁻¹ – пираноза сақинасындағы С–О–С байланысының созылмалы тербелісі; 1253,9 см⁻¹, 1307,9 см⁻¹ және 1365,8 см⁻¹ – С–Н және СН₂ топтарының тербелістерімен сәйкестендірілді [298,300]; 1412,1 см⁻¹ – метилен топтарына тән тербелістер [298]; 1635,9 см⁻¹– целлюлозаның ауадан сорбциялаған су молекуласындағы сутектік байланыс арқылы О–Н тербелісімен байланысты [300]; 2889,8 см⁻¹ және 3337,8 см⁻¹ – сәйкесінше, С–Н және О–Н топтарының созылмалы тербелісіне тән жұтылу жолақтары тіркелді [298,301,302]. MCC спектрінде 1516,2 см⁻¹ толқын саны лигниннің ароматты сақинасындағы С=С байланыс тербелісіне [303], ал 1724,6 см⁻¹ – гемицеллюлоза құрамындағы ацетильдік және күрделі эфирлік топтардың (С=О) созылмалы тербелісіне сәйкес келеді [7,287].

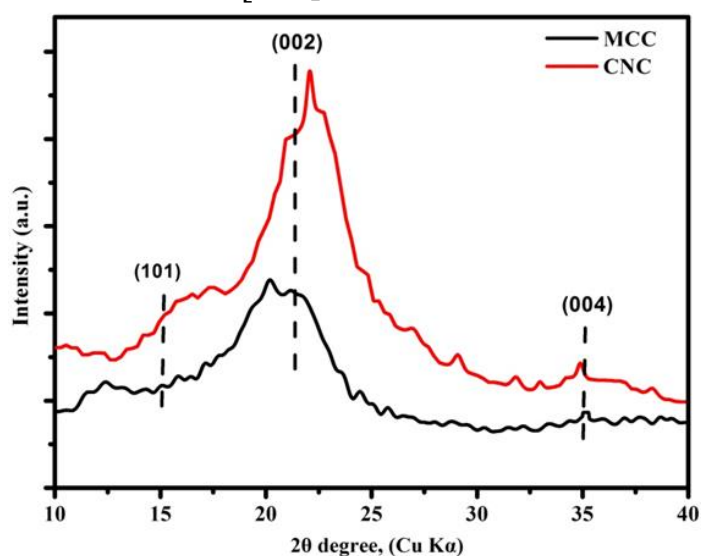


Сурет 43 – ИҚ спектрлері: а) МСС; б) МСС:Н₂SO₄ 1:10 г/мл гидролиздеу қатынасында алынған CNC

5.11.3 X-ray дифрактометрлік талдау

44-суретте микрокристалдыцеллюлоза (МСС) және целлюлоза нанокристалының (CNC) рентгендік дифрактограммаларының салыстырмалы қисықтары келтірілген. CNC үлгісінің дифрактограммасында үш негізгі дифракциялық пик тіркелді: $2\theta=15,6^\circ$ (101), $22,0^\circ$ (002) және $34,5^\circ$ (004). Бұл көрсеткіштер целлюлозаның екі тізбекті моноклиндік I β кристалдық формасына тән дифракциялық сигналдар болып табылады [287].

Күкірт қышқылымен жүргізілген гидролиз нәтижесінде целлюлозаға тән емес компоненттер – қалдық лигнин, гемицеллюлоза, сондай-ақ целлюлозаның аморфты бөлігі тиімді түрде жойылып, α -целлюлозаның үлесі артқаны байқалды. Бұл CNC құрылымының кристалдық дәрежесінің жоғарылағанын және гидролиздің селективті жүріп, құрылымдық тазалануды қамтамасыз еткенін дәлелдейді [305].



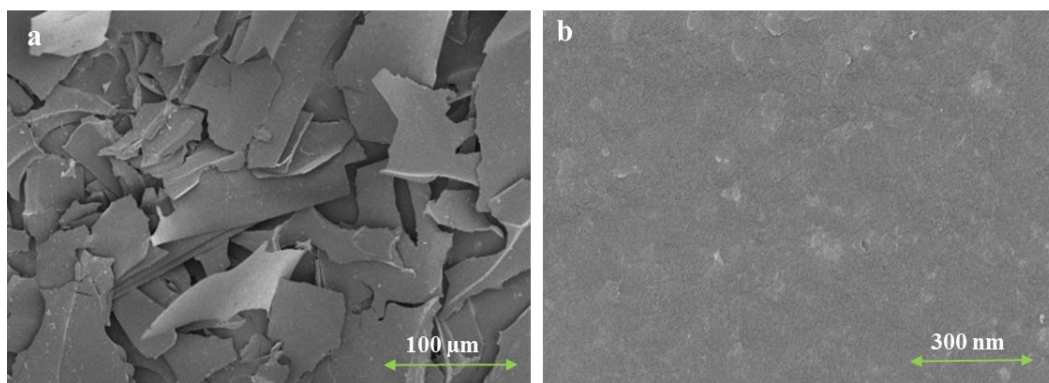
Сурет 44 – МСС және CNC-ның салыстырмалы рентгендік дифрактограммасы

5.11.4 СЭМ талдау

45-суретте берілген СЭМ микрофотографиясына сәйкес, күкірт қышқылдық гидролиз нәтижесінде алынған CNC-ның беттік морфологиясы агломерацияланған фибриллдердің түзілуімен сипатталатыны анықталды. Гидролиз процесі микрокристалды талшықтардың өлшемін едәуір төмендеткенін көрсетеді (45b-сурет). Бұл құрылымдық өзгеріс талшықтардың нано өлшемдегі фрагменттерге дейін ыдырауымен байланысты.

Сонымен қатар, алынған нанофибрилдердің агломерациясы молекулааралық сутектік байланыстардың түзілуі нәтижесінде орын алуы ықтимал. Бұған ұқсас нәтижелер [346,349] зерттеулерде де байқалады. Онда әртүрлі лигноцеллюлозалық шикізаттан қышқылдық гидролиз арқылы алынған CNC бөлшектерінің агломерациялануға бейім екендігі және олардың орташа диаметрі шамамен 50-150 нм аралығында болатындығы көрсетілген.

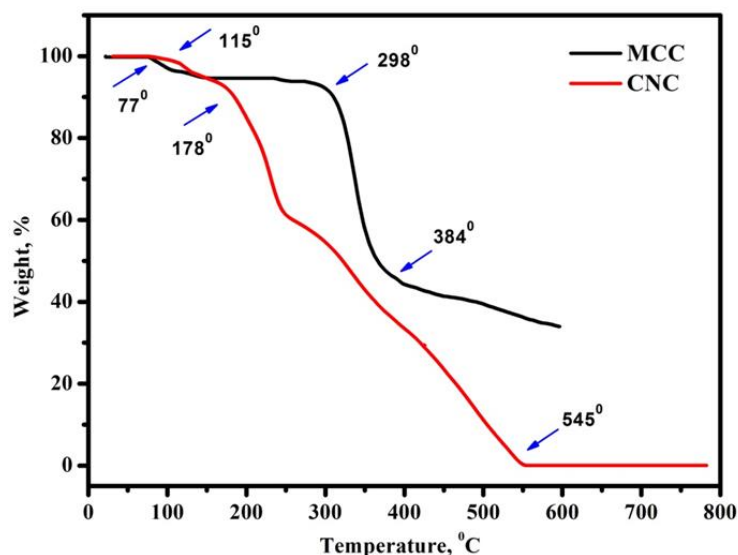
Алынған нәтижелер SFH негізінде алынған CNC үлгілерінің морфологиялық сипаттамалары сапалық тұрғыдан бәсекеге қабілетті екенін көрсетеді.



Сурет 45 – CNC-ның беттік морфологиясының микрофотографиясы

5.11.5 ТГА талдау

46-суретте МСС, және CNC-ның термиялық тұрақтылықтарын сипаттайтын салыстырмалы термограммалары көрсетілген. Барлық үлгілер массаларының азаюын үш кезеңге бөліп қарастыруға болды. Бірінші кезеңдеаудан сорбцияланған су молекулаларының булануынан массаның азаюы CNC үшін 77–178°C температура аралығында байқалса, бұл МСС-да 115-298°C байқалып, үлгілер шамамен 12% массасын жоғалтты. Үлгілер массаларының көп мөлшерде жоғалуы екінші кезеңде орын алып, МСС үшін 298-384°C температура аралығында, CNC үшін 178-545°C аралығында жүзеге асты. МСС мен CNC сәйкесінше 60%, 98% бөліктерін жоғалтты. Осы температура аралығында үлгілер күшті деполимеризацияланып, ұшқыш CO, CO₂ және CH₄ түзілуі жүзеге асады [299]. CNC-ның термиялық тұрақтылықтары МСС салыстырғанда бір температуралық режимге төмендеу болды. Бұл ЦНК-ның бетіндегі сульфотоптардың тез ыдырауымен байланысты [299,309]. Ал үшінші кезеңде левоглюкозан, кокс және сутегі, этилен, этан мен смола сияқты аралық ұшқыш өнімдердің термиялық ыдырауы жүзеге асады [299].



Сурет 46 –MCC және CNC-ның термиялық тұрақтылық қисығы

5.12 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге сәйкес, 5.12 бөлім бойынша келесідей қорытынды жасалды:

1. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған MCC-ны күкірт қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы алынған CNC-ның шығымы $35,6 \pm 0,5\%$, орташа бөлшек өлшемі: ұзындығы – 424 ± 150 нм, диаметрі – $129,2 \pm 30$ нм-ге тең болатындығы зерттелді. CNC-ның Zeta потенциалы теріс мәнге, яғни $-23,6$ мВ тең екендігі анықталды;

2. СЭМ нәтижелері CNC-ның біртекті таяқша тәрізді нанопибриллдардан тұратындығын көрсетті;

3. CNC үлгісі 178 - 545°C температура аралығында деградацияға ұшырап, массасының 98% -ын жоғалтты.

5.13 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің кинетикалық сипаттамасы

5.13.1 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің суда ісіну кинетикасы мен дәрежесі

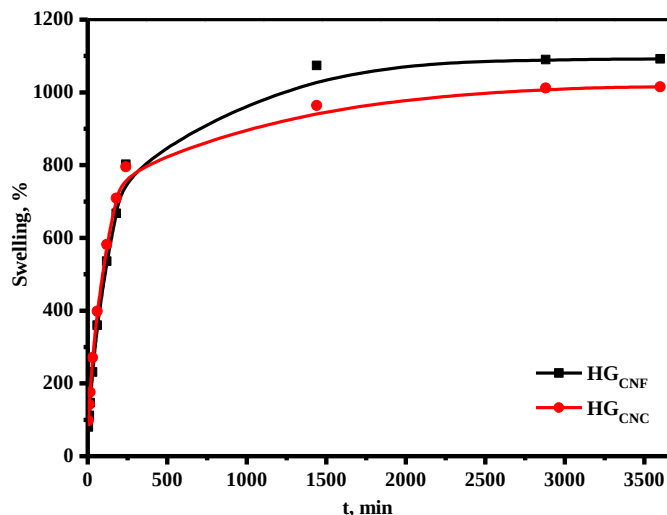
47-суретте тиімді мөлшерде (10 мг) қолданылған тігуші агент жағдайында наноталшықты (CNF) және нанокристалды (CNC) целлюлоза негізінде синтезделген гидрогельдердің суда ісіну қабілеті көрсетілген.

Суда ісіну процесі барысында гидрогель құрылымына су молекулалары оңай диффузияланып енеді, нәтижесінде олардың ісіну коэффициенті едәуір жоғары мәнге ие болатыны анықталды. Атап айтқанда, CNF негізіндегі гидрогельдің (HG_{CNF}) алғашқы екі сағаттағы ісіну дәрежесі 760% -ға жетсе, 48 сағат ішінде бұл көрсеткіш 1090% -ға дейін артты. Ал CNC негізіндегі гидрогельде (HG_{CNC}) сәйкесінше ісіну дәрежесі алғашқы екі сағатта 746% , ал екі тәулікте 1012% жетті.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, HG_{CNF} гидрогелінің сорбциялық сыйымдылығы HG_{CNC} -мен салыстырғанда жоғары болатындығы анықталды. Яғни, CNF негізіндегі гидрогель суды орта есеппен 78% -ға артық сорбциялайды. Бұл көрсеткіш гидрогельдердің ішкі құрылымдық

айырмашылықтарына, атап айтқанда наноталшықтар мен нанокристалдардың морфологиясына және суды байланыстыру қабілетіне байланысты [311,314].

Сонымен қатар, наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдердің ісіну дәрежесі MCChydrogel-мен салыстырғанда 86-164%-ға төмен болғанын көреміз. Бұл айырмашылық гидрогельдердің тор құрылымы тығыздығы мен ішкі пораларының ерекшеліктеріне байланысты болуы мүмкін.



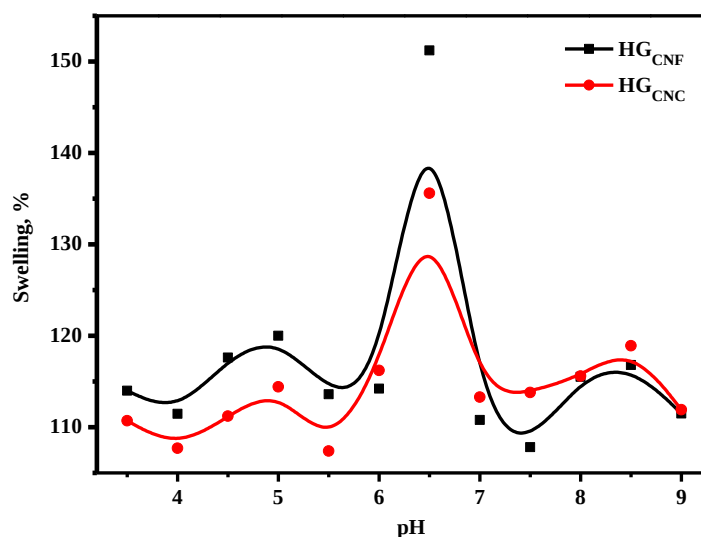
Сурет 47 – HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің суда ісіну кинетикасы

5.13.2 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасына рН ортаның әсері

HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің рН ортаға тәуелді ісіну кинетикасы 48-суретте көрсетілген. Зерттеу нәтижелері барлық үлгілерде рН мәні 3,5–4,5 аралығында болғанда гидрогельдердің ісіну дәрежесі едәуір төмендейтінін, сәйкесінше олардың сорбциялық қабілеті азаятындығын көрсетті. Бұл құбылыс гидрогельдің құрылымындағы карбоксил топтарының диссоциациялану деңгейінің төмен болуымен түсіндіріледі, нәтижесінде тор ішіндегі осмостық қысым да азаяды [320]. рН мәні 4,5-тен жоғарылай бастаған сәттен бастап гидрогельдердің ісіну дәрежесі біртіндеп арта түсті және бейтарап ортаға (рН≈6,5) жақындаған кезде ісінудің ең жоғары дәрежесіне жетті. Нақтырақ айтқанда, HG_{CNF} үлгісінің ісіну дәрежесі 150%-ды, ал HG_{CNC} үлгісінде 135%-ды құрады. Бұл көрсеткіштер HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогельдерінің бейтарап ортада суды жоғары тиімділікпен сорбциялай алатынын дәлелдейді.

Сонымен қатар, рН ортасы сілтілік мәндерге (рН > 7) жақындаған сайын сорбциялық қабілет төмендей бастайды. Бұл кезде гидрогельдің құрылымы коллапс процесіне ұшырап, тор жүйесінің тығыздалуы нәтижесінде суды сіңіру мүмкіндігі шектеледі. Зерттеу нәтижесінде рН=9 жағдайында гидрогельдердің ісіну дәрежесі минимум деңгейге дейін төмендеп, бастапқы мәндерге жақындайтыны анықталды.

Зерттеу нәтижесі HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогельдерінің рН ортаның өзгерісіне сезімтал және бейтарап рН аймағында тиімді сорбент ретінде қолданылуға қабілетті екенін дәлелдейді.



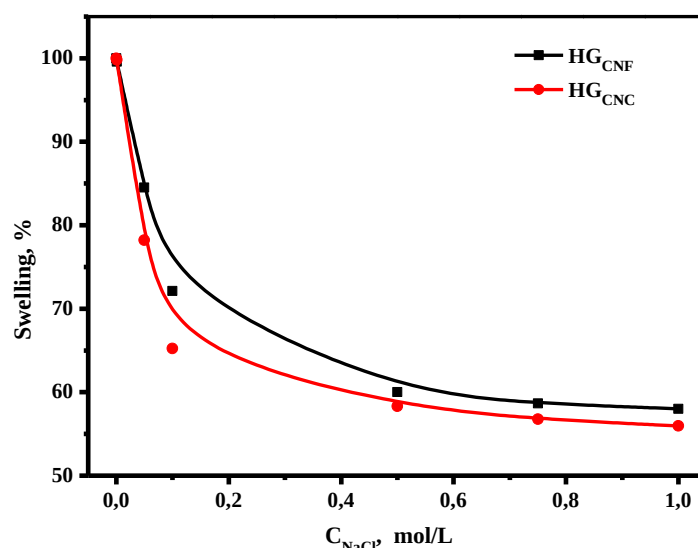
Сурет 48 – HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісінуіне ерітіндінің рН әсері

5.13.3 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасына иондық күштің әсері

49-суретте HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің әртүрлі концентрациядағы натрий хлориді (NaCl) ерітіндісінде ісіну кинетикасы көрсетілген. Зерттеу нәтижелері гидрогельдердің ісіну дәрежесі ерітіндідегі NaCl концентрациясының артуына қарай біртіндеп төмендейтінін көрсетті. Бұл электролиттік ортада орын алатын осмостық және иондық өзара әрекеттесулерге байланысты. Атап айтқанда, NaCl концентрациясы 0,001–0,2 mol/L аралығында болғанда гидрогель коллапсқа ұшырап, HG_{CNF} үлгісінің ісіну дәрежесі 57%-ға дейін, ал HG_{CNC} үлгісінде 55%-ға дейін төмендеді. Бұл гидрогель торларындағы су мөлшерінің азаюымен, дәлірек айтқанда, су белсенділігінің төмендеуімен түсіндіріледі. Мұндай жағдайда гель ішіндегі судың химиялық потенциалы сыртқы ерітіндіге қарағанда жоғары болғандықтан, судың гелден ерітіндіге қарай диффузиялануы орын алады.

NaCl концентрациясы 0,2–1,0 mol/L аралығында болғанда гидрогельдердің ісіну дәрежесінде айтарлықтай өзгеріс байқалмады. Бұл тепе-теңдік жағдайының орнауымен түсіндіріледі. Яғни, гидрогель құрылымы сыртқы электролиттік ортаға бейімделіп, иондық алмасу шегіне жеткендіктен, суды қосымша сорбциялау немесе шығару процесі тоқтайды.

Зерттеу нәтижелері гидрогельдердің электролиттік ортаға, нақтырақ айтқанда, ион концентрациясының өзгерісіне сезімталдығын көрсетеді. Бұл қасиет гидрогельдерді биомедицинада, ауыл шаруашылығында және қоршаған ортаны қорғау саласында мақсатты ортаға бейімделетін сорбенттер ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

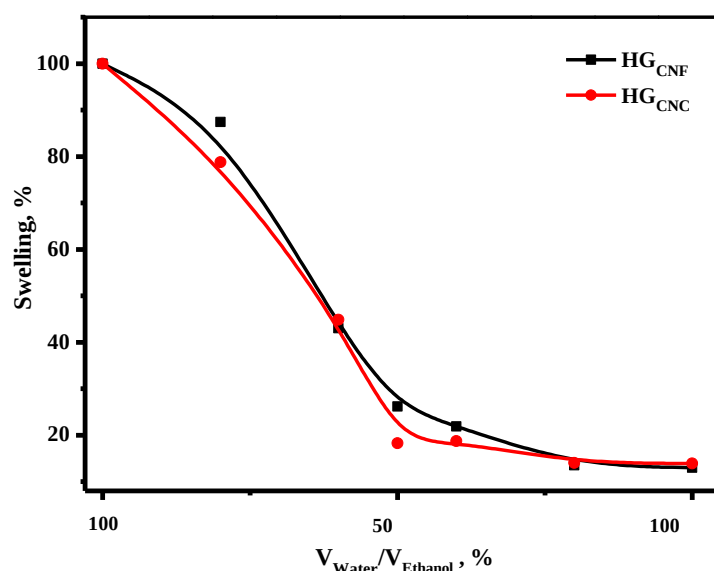


Сурет 49 – Бейорганикалық тұз концентрациясының HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну коэффициентіне әсері

5.13.4 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасына органикалық еріткіштің әсері

50-суретте су-этанол бинарлы ерітіндісінің құрамындағы этанол мөлшерінің HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогельдердің ісіну кинетикасына әсері көрсетілген. Зерттеу нәтижелері этанол үлесі артқан сайын гидрогельдің ісіну дәрежесінің төмендейтінін көрсетті. Дәлірек айтқанда, су-этанол қоспасында этанолдың үлесі 60%-ға жеткенге дейін гидрогель құрылымында айтарлықтай жиырылу процесі байқалды. Бұл жағдайда HG_{CNF} гидрогелінің ісіну дәрежесі 79%-ға, ал HG_{CNC} үлгісінде 81%-ға дейін төмендеді. Бұл этанолдың гидрогель торларындағы полярлық әрекеттесулерді әлсіретіп, тор құрылымын коллапсқа ұшырайтынын көрсетеді. Этанолдың концентрациясы 60%-дан 100%-ға дейін артқан жағдайда, гидрогельдердің ісіну дәрежесінде айтарлықтай өзгеріс байқалмады, бұл құрылымның тұрақты күйге өткенін көрсетеді.

[325,326] зерттеулерде осыған ұқсас нәтижелер алынып, полярлығы жоғары еріткіштердің гидрогельді құраушы мономер молекулаларындағы карбоксил ($-COOH$) және гидроксил ($-OH$) топтарымен өзара әрекеттесіп, тор құрылымындағы сутектік байланыстар жүйесіне әсер ететіні баяндалған. Нәтижесінде, судың орнына органикалық еріткіштердің енуі тор құрылымын бұзып, ісіну қабілетінің төмендеуіне алып келеді. Зерттеу нәтижелері гидрогельдердің полярлы органикалық еріткіштерге сезімталдығын дәлелдей отырып, олардың қоршаған орта жағдайына бейімделгіш материалдар ретінде қолдану мүмкіндігін кеңейтеді.



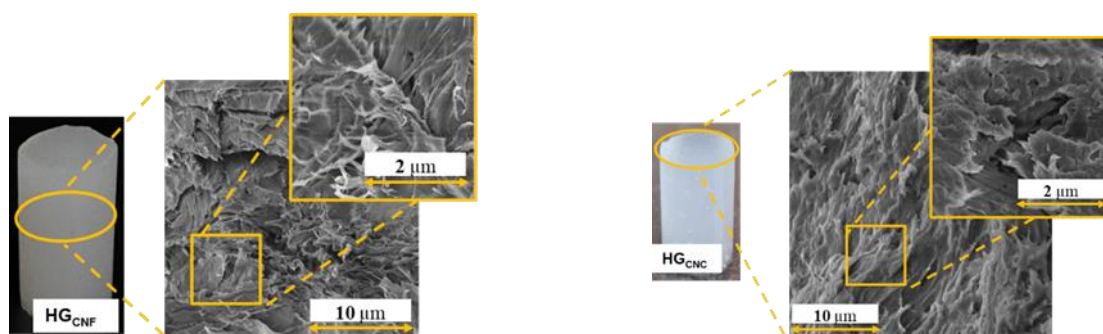
Сурет 50 – Этанолдағы HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ісіну кинетикасы

5.14 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің физико-химиялық қасиеттері

5.14.1 СЭМ талдау

51-суреттегі СЭМ талдауы нәтижесінде HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің морфологиясы біртекті, бірақ беткі қабаты тегіс емес мезопоралы морфологияға ие екені анықталды. Мезопоралардың түзілуі гидрогель құрылымындағы ашық және бос кеңістіктердің қалыптасуымен, сондай-ақ, мономер молекулаларында орын алатын гидроксил және карбоксилат аниондарының иондық табиғатынан туындайтын электростатикалық тебіліс күштерімен (electrostatic repulsions) тікелей байланысты. Бұл тебіліс күштері полимер торының кеңеюіне ықпал етіп, гидрогельдің ішкі құрылымында су молекулаларына арналған бос кеңістіктің артуына әкеледі. Осының нәтижесінде, су молекулалары гидрогельге еркін еніп, жоғары ісіну дәрежесімен сипатталатын сорбциялық қасиеттерге қол жеткізіледі. Бұл құбылыс HG_{CNF} және HG_{CNC} үлгілерінің ісіну кинетикасын сипаттайтын 47-суретте нақты дәлелденген.

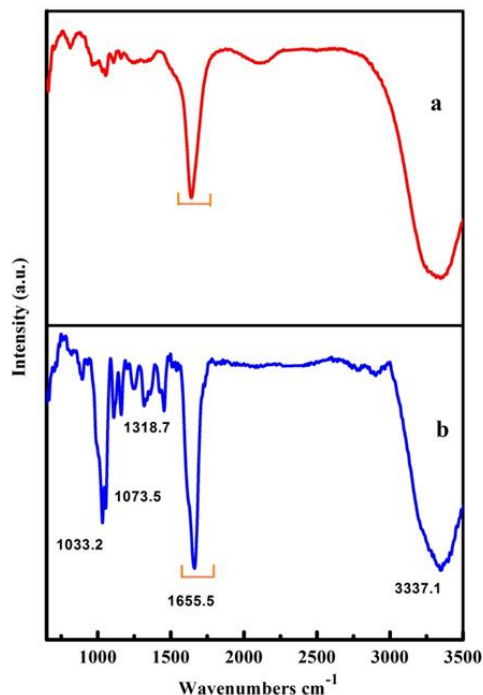
[329] зерттеуде целлюлоза негізіндегі гидрогельдердің мезопоралы құрылымға ие болатыны атап өтілген. Осыған сәйкес, алынған СЭМ нәтижелері зерттеліп отырған HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелдеріне тән құрылымдық сипаттамалармен үйлесімді екендігін растайды.



Сурет 51 – HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің СЭМ фотосуреті

5.14.2 ИҚ-спектроскопиялық талдау

НГ_{CNF} және НГ_{CNC} гидрогелінің химиялық құрылымы FTIR-да зерттелді (52-сурет).



Сурет 52 – ИҚ спектрлері: а) CNCHG; б) CNFHG

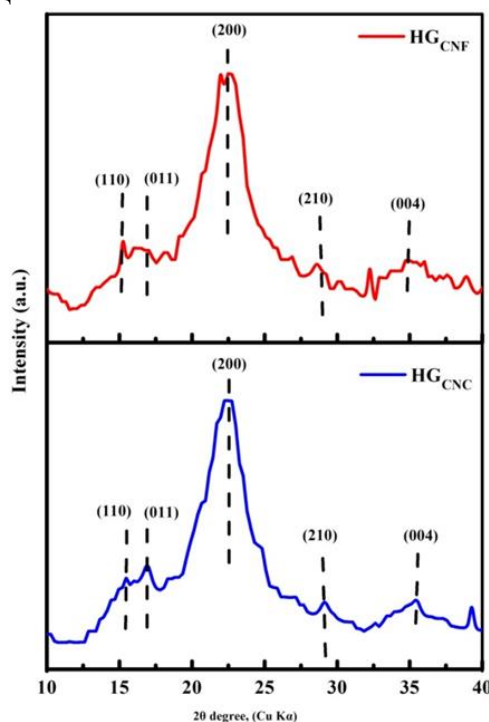
НГ_{CNF} және НГ_{CNC} гидрогелінің FTIR спектрінде целлюлозаға тән келесідей жұтылу жолақтары тіркелді: 1033,2 см⁻¹ аморфты аймаққа тән β-(1,4) гликозидті С–О–С байланысының тербелістері; 1073,5 см⁻¹ пирраноза сақинасындағы С–О байланысы мен ароматты сақинадағы С–С және С–О байланыстарына сәйкес келетін жұтылу жолақтары; 1318,7 см⁻¹ С–Н байланыстарының деформациялық тербелістері; 3337,1 см⁻¹ целлюлоза молекуласындағы СН және ОН топтарының валентті тербелісіне тән белсенді жұтылу жолақтары.

Сонымен қатар, синтез барысында қолданылған мономер ААm-тегі – НС=СН байланысына тән 685-995 см⁻¹, С–Н сипаттайтын 1140-1440 см⁻¹ және С=С сәйкес келетін 1615 см⁻¹ тербеліс сигналдарының әлсіреуі байқалады. Бұл сигналдардың интенсивтілігінің төмендеуі мономердің полимерлену процесі нәтижесінде реакцияға толық түскенін және полимер торына енгенін көрсетеді [331]. Алынған өнімнің спектрінде целлюлоза молекуласындағы гидроксил (–ОН) топтары мен ААm мономеріндегі амин (–NH₂) топтарының арасында түзілген молекулааралық сутектік байланыстардың бар екенін дәлелдейді. Бұл өз кезегінде целлюлоза молекуласының гидрогель торына біртекті және толық енгенін көрсетіп, алынған композиттік материалдың құрылымдық тұтастығы мен тұрақтылығын сипаттайды [332].

5.14.3 X-рау дифрактометрлік талдау

53-суретте НГ_{CNF} және НГ_{CNC} гидрогелінің рентгендік дифрактограммалары салыстырмалы түрде көрсетілген. Үлгілер дифрактограммасында төрт дифракциялық пиктер тіркелді. Олар 2θ=15,4° (1-

10), (110), $22,4^\circ$ (200), $29,3^\circ$ (210), $35,3^\circ$ (004) тең. Бұл нәтижелер гидрогельдердің құрылымында кристалдық және аморфты аймақтардың қатар кездесетінін, сондай-ақ полимер торының кеңістіктік құрылымында жартылай кристалдық қасиеттердің сақталғанын растайды. $2\theta=15,4^\circ$ пайда болған дифракциялық пик екі тізбекті моноклиник, целлюлоза I β -ге тән, яғни, целлюлозаның (1–10) және (110) жазықтықтарына сәйкес келеді [7, 303]. $22,4^\circ$ пайда болған пик гидрогельде целлюлозаның кристалдық құрылымы біршама жақсы сақталғанына ықпалдайды. Ал, $2\theta=22,4^\circ$, $29,3^\circ$ жаңа дифракциялық пиктердің пайда болуы гидрогельде жаңа құрылымдық фазаның пайда болғанын білдіреді. Гидрогельдердің рентген дифрактограммасын құрамында жартылай кристалдық құрылымның сақталғанын және МВА-мен тігілу әсерінен жаңа аралық немес кристалдық фазаның пайда болғанын көрсетеді [329]. Бұл гидрогелдің механикалық беріктігін, суды сіңіру мен термиялық қабілетін және құрылымдық тұрақтылығын арттырады.

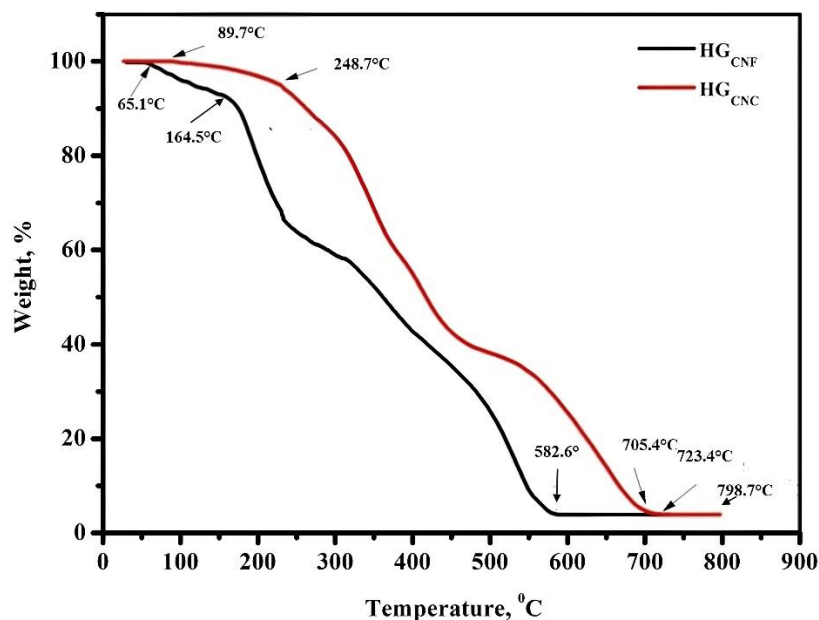


Сурет 53 – HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің XRD дифрактограммалары

5.14.4 ТГА талдау

HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелдерінің термиялық тұрақтылығын бағалау мақсатында термогравиметриялық талдау жүргізілді (54-сурет). Термограммаларға сүйене отырып, гидрогельдердің массалық өзгерісі екі негізгі кезеңге бөлінді. Бірінші кезең – ауадан сорбцияланған бос су молекулаларының булануы. HG_{CNC} үшін су молекулаларының десорбциясы $89,7-248,7^\circ\text{C}$ аралығында жүзеге асып, массасының 8,5% жоғалтса, HG_{CNF} үшін $65,1-164,5^\circ\text{C}$ температура аралығында орын алып, өз массасының 9,8% жоғалтады. Екінші кезең – полимер матрицасының термиялық ыдырауы. Бұл процесс $250-700^\circ\text{C}$ температурааралығында орын алып, гидрогель бастапқы

массасының 95% бөлігін жоғалтады. Бұл термиялық тұрақсыздық макромолекуланың ыдырауына және ұшқыш өнімдердің (CO , CO_2 , CH_4) түзілуіне байланысты орын алады. Гидрогель құрылымындағы мономерлердің молекулааралық сутектік байланыстары оның жоғары термиялық тұрақтылығына ықпал еткен. Алынған нәтижелер [329] және өзге де зерттеулерде келтірілген мәліметтермен сәйкес келеді, бұл алынған гидрогель үлгілерінің жылу әсеріне төзімділігін растайды.



Сурет 54 – HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің ТГА қисықтары

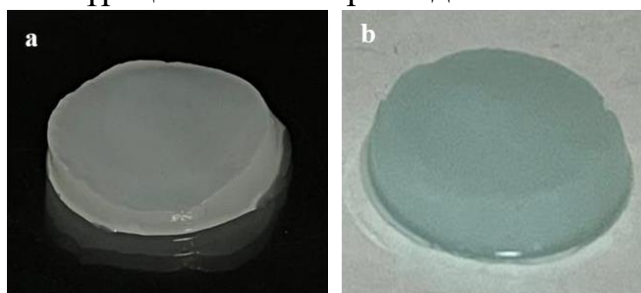
5.15 HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогелінің Cu^{2+} ионын сорбциялау мүмкіншілігі

HG_{CNF} және HG_{CNC} гидрогельдерінің Cu^{2+} ионын сорбциялау қабілетіне жүргізілген зерттеу нәтижелері 15-кестеде берілген. Зерттеу концентрациясы $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л болатын мыс нитратының модельді ерітіндісінде жүргізілді. Сорбция процесінен кейінгі ауыр металл ионының гидрогель құрамындағы сандық мөлшері екі түрлі аналитикалық әдіспен – ультракүлгін (УК) спектрометрия және индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия (ICP-MSA) арқылы анықталды.

Зерттеу нәтижесінде УК спектрометрлік әдіс бойынша HG_{CNF} гидрогелі Cu^{2+} ионын орта есеппен 46,0% сорбциялайтыны белгілі болды, ал HG_{CNC} гидрогелі үшін бұл көрсеткіш 48,0%-ды құрады. Аталған әдіс металл иондарының ерітіндідегі оптикалық тығыздығының өзгерісіне негізделгендіктен, алынған нәтижелер сорбция процесінің жалпы бағытын сипаттайды.

Салыстырмалы түрде жоғары дәлдікпен жүргізілетін ICP-MSA әдісі нәтижелері бойынша HG_{CNF} гидрогелінің сорбциялық қабілеті 48,4%, ал HG_{CNC} гидрогелі үшін 51,5%-ға жеткені анықталды. Бұл көрсеткіштер аталған гидрогельдердің ауыр металл ионын тиімді сорбциялай алатындығын дәлелдейді. Сонымен қатар, екі әдіс бойынша алынған нәтижелердің өзара

сәйкестігі зерттеу нәтижесінің сенімділігін арттырып, сорбция процесінің репродуктивтілігі мен тұрақтылығын көрсетеді.



Сурет 55 – а) Сорбцияға дейінгі HG_{CNF} ; б) Cu^{2+} ионын сорбциялағаннан кейінгі HG_{CNF}

Кесте 15 – Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдердің Cu^{2+} ионын сорбциялау мүмкіншілігі

Үлгі	УК спектроскопия		ICP-MS	
	Cu ²⁺			
	Концентрация, г/л	Сорбциялау дәрежесі, %	Концентрация, г/л	Сорбциялау дәрежесі, %
HG _{CNC}	0,31	48,4%	0,33	51,5%
HG _{CNF}	0,30	46,8%	0,31	48,4%

5.16 Бөлім бойынша қорытынды

Алынған нәтижелерге сәйкес, 5.16 бөлім бойынша келесідей қорытынды жасалды:

1. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған MCC-ны қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы алынған CNC және CNF негізіндегі гидрогелдердің мыстың модельді ерітіндісінен 51,5% және 48,4% Cu^{2+} ионын сорбциялайтындығы белгілі болды.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Ауылшаруашылық қалдығы болып табылатын күнбағыс (SFH) және күріш (RH) қауызынан МСС алудың «жұмсақ» органосольвенттік әдісі делигнификациялаушы агент – сірке қышқылының концентрациясын 52%-дан 44%-ға төмендету арқылы жетілдірілді және МСС-дің сапалық көрсеткішіне шикізаттың сорттық ерекшелігі мен шикізат өсірілген аймақтың әсері салыстырмалы түрде анықталды.

2. SFH және RH қауызынан МСС-ны жетілдірілген «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алу барысында тиімді гидромодуль SFH және RH үшін сәйкесінше 1:12 және 1:10 г/мл төмендейтіні анықталды.

3. Майлылығы 52-54% болатын Altai SFH сортына қарағанда, майлылығы төмен, яғни 33,7% болатын Belosnezhka сортының МСС шығымы $50,69 \pm 2\%$ болып, сәйкесінше α -целлюлоза мөлшері де жоғары (67,53%) болады. Сонымен қатар, майлылығы жоғары SFH сортынан МСС алу үшін салыстырмалы түрде оптималды гидромодуль саны 2 мл артық жұмсалып, целлюлоза алу үшін SFH-тің майлылығы төмен сорты тиімді шикізат болып табылды.

4. Алматы облысында (Бақанас елді-мекені) өсірілетін күріш қауызынан (RH) алынатын МСС-мен салыстырғанда МССК-RH, яғни, Қызылорда күріші қауызынан алынатын МСС шығымы 7,58%-ға артық болып, гидромодуль саны 1:10 г/мл-ге тең болатындығы зерттелді.

5. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС және акриламид (AAm) мономерінің 1:1 массалық қатынасында, 10, 15 және 20 мг болатын тігуші агенттің көмегімен синтезделген гидрогель ішінен суда ісіну дәрежесі - 1176% және механикалық беріктілігі 27МПа болатын MBA мәні 10 мг-ға тең МССHG₁₀ гидрогелі тиімді болатындығы белгілі болды.

6. МССhydrogel 5 күн ішінде топырақ бойындағы суға қанығып, 35 күнде сорбцияланған суды қайтадан топыраққа жібере отырып, коллапсқа ұшырайтындығы және 77 күнде гель өз көлемінің 66% жоғалта отырып, биологиялық ыдырауға ұшырайтындығы зерттелді.

7. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-дан құмырсқа қышқылдық (FA) гидролиздеу әдісі арқылы целлюлоза наноталшығы синтезделіп, МСС:FA үшін тиімді гидромодуль сәйкесінше 1:20 г/мл тең болып, CNF-ның шығымы 71,09%, Zeta-потенциалының мәні -15,8 мВ-ке тең болатындығы белгілі болды.

8. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-дан күкірт қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы целлюлоза нанокристалы синтезделіп, CNC-ның шығымы 35,6%, Zeta-потенциалының мәні -23,6 мВ-ке тең болатындығы анықталды.

9. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған МСС-ны қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы алынған CNC және CNF негізіндегі гидрогельдердің мыстың модельді ерітіндісінен 51,5% және 48,4% Cu^{2+} ионын сорбциялай алатындығы зерттелді.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТ КӨЗДЕРІ

1. Roohallah Saberi Riseh, Mozghan Gholizadeh Vazvani, Mohadeseh Hassanisaadi, Vijay Kumar Thakur, Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries, Industrial Crops and Products, Volume 208, 2024, 117904, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904>
2. Chaichi, M.; Nemati, A.; Dadrasi, A.; Heydari, M.; Hassanisaadi, M.; Yousefi, A.R.; Baldwin, T.C.; Mastinu, A. Germination of *Triticum aestivum* L.: Effects of Soil–Seed Interaction on the Growth of Seedlings. Soil Systems. 2022, 6, 37. <https://doi.org/10.3390/soilsystems6020037>
3. Linxuan Li, Tingting Zhu, Yun Song, Li Feng, Philip James Kear, Rooallah Saberi Riseh, Mahmoud Sitohy, Raju Datla, Maozhi Ren, Salicylic acid fights against Fusarium wilt by inhibiting target of rapamycin signaling pathway in Fusarium oxysporum, Journal of Advanced Research, Volume 39, 2022, Pages 1-13, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2021.10.014>
4. Saberi Riseh, R.; Ebrahimi-Zarandi, M.; Tamanadar, E.; Moradi Pour, M.; Thakur, V.K. Salinity Stress: Toward Sustainable Plant Strategies and Using Plant Growth-Promoting Rhizobacteria Encapsulation for Reducing It. Sustainability 2021, 13, 12758. <https://doi.org/10.3390/su132212758>
5. Okey-Onyesolu, C.F., Hassanisaadi, M., Bilal, M., Barani, M., Rahdar, A., Iqbal, J., Kyzas, G.Z., 2021. Nanomaterials as nanofertilizers and nanopesticides: An overview. ChemistrySelect 6, 8645–8663, <https://doi.org/10.1002/slct.202102379>
6. Гермер Э.И., Химизм делигнификации при органосольвентных варках // Лесной журнал. - 2003. - № 4. - С. 99-107.
7. Kydyrmolla Akatan, Sana Kabdrakhmanova, Tilek Kuanyshbekov, Zhanar Ibraeva, Ainur Battalova, K. S. Joshy, Sabu Thomas Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method // Cellulose (2022) 29:3787–3802 <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04527-4>
8. Shehrawat, P., Sindhu, N., 2015. Agricultural waste utilization for healthy environment and sustainable lifestyle. Ann. Agric. Biol. Res 20, 110-114
9. Awogbemi, O., Von Kallon, D.V., 2022. Pretreatment techniques for agricultural waste, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, Volume 6, 2022, 100229, <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100229>
10. Ge, S., Yek, P.N.Y., Cheng, Y.W., Xia, C., Mahari, W.A.W., Liew, R.K., Peng, W., Yuan, T.- Q., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: A batch to continuous approach, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 135, 2021, 110148, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110148>
11. Das, A.M., Hazarika, M.P., Goswami, M., Yadav, A., Khound, P., Extraction of cellulose from agricultural waste using Montmorillonite K-10/LiOH and its conversion to renewable energy: Biofuel by using *Myrothecium gramineum*, Carbohydrate Polymers, Volume 141, 2016, Pages 20-27, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.070>

12. Singh, S.K., Kumar, S., Kashyap, P.L., Sendhil, R., Gupta, O.P. (2023). Wheat. In: Ghosh, P.K., Das, A., Saxena, R., Banerjee, K., Kar, G., Vijay, D. (eds) *Trajectory of 75 years of Indian Agriculture after Independence*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-19-7997-2_7
13. Thakur, V. K., Singha, A. S., & Thakur, M. K. (2013). Fabrication and Physico-Chemical Properties of High-Performance Pine Needles/Green Polymer Composites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 62(4), 226–230. <https://doi.org/10.1080/00914037.2011.641694>
14. Lawson, L.; Degenstein, L.M.; Bates, B.; Chute, W.; King, D.; Dolez, P.I. Cellulose Textiles from Hemp Biomass: Opportunities and Challenges. *Sustainability* 2022, 14, 15337. <https://doi.org/10.3390/su142215337>
15. Miljković, V.; Gajić, I.; Nikolić, L. Waste Materials as a Resource for Production of CMC Superabsorbent Hydrogel for Sustainable Agriculture. *Polymers* 2021, 13, 4115. <https://doi.org/10.3390/polym13234115>
16. Raveendran Sindhu, Parameswaran Binod, Ashok Pandey, *RETRACTED: Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview*, *Bioresource Technology*, Volume 199, 2016, Pages 76-82, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>
17. Razaq S. Abolore, Swarna Jaiswal, Amit K. Jaiswal, Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, Volume 7, 2024, 100396, <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100396>
18. Sofiah, A. G. N., Pasupuleti, J., Samykano, M., Kadirgama, K., Koh, S. P., Tiong, S. K., et al. (2023). Harnessing nature's ingenuity: A comprehensive exploration of nanocellulose from production to cutting-edge applications in engineering and sciences. *Polymers*, 15(14), 3044. <https://doi.org/10.3390/POLYM15143044/S1>
19. Guishi Cheng, Ying Zhao, Shijiu Pan, Xiaoqiang Wang, Changqing Dong, A comparative life cycle analysis of wheat straw utilization modes in China, *Energy*, Volume 194, 2020, 116914, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.116914>
20. M. Fiserovra, J. Gigac, A. Majtnerovra, G. Szeiffovrá, Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus* L., *Atriplex hortensis* L., *Helianthus tuberosus* L.) for pulp production, *Cellulose Chem. Technol.* 40 (2006) 405–412.
21. Kateřina Hájková, Tereza Jurczyková, Michaela Filipi, Jiří Bouček, Chemical pulp from corn stalks, *Biotechnology Reports*, Volume 37, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2023.e00786>
22. Solaimalai, A., Anantharaju, P., Irulandi, S., & Theradimani, M. (2020). *Maize Crop: Improvement, Production, Protection and Post Harvest Technology* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003090182>
23. Schlegel, A. J., & Havlin, J. L. (2017). Corn Yield and Grain Nutrient Uptake from 50 Years of Nitrogen and Phosphorus Fertilization. *Agronomy Journal*, 109(1), 335. <https://doi.org/10.2134/agronj2016.05.0294>

24. Zhang, Jinjing; Wei, Yuxuan; Liu, Jianzhao; Yuan, Jingchao; Liang, Yao; Ren, Jun; Cai, Hongguang. (2019). Effects of maize straw and its biochar application on organic and humic carbon in water-stable aggregates of a Mollisol in Northeast China: A five-year field experiment. *Soil and Tillage Research*, 190, 1–9. <https://doi:10.1016/j.still.2019.02.014>
25. Zhang P, Wei T, Jia Z, Han Q, Ren X, Li Y (2014) Effects of Straw Incorporation on Soil Organic Matter and Soil Water-Stable Aggregates Content in Semiarid Regions of Northwest China. *PLoS ONE* 9(3): e92839. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0092839>
26. Silva, J. C. da, Oliveira, R. C. de, Neto, A. da S., Pimentel, V. C., & Santos, A. de A. dos. (2015). Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties. *Procedia Materials Science*, 8, 793–801. <https://doi:10.1016/j.mspro.2015.04.137>
27. Lili W., Yijun J., Chunhu L., Xiutao L., Lingqian M., Wei W., Xindong M., 2011. Microwave-assisted hydrolysis of corn cob for xylose production in formic acid. *Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE)*, 2011 International Conference on. pp. 332-335.
28. G. Garrote; J.M. Cruz; A. Moure; H. Domínguez; J.C. Parajó. (2004). Antioxidant activity of byproducts from the hydrolytic processing of selected lignocellulosic materials, 15(3-4), 0–200. <https://doi:10.1016/j.tifs.2003.09.016>
29. M. Abdullahi Illela, Sanusi Nuhu, Umar Jibril, Umar Abubakar Munkaila (2021) Study on the Production of Pulp from Corn Cob, *International Journal of Advances in Engineering and Management (IJAEM)*, Volume 3, pp: 255-257. <https://doi:10.35629/5252-0311255257>
30. Valerii Barbash, Irina Trembus, Julia Nagorna (2011) Pulp obtaining from corn stalks. *Chemistry & Chemical Technology*. Vol. 6, No. 1. <https://doi:10.23939/chcht06.01.083>
31. Р.Ю. Хаиил, Ким Чул Кап, Вон Жонг-Миунг. Патент «Способ получения целлюлозной массы из стеблей кукурузы». – 2005. – №2249636
32. Atanu Biswas, Badal C. Saha, John W. Lawton, R.L. Shogren, J.L. Willett, Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products, *Carbohydrate Polymers*, Volume 64, Issue 1, 2006, Pages 134-137, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.002>
33. J.X Sun, X.F Sun, H Zhao, R.C Sun, Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 84, 2004, Pages 331-339, <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.02.008>
34. Avik Khan, Yangbing Wen, Tanzina Huq, and Yonghao Ni. Cellulosic Nanomaterials in Food and Nutraceutical Applications: A Review *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 201866 (1), 8-19 <https://doi.10.1021/acs.jafc.7b04204>
35. Voisin, H., Bergström, L., Liu, P., Mathew, A. (2017). Nanocellulose-Based Materials for Water Purification. *Nanomaterials*, 7(3), 57. <https://doi:10.3390/nano7030057>

36. Williams, C.L. Dahiya, A. and Porter, P. (2015) Chapter 1: Introduction to Bioenergy. In: Dahiya, A., Ed., Bioenergy, Academic Press, 5-36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407909-0.00001-8>
37. Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., Huhnke, R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. Bioresource Technology, 114, 663–669 <https://doi:10.1016/j.biortech.2012.03.036>
38. Melesse, Getu T., Hone, Fekadu G., Mekonnen, Mulualet A., Extraction of Cellulose from Sugarcane Bagasse Optimization and Characterization, Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 1712207, 10 pages, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/1712207>
39. Shi, SC., Liu, GT. Cellulose nanocrystal extraction from rice straw using a chlorine-free bleaching process. Cellulose 28, 6147–6158 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03889-5>
40. <https://naryk.kz/news/qazaqstanda-kurish-alqaby-men-ondirisi-azaidy>
41. <https://egemen.kz/article/252919-kurish-qaldyghyn-kadege-dgaratady>
42. Muhammad ArhamYunus, Indah Raya, Maming, Zulkifli I. Tuara. (2019) Extraction cellulose from rice husk Indonesia ChimicaActaVol.12. No.2 P. 79-83. DOI:[10.20956/ica.v12i2.6559](https://doi.org/10.20956/ica.v12i2.6559)
43. Megbenu, H.K., Azhikhanova, Zh., Ingkar, G., Rakhimgaliyev, N., Mels, A., Kenzheshov, A., Askarov, A., Shaimardan, M., Nuraje, N. (2024) Catalytic Dehydration of Biomass-Derived Feedstocks to Obtain 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural. Eurasian Journal of Chemistry, 29, 2(114), 96-105. <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-24-1>
44. Сапрыкина Л.В., Сапрыкина Л.В., Киселева Н.В. (1990) Состояние и перспективы термической переработки рисовой лузги Химия древесины №6.-С.3-7.
45. Rizki Andalia, Rahmi, Julinawati, Hira Helwati (2020) Isolation and characterization of cellulose from ricehusk waste and sawdust with chemical method. Jurnal Natural. Vol. 20, (1) <http://doi.org/10.24815/jn.v20i1.12016>
46. Шарков В.И. Количественный химический анализ растительного сырья // Лесная пром-сть. - 1976. – С. 72
47. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал. – 2004, - № 3. - С. 112-122.
48. Козьмина Е.П. Рис и его качество / Е. П. Козьмина. - М.: 1976.- 400 с.
49. Гладнева А.Н. Рисовая лузга как сырье для производства дрожжей // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1964. -№ 6.
50. Das Archana M., Ali Abdul A., Hazarika Manash P. (2014) Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition Carbohydrate Polymers 112, 342–349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.006>

51. Islam MdSakinul, Kao Nhol, Bhattacharya Sati N., Gupta Rahul, BhattacharjeePradipto K. (2017) Effect of lowpressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 820-834. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.042>
52. Ramli, Nur & Sam, S.T. & Yaakub, Ahmad & Abdullah, Muhammad Faiq. (2024). Isolation of Cellulose Nanocrystals from Rice Husk using Natural Deep Eutectic Solvent. International Journal of Biomass Utilization and Sustainable Energy (IJBUSE). <https://DOI:10.58915/ijbuse.v1.2024.1081>
53. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Ковалевская В.А., Ладатко А.Г. Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы новых сортов риса //Аграрная наука. - 2005. - № 3. -С. 13-15.
54. Колзунова Л.Г., Земнухова А.Л., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. - 2000. - Т. 73. - Вып. 10.
55. Sashikala M., Ong H. K. Synthesis and identification of furfural from rice straw //Journal of tropical agriculture and food science. – 2007. – Т. 35. – №. 1. – С. 165.
56. Sharma, Neha & Allardyce, Benjamin & Rajkhowa, Rangam & Agrawal, Ruchi. (2023). Rice straw-derived cellulose: a comparative study of various pre-treatment technologies and its conversion to nanofibres. Scientific Reports. 13. 1632, <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-43535-7>
57. Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из плодовых оболочек гречихи посевной (Fagopyrum esculentum Moench) / Э. Р. Каримова [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16, № 4. С. 1167–1169.
58. Инг В., Дзя Ч., Ибаили Ф. Состояние процесса производства и разработка стратегий в отношении продуктов из гречихи в Китае // Вестник ОрелГАУ. 2010. № 4 (25). С. 9–14.
59. Лоскутова Е. Н. Научное и информационное обеспечение по исследованию состава отходов производства гречихи для обоснования возможности получения ценных продуктов // Материалы VI Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум». URL: <http://www.scienceforum.ru/2014/2/7027>
60. Qiaoyangzi Lei, Tian Ren,Green preparation of size-controllable cellulose nanofibers from buckwheat husks,LWT,Volume 217,2025,117411,<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2025.117411>
61. Daniela Caputo, Caterina Fusco, Angelo Nacci, Gerardo Palazzo, Sergio Murgia, Lucia D'Accolti, Luigi Gentile, A selective cellulose/hemicellulose green solvents extraction from buckwheat chaff, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, Volume 2, 2021, 100094, <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100094>
62. Некоторые аспекты комплексной технологии переработки лузги гречихи / А. М. Заболотная [и др.] // Шестой технологический уклад:

механизмы и перспективы развития: сборник материалов III Междунар. науч.-практ. конф., Ханты-Мансийск, 13–14 нояб. 2015 г. / под общ. ред. С. Г. Пяткова; М-во образования и науки Рос. Федерации, ФГБОУ ВО «Югор. гос. ун-т», Науч. упр. ХантыМансийск, 2015. Ч. 1. С. 99–101

63. Холодилина Т. Н., Антимонов С. В., Ханин В. П. Исследование возможностей повышения питательной ценности гречневой лузги // Вестник ОГУ. 2004. № 10. С. 153–156.

64. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречки / В. И. Сергиенко [и др.] // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2004. № 3. С. 116–124.

65. Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat / L. Lee[et al.] // Journal of Cereal Science. 2016. Vol. 68. P. 181–186.

66. Мягчилов А. В., Соколова Л. И., Дмитренко П. С. Выделение ситостеролина и витексина из шелухи гречихи посевной *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (Polygonaceae) // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 89–92.

67. Vaickelionis G., Valančienė V. Lightweight concrete with an agricultural waste – buckwheathusk // Materials Science. 2016. Vol. 22, no. 1. P. 98–104. <https://DOI: 10.5755/j01.ms.22.1.8662>

68. Zhao, S., Xu, X., Wei, D., Lin, X., Qiu, S., Ciampitti, I., et al. (2020). Soybean yield, nutrient uptake and stoichiometry under different climate regions of northeast China. Scientific Reports, 10, 8431. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65447-6>

69. FAO. (2019). FAOSTAT database collections. Retrieved from <http://www.fao.org>. Furuta, H., Takahashi, T., Tobe, J., Kiwata, R., & Maeda, H. (1998). Extraction of water-soluble soybean polysaccharides under acidic conditions. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 62(12), 2300–2305. <https://doi.org/10.1271/bbb.62.2300>

70. Masuda T, Goldsmith PD. World soybean production: Area harvested, yield, and long-term projections. International Food and Agribusiness Management Review. 2009;12(4):143–162.

71. Colletti, A., Attrovio, A., Boffa, L., Mantegna, S., & Cravotto, G. (2020). Valorisation of by-products from soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) processing. Molecules, 25(9), 2129. <https://doi.org/10.3390/molecules25092129> (Basel, Switzerland).

72. Liu, H.M., Li, H.Y. (2017). Application and Conversion of Soybean Hulls. Soybean - The Basis of Yield, Biomass and Productivity. <https://doi:10.5772/66744>

73. García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., & Bras, J. (2016). Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. Industrial Crops and Products, 93, 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>

74. Martelli-Tosi, M., Masson, M. M., Silva, N. C., Esposto, B. S., Barros, T. T., Assis, O. B. G., et al. (2018). Soybean straw nanocellulose produced

by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. Carbohydrate Polymers, 198, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.053>

75. Souza, A. G., Santos, D. F., Ferreira, R. R., Pinto, V. Z., & Rosa, D. S. (2020). Innovative process for obtaining modified nanocellulose from soybean straw. International Journal of Biological Macromolecules, 165(Part B), 1803–1812. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.036>

76. Wu, C., McClements, D. J., He, M., Zheng, L., Tian, T., Teng, F., et al. (2021). Preparation and characterization of okara nanocellulose fabricated using sonication or high-pressure homogenization treatments. Carbohydrate Polymers, 255(2), Article 117364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117364>

77. В.Ф. Лемеш, Л.С. Кулешова, С.И. Коготько Соевая шелуха, как корм для свиней Ученые записки ВВИ. - 1953. - Т. 12.

78. Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Natural cellulose fibers from soybean straw. Bioresource Technology, 100(14), 3593–3598. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.063>

79. Mielenz JR, Bardsley JS, Wyman CE. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. Bioresource Technology. 2009;100(14):3532–3539. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.044>

80. Rojas MJ, Siqueira PF, Miranda LC, Tardioli PW, Giordano RLC. Sequential proteolysis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production. Industrial Crops and Products. 2014;61:202–210. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.002>

81. Björn Lindman, Gunnar Karlström, Lars Stigsson, On the mechanism of dissolution of cellulose, Journal of Molecular Liquids, Volume 156, Issue 1, 2010, Pages 76–81, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016>

82. Xin Zhang, Jinpeng Jiang, Haoran Zheng, Jihong Zhang, Optimization Scheme of Integrated Community Energy Utilization System Based on Improved Sine-Cosine Algorithm, Energy Engineering, Volume 119, Issue 3, 2022, Pages 1117–1140, <https://doi.org/10.32604/ee.2022.017288>

83. Yuhui Ci, Yunqian Ma, Tianying Chen, Feiyun Li, Yanjun Tang, Facile dissolution of cellulose by superbase-derived ionic liquid using organic solvents as co-solvents at mild temperatures, Carbohydrate Polymers, Volume 330, 2024, 121836, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.121836>

84. Xinjie Chen, Huinan Wang, Hongfei Hu, Yingxuan Feng, Linping Tian, Weichen Shi, Huageng Liang, Yushan Yang, Qingfeng Sun, Yingying Li, Enhanced capacity in cellulose aerogel for carbon dioxide capture through modified by metal-organic framework and organic amine, Separation and Purification Technology, Volume 337, 2024, 126399, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126399>

85. Sandeep Paudel, Srinivas Janaswamy, Use of alfalfa cellulose for formulation of strong, biodegradable film to extend the shelf life of strawberries, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 290, 2025, 139004, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.139004>

86. Shafaet Ahmed, Srinivas Janaswamy, Green fabrication of biodegradable films: Harnessing the cellulosic residue of oat straw, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 303, 2025, 140656, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140656>
87. Harter, A., Gardner, K., Falush, D. et al. Origin of extant domesticated sunflowers in eastern North America. *Nature* 430, 201–205 (2004). <https://doi.org/10.1038/nature02710>
88. Muller MH, Latreille M, Tollon C. The origin and evolution of a recent agricultural weed: population genetic diversity of weedy populations of sunflower (*Helianthus annuus* L.) in Spain and France. *Evol Appl.* 2011 May;4(3):499–514. <https://doi.org/10.1111/j.1752-4571.2010.00163.x>
89. Ефанов М. В., Дудкин Д. В., Галочкин А. И., Шотт П. Р. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лузги // *Химия растительного сырья*. - 2002. - № 2. - С. 47–51.
90. Земнухова Л.А., Макаренко Н.В., Тищенко Л.Я., Ковалева Е.В. Исследование аминокислотного состава в отходах производства риса, гречихи и подсолнечника // *Химия растительного сырья*. - 2009. - № 3. - С. 147–149.
91. Плотников Н.П., Чельшева И.Н. Исследование свойств теплоизоляционных материалов на основе лузги подсолнечника / *Системы методы технологии* // *Научный журнал*. – 2021. - № 1 (49). – С. 86–89
92. Л.И. Клещевников, И.В. Логинова, М.В. Харина, В.М. Емельянов Методы получения фурфурола и его применение. *Вестник технологического университета*. 2015. Том 18, № 19
93. Alemdar A, Sain S (2008) Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Compos Sci Technol* 68:557–565. <https://doi.org/10.1016/j.compos citech. 007.05.044>
94. Alves JS, Reis KC, Menezes EG, Pereira FV, Pereira J (2015) Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. *Carbohydr Polym* 115:215–222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.057>
95. Cancalon, P. Chemical composition of sunflower seed hulls. *J Am Oil Chem Soc* 48, 629–632 (1971). <https://doi.org/10.1007/BF02544577>
96. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*. - 2006. - Vol. 13, - № 2. – P. 171–180.
97. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Получение нефтесорбентов карбонизацией лузги подсолнечника // *Экология и промышленность России*. - 2009. - № 11. - С. 4–7.
98. Хусид С.Б., Гнеуш А.Н., Нестеренко Е.Е. Подсолнечная лузга как источник получения функциональных кормовых добавок // *Научный журнал КубГАУ*. - 2015. - № 107. – С. 2–14.
99. T. Theivasanthi, F. L. Anne Christma, A. J. Toyin, S. C. B. Gopinath, and R. Ravichandran, “Synthesis and Characterization of Cotton Fiber-Based Nanocellulose,” *International Journal of Biological Macromolecules* 109 (2018): 832–836.

100. Battalova, A.K., S.K. Kabdrakhmanova, K. Akatan, M.M. Beisebekov, N. Kantay, Zh.E. Ibraeva, A.M. Mausumbayeva, and L. Merck «Features of Microcrystalline Cellulose Produced from Sunflower Seeds of Different Oil Content». International Journal of Biology and Chemistry, 2023, 16 (1):78-86. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2023.v16.i1.08>
101. Kryukova Ye.S. Kharakter izmenchivosti sortov podsolnechnika v zven'yakh pervichnogo i promyshlennogo semenovodstva / Ye. S. Kryukova. – Tekst: neposredstvennyy // Maslichnyye kul'tury. – 2015. – № 2 (162). – S. 13-18.
102. Maria D. De’Nobili, Dana C. Bernhardt, Maria F. Basanta and Ana M. Rojas Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Seed Hull Waste: Composition, Antioxidant Activity, and Filler Performance in Pectin-Based Film Composites Volume 8 - 2021 <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.777214>
103. Касьянов Г.И., Щербаков В.Г., Франко Е.П., Карпенко М.В. Получение СО₂-экстракта из подсолнечной лузги // Известие вузов. Пищевая технология. - 2010. - № 5-6. - С. 113-114
104. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Земнухова Л.А., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Соколов А.А., Патрушева О.В., Сергиенко В.И. Электрохимические свойства лигнинов Класона // Вестник ДВО РАН. - 2014. - № 5. - С. 107-112
105. Подсолнечник: монография / под общ. ред. В. С. Пустовойта. - М.: Колос, 1975. - 590 с.
106. Шарков В.И., Добуш О.А. К вопросу о химическом составе подсолнечной лузги // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1955. – № 3. – С. 15-16.
107. Haykiri-Acma H., Yaman S. Effect of heating rate on the non-isothermal burning mechanism of sunflower seed shell // Energy Education Science and Technology. Part A: Energy Science and Research. – 2010. – Vol. 24, Is. 2. – P. 113-124.
108. Лишкевич М.И., Репина Г.С. Химический состав лузги семян подсолнечника // Маслобойно-жировая промышленность. – 1957. – № 8. – С. 9-12.
109. Ботаническая масличность лузги семян подсолнечника в связи с масличностью ядра: отчет о НИР ВНИИЭМКа / Дублянская Н. Ф. – Краснодар: Советская Кубань, 1956. – С. 89-94.
110. Ефанов М.В., Першина Л.А., Клепиков А.Г. Окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов при их взаимодействии с персульфатом аммония в среде аммиака // Химия растительного сырья. - 2000. - № 4. - С. 73-80.
111. Болтенков Н.В., Кислотно-восстановительный метод получения фурфурола из подсолнечной лузги // Журнал прикладной химии. – 1956. - Т. 29, № 2. - С. 260-264.
112. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. - 2010. - № 1 (22). - С. 6-11.

113. Pedrosa M.M., Muzquiz M., Garcia-Vallejo C., Burbano C., Cuadrado C., Ayet G., Robredo L.M. Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. - 2000. - Vol. 80. - P. 459-464
114. Weisz G.M., Kammerer D.R., Carle R. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn // *Food Chemistry*. - 2009. - Vol. 115.
115. Szydlowska-Czerniak A., Trokowski K., Szlyk E. Optimization of extraction conditions of antioxidants from sunflower shells (*Helianthus annuus* L.) before and after enzymatic treatment // *Industrial crops and products*. 2011. - Vol. 33. - C. 123-131.
116. Gillespie A. The long road to sustainability: The past, present, and future of international environmental law and policy. – Oxford University Press, 2018. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198819516.001.0001>
117. B. Kumari, B.S. Chandel, P. Lal, An econometric analysis of optimality for sustainable paddy production in India, *Agricultural Economics Research Review*. 31 (2018) 139–145. <http://dx.doi.org/10.5958/0974-0279.2018.00029>.
118. C.C. Launio, C.A. Asis, R.G. Manalili, E.F. Javier, Cost-effectiveness analysis of farmers' rice straw management practices considering CH₄ and N₂O emissions, *Journal of environmental management*. 183 (2016) 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.015>
119. M.R. Sanjay, S. Siengchin, Editorial corner-a personal view exploring the applicability of natural fibers for the development of biocomposites. 15 (3)(2021). <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2021.17>
120. S.M. Rangappa, S. Siengchin, H.N. Dhakal, Green-composites: Ecofriendly and sustainability, *Applied Science and Engineering Progress*. 13 (3) (2020) 183-184. <http://dx.doi.org/10.14416/j.asep.2020.06.001>
121. K.J. Nagarajan, N.R. Ramanujam, M.R. Sanjay, S. Siengchin, B. Surya Rajan, K. Sathick Basha, P. Madhu, G.R. Raghav, A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization, *Polymer Composites*. 42 (4) (2021) 1588–1630. <https://doi.org/10.1002/pc.25929>
122. G. Rajeshkumar, S. Arvinth Seshadri, G.L. Devnani, M.R. Sanjay, S. Siengchin, J. Prakash Maran, N.A. Al-Dhabi, P. Karupiah, V.A. Mariadhas, N. Sivarajasekar, A. Ronaldo Anuf, Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites—A comprehensive review, *Journal of Cleaner Production*. 310 (2021) 127483, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>.
123. A.R. Shahmoradi, N. Talebibahmanbigloo, A.A. Javidparvar, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Studying the adsorption/inhibition impact of the cellulose and lignin compounds extracted from agricultural waste on the mild steel corrosion in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*. 304 (2020) 112751, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112751>.

124. S. Li, G. Chen, Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts, *Journal of Cleaner Production*. 251 (2020) 119669, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119669>.
125. S. Ventura-Cruz, A. Tecante, Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices, *Food Hydrocolloids*. 118 (2021) 106771, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106771>.
126. M. Wakabayashi, S. Fujisawa, T. Saito, A. Isogai, Nanocellulose film properties tunable by controlling degree of fibrillation of TEMPO-oxidized cellulose, *Frontiers in chemistry*. 8 (2020) 37. <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2020.00037>
127. H. Doh, M.H. Lee, W.S. Whiteside, Physicochemical characteristics of cellulose nanocrystals isolated from seaweed biomass, *Food hydrocolloids*. 102 (2020) 105542, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105542>.
128. H.S. Hafid, F.N. Omar, J. Zhu, M. Wakisaka, Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment, *Carbohydrate Polymers*. 260 (2021) 117789, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117789>.
129. P. Madhu, M. Jawid, Characterization and properties of natural fiber polymer composites, *J Clean Prod*. 172 (2018) 566–581.
130. D. Zhao, Y. Zhu, W. Cheng, W. Chen, Y. Wu, H. Yu, Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics, *Advanced Materials*. 33 (28) (2021) 2000619, <https://doi.org/10.1002/adma.v33.2810.1002/adma.202000619>.
131. J. Yang, B. Medronho, B. Lindman, M. Norgren, Simple one pot preparation of chemical hydrogels from cellulose dissolved in cold LiOH/urea, *Polymers*. 12(2) (2020) 373, <https://doi.org/10.3390/polym12020373>.
132. K. Song, W. Zhu, X. Li, Z. Yu, A novel mechanical robust, self-healing and shape memory hydrogel based on PVA reinforced by cellulose nanocrystal, *Materials Letters*. 260 (2020) 126884, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126884>.
133. J.F. Matthews, M. Bergenstr hle, G.T. Beckham, M.E. Himmel, M.R. Nimlos, J.W. Brady, M.F. Crowley, High-temperature behavior of cellulose I, *The Journal of Physical Chemistry B*. 115 (10) (2011) 2155–2166. <https://doi.org/10.1021/jp1106839>
134. A. Sarko, R. Muggli, Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II, *Macromolecules*. 7 (4) (1974) 486–494. <https://doi.org/10.1021/ma60040a016>
135. D. da Silva Perez, S. Montanari, M.R. Vignon, TEMPO-mediated oxidation of cellulose III, *Biomacromolecules*. 4 (5) (2003) 1417–1425. <https://doi.org/10.1021/bm034144s>
136. A. Okiyama, M. Motoki, S. Yamanaka, Bacterial cellulose IV, Application to processed foods. *Food hydrocolloids*. 6 (6) (1993) 503–511. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80074-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80074-X)

137. Moradbak, A., Tahir, P. M., Mohamed, A. Z., Abdi, M. M., Razalli, R. L., & Halis, R. (2017). Isolation of cellulose nanocrystals from Gigantochloa scortechinii ASAM pulp. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(3), 1021–1027. <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1244-1>
138. Saffarionpour, S. (2020). Nanocellulose for Stabilization of Pickering Emulsions and Delivery of Nutraceuticals and Its Interfacial Adsorption Mechanism. *Food and Bioprocess Technology*. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02481-2>
139. Areepak C., Jiradechakorn T., Chuetor S., Phalakornkule C., Sriariyanun M., Raita M., Champreda V., Laosiripojana N., Improvement of lignocellulosic pretreatment efficiency by combined chemo - Mechanical pretreatment for energy consumption reduction and biofuel production, *Renewable Energy*, Volume 182, 2022, Pages 1094-1102, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.002>.
140. Omojola Awogbemi, Daramy Vandi Von Kallon, Pretreatment techniques for agricultural waste, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Volume 6, 2022, 100229, <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100229>.
141. Raveendran Sindhu, Parameswaran Binod, Ashok Pandey, Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview, *Bioresource Technology*, Volume 199, 2016, Pages 76-82, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>.
142. Hongyan Chen, Jinbao Liu, Xing Chang, Daming Chen, Yuan Xue, Ping Liu, Hualin Lin, Sheng Han, A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, *Fuel Processing Technology*, Volume 160, 2017, Pages 196-206, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>.
143. Roy R., Rahman M.S., Raynie D.E., Recent advances of greener pretreatment technologies of lignocellulose, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, Volume 3, 2020, 100035, <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100035>.
144. S.O Dahunsi, Mechanical pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: Methane yield prediction from biomass structural components, *Bioresource Technology*, Volume 280, 2019, Pages 18-26, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.006>.
145. Bai X., Wang G., Yu Y., Wang D., Wang Z., Changes in the physicochemical structure and pyrolysis characteristics of wheat straw after rod-milling pretreatment, *Bioresource Technology*, Volume 250, 2018, Pages 770-776, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.085>.
146. P. Tsapekos, P.G. Kougias, I. Angelidaki, Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods, *Bioresource Technology*, Volume 182, 2015, Pages 329-335, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.025>.
147. P. Tsapekos, P.G. Kougias, H. Egelund, U. Larsen, J. Pedersen, P. Trénel, I. Angelidaki, Mechanical pretreatment at harvesting increases the

bioenergy output from marginal land grasses, *Renewable Energy*, Volume 111, 2017, Pages 914-921, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.061>.

148. Akshay R. Mankar, Ashish Pandey, Arindam Modak, K.K. Pant, Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances, *Bioresource Technology*, Volume 334, 2021, 125235, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>.

149. Wu, Y., Yao, S., Narale, B. A., Shanmugam, A., Mettu, S., & Ashokkumar, M. (2022). Ultrasonic Processing of Food Waste to Generate Value-Added Products. *Foods*, 11(14), 2035. <https://doi.org/10.3390/foods11142035>.

150. Bhupendra Koul, Mohammad Yakoob, Maulin P. Shah, Agricultural waste management strategies for environmental sustainability, *Environmental Research*, Volume 206, 2022, 112285, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112285>

151. RezaniaS., OryaniB., ChoJ., TalaiekhosaniA., SabbaghF., HashemiB., RupaniP.F., MohammadiA.A., Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview, *Energy*, Volume 199, 2020, 117457, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117457>.

152. Woiciechowski A.L., Neto C.J.D., de Souza Vandenberghe L.P., de Carvalho Neto D.P., Sydney A.C.N., Letti L.A.J., Karp S.G., Torres L.A.Z., Soccol C.R., Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances, *Bioresource Technology*, Volume 304, 2020, 122848, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122848>.

153. Putrino F.M., Tedesco M, Bodini R.B., de Oliveira A.L., Study of supercritical carbon dioxide pretreatment processes on green coconut fiber to enhance enzymatic hydrolysis of cellulose, *Bioresource Technology*, Volume 309, 2020, 123387, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123387>.

154. Tan J, Li Y, Tan X, Wu H, Li H, Yang S. Advances in Pretreatment of Straw Biomass for Sugar Production. *Front Chem.* 2021 Jun 7;9:696030. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.696030>

155. KumariD., SinghR., Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 90, 2018, Pages 877-891, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>

156. Mankar A.R., Pandey A., Modak A., Pant K., Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances, *Bioresource Technology*, Volume 334, 2021, 125235, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>

157. Albino A. Dias, Gil S. Freitas, Guilhermina S.M. Marques, Ana Sampaio, Irene S. Fraga, Miguel A.M. Rodrigues, Dmitry V. Evtuguin, Rui M.F. Bezerra, Enzymatic saccharification of biologically pre-treated wheat straw with white-rot fungi, *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 15, 2010, Pages 6045-6050, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.110>.

158. Shuang-Qi Tian, Ren-Yong Zhao, Zhi-Cheng Chen, Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 91, 2018, Pages 483-489, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.113>

159. Dumond L., Lam L.P.Y., van Erven G., Kabel M., Mounet F., Grima-Pettenati J., Tobimatsu Y., Hernandez-Raquet G., (2021). Termite Gut Microbiota Contribution to Wheat Straw Delignification in Anaerobic Bioreactors. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 9 (5), 2191-2202 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07817>
160. Zhang Q, He J, Tian M, Mao Z, Tang L, Zhang J, Zhang H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. Bioresour Technol. 2011 Oct;102(19):8899-906. <https://doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.061>
161. Chi-Ruei He, Yu-Yuan Kuo, Si-Yu Li, Lignocellulosic butanol production from Napier grass using semi-simultaneous saccharification fermentation, Bioresource Technology, Volume 231, 2017, Pages 101-108, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.039>
162. Guo-Chao Xu, Ji-Cai Ding, Rui-Zhi Han, Jin-Jun Dong, Ye Ni, Enhancing cellulose accessibility of corn stover by deep eutectic solvent pretreatment for butanol fermentation, Bioresource Technology, Volume 203, 2016, Pages 364-369, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.002>
163. Xu W, Fu S, Yang Z, Lu J, Guo R. Improved methane production from corn straw by microaerobic pretreatment with a pure bacteria system. Bioresour Technol. 2018 Jul;259:18-23. <https://doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.046>
164. Chen Y, Wang W, Zhou D, Cai B, Zhang M, Qi D, Jing T, Zang X, Zhang L, Xie J. Acetobacter orientalis XJC-C with a high lignocellulosic biomass-degrading ability improves significantly composting efficiency of banana residues by increasing metabolic activity and functional diversity of bacterial community. Bioresour Technol. 2021 Mar;324:124661. <https://doi: 10.1016/j.biortech.2020.124661>
165. Kumar B., Bhardwaj N., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P., Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept, Fuel Processing Technology, Volume 199, 2020, 106244, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
166. Rastogi M., Shrivastava S., Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 80, 2017, Pages 330-340, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.225>
167. Rodrigues, C.I.S., Jackson, J.J., Montross, M.D., A molar basis comparison of calcium hydroxide, sodium hydroxide, and potassium hydroxide on the pretreatment of switchgrass and miscanthus under high solids conditions. Industrial Crops and Products, Volume 92, 2016, Pages 165-173, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.010>
168. Zhao, C., Shao, Q., Chundawat, S.P., Recent advances on ammonia-based pretreatments of lignocellulosic biomass, Bioresource Technology, Volume 298, 2020, 122446, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122446>
169. Sankaran, R., Cruz, R.A.P., Pakalapati, H., Show, P.L., Ling, T.C., Chen, W.-H., Tao, Y., Recent advances in the pretreatment of microalgal and

lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Bioresource Technology*, Volume 298, 2020, 122476, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122476>

170. Wang, P., Liu, C., Chang, J., Yin, Q., Huang, W., Liu, Y., Dang, X., Gao, T., Lu, F., 2019. Effect of physicochemical pretreatments plus enzymatic hydrolysis on the composition and morphologic structure of corn straw. *Renewable Energy*, Elsevier, vol. 138(C), pages 502-508. <https://DOI:10.1016/j.renene.2019.01.118>

171. Zhao L, Sun ZF, Zhang CC, Nan J, Ren NQ, Lee DJ, Chen C. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives. *Bioresour Technol.* 2022 Jan;343:126123. <https://doi:10.1016/j.biortech.2021.126123>

172. Usmani, Z., Sharma, M., Gupta, P., Karpichev, Y., Gathergood, N., Bhat, R., Gupta, V.K., Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource Technology*, Volume 304, 2020, 123003, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123003>

173. Zhang J, Zhang X, Yang M, Singh S, Cheng G. Transforming lignocellulosic biomass into biofuels enabled by ionic liquid pretreatment. *Bioresour Technol.* 2021 Feb;322:124522. <https://doi:10.1016/j.biortech.2020.124522>

174. Ma, C.-Y., Gao, X., Peng, X.-P., Gao, Y.-F., Liu, J., Wen, J.-L., Yuan, T.-Q., Microwave-assisted deep eutectic solvents (DES) pretreatment of control and transgenic poplars for boosting the lignin valorization and cellulose bioconversion, *Industrial Crops and Products*, Volume 164, 2021, 113415, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113415>

175. Saberi-Riseh, R., Vazvani, M. G., Hassanisaadi, M., & Thakur, V. K. (2024). Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries. *Industrial Crops and Products*, 208, Article 117904. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904>

176. Mohsin Raza, Jawad Mustafa, Ali Hassan Al-Marzouqi, Basim Abu-Jdayil, Isolation and characterization of cellulose from date palm waste using rejected brine solution, *International Journal of Thermofluids*, Volume 21, 2024, 100548, <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100548>.

177. Alichó James, Modise Sekomeng Johannes, MtunziFaksFanyana, Francis Ojo and Okoli Joseph Bamidele «Extraction and characterization of α -cellulose-rich residue from maize (Zeamaysl.) husk» *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 57 (9-10), 935-944 (2023)

178. Kateřina Hájková, Tereza Jurczyková, Michaela Filipi, Jiří Bouček, Chemical pulp from corn stalks, *Biotechnology Reports*, Volume 37, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2023.e00786>.

179. M.AbdullahiIllela. Sanusi Nuhu. Umar Jibril. UmarAbubakarMunkaila«Study on the Production of Pulp from Corn Cob» *International Journal of Advances in Engineering and Management (IJAEM)*

180. Narendra Reddy, Yiqi Yang, Natural cellulose fibers from soybean straw, *Bioresource Technology*, Volume 100, Issue 14, 2009, Pages 3593-3598, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.063>

181. Qiaoyangzi Lei, Tian Ren, Green preparation of size-controllable cellulose nanofibers from buckwheat husks, *LWT*, Volume 217, 2025, 117411, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2025.117411>

182. Melesse, Getu T., Hone, Fekadu G., Mekonnen, Mulualem A., Extraction of Cellulose from Sugarcane Bagasse Optimization and Characterization, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 1712207, 10 pages, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/1712207>

183. A.K.Battalova, Zh.E.Ibraeva, S.K.Kabdrakhmanova, K.Akatan, E.Shaimardan, A.Demeukhan, A.Tursyngazykyzy, M.M.Beisebekov, A.M.Maussumbayeva «Comparative characteristics of microcrystalline cellulose obtained from the rice waste production of Kazakhstan» *Chemical Bulletin of Kazakh National*, 2024, 4:14-23. <https://doi.org/10.15328/cb1386>

184. Saberi-Riseh, R., Vazvani, M. G., Hassanisaadi, M., & Thakur, V. K. (2024). Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries. *Industrial Crops and Products*, 208, Article 117904. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904>

185. А.Т. Таурбеков, Б.Б. Қайдар, Т.В. Черноглазова, З.А. Мансуров Получение целлюлозных волокон из опавших листьев карагача Горение и плазмохимия 18 (2020) 141-148

186. Denisova, M.N. Production of Cellulose from Oat-Processing Waste by the Hydrotropic Method Followed by the Synthesis of Cellulose Nitrates. *Theor Found Chem Eng* 52, 648–652 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0040579518040061>

187. Ruan, T., Zeng, R., Yin, X. Y., Zhang, S. X., and Yang, Z. H. (2016). «Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biomass as a biofuel feedstock by enzymatic hydrolysis» *BioRes.* 11(1), 2372-2380 <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.1.2372-2380>

188. Demirbaş, A. (2005). Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Products in the Aqueous Medium. *Energy Sources*, 27(13), 1235–1243. <https://doi.org/10.1080/009083190519357>

189. Klemm D, Schumann D, Kramer F, Heßler N, Koth D, Sultanova B (2009) Nanocellulose materials – different cellulose, different functionality. *Macromol Symp* 280(1):60–71. <https://doi.org/10.1002/masy.200950608>

190. Nechyporchuk O, Belgacem MN, Bras J (2016) Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Ind Crop Prod* 93:2–25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

191. Fajardo AR, Pereira AGB, Muniz EC (2015) Hydrogels nanocomposites based on crystals, whiskers and fibrils derived from biopolymers.

In: Thakur V, Thakur M (eds) Eco-friendly polymer nanocomposites. Advanced structured materials, vol 74. Springer, New Delhi, pp 43–71

192. De France KJ, Hoare T, Cranston ED (2017) Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. *Chem Mater* 29(11):4609–4631. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>

193. Hebeish A, Farag S, Sharaf S, Shaheen TI (2014) Thermal responsive hydrogels based on semi-interpenetrating network of poly (NIPAm) and cellulose nanowhiskers. *Carbohydr Polym* 102:159–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.054>

194. Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindstrom T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A (2011) Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angew Chem Int Ed Engl* 50(24):5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>

195. Goetz L, Mathew A, Oksman K, Gatenholm P, Ragauskas AJ (2009) A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydr Polym* 75(1):85–89. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.06.017>

196. Bello, F., Chimphango, A. Non-catalyzed formic acid-based process for preparing thermally stable spherical cellulose nanocrystals from mango seed husk. *Biomass Conv. Bioref.* 14, 1133–1148 (2024). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03245-y>

197. Hebeish A, Farag S, Sharaf S, Shaheen TI (2014) Thermal responsive hydrogels based on semi-interpenetrating network of poly (NIPAm) and cellulose nanowhiskers. *Carbohydr Polym* 102:159–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.054>

198. Adil Bahloul, Zineb Kassab, Mehdi El Bouchti, Hassan Hannache, Abou El Kacem Qaiss, Mina Oumam, Mounir El Achaby, Micro- and nano-structures of cellulose from eggplant plant (*Solanum melongena* L) agricultural residue, *Carbohydrate Polymers*, Volume 253, 2021, 117311, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117311>

199. Kassab, Z., El Achaby, M., Tamraoui, Y., Sehaqui, H., Bouhfid, R., & Qaiss, A. E. K. (2019). Sunflower oil cake-derived cellulose nanocrystals: Extraction, physico-chemical characteristics and potential application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.049>

200. Kassab, Z., Syafri, E., Tamraoui, Y., Hannache, H., Qaiss, A. E. K., & El Achaby, M. (2020). Characteristics of sulfated and carboxylated cellulose nanocrystals extracted from *Juncus* plant stems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154 (July 2020), 1419–1425. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.023>

201. Kassab, Z., Aziz, F., Hannache, H., Ben Youcef, H., & El Achaby, M. (2019). Improved mechanical properties of kappa-carrageenan-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 1248–1256. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.030>

202. Fortunati, E., Puglia, D., Monti, M., Peponi, L., Santulli, C., Kenny, J. M., & Torre, L. (2013). Extraction of cellulose nanocrystals from *Phormium tenax*

fibres. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2), 319–328.
<https://doi.org/10.1007/s10924-012-0543-1>

203. Li Wang, Qihua Cui, Siwen Pan, Yige Li, Yajie Jin, Huijiao Yang, Tao Li, Qiang Zhang, Facile isolation of cellulose nanofibers from soybean residue, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, Volume , 2021, 100172, <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100172>.

204. Agustín González, Gabriela Gastelú, Gabriela N. Barrera, Pablo D. Ribotta, Cecilia I. Álvarez Igarzabal, Preparation and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products, *Food Hydrocolloids*, Volume 89, 2019, Pages 758–764, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.051>

205. Qiaoyangzi Lei, Tian Ren, Green preparation of size-controllable cellulose nanofibers from buckwheat husks, *LWT*, Volume 217, 2025, 117411, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2025.117411>.

206. Mahfoudhi N, Boufi S (2016) Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. *Cellulose* 23(6):3691–3701. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1074-z>

207. Syverud K, Pettersen SR, Draget K, Chinga-Carrasco G (2014) Controlling the elastic modulus of cellulose nanofibril hydrogels – scaffolds with potential in tissue engineering. *Cellulose* 22(1):473–481. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0470-5>

208. Saito T, Uematsu T, Kimura S, Enomae T, Isogai A (2011) Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* 7(19):8804. <https://doi.org/10.1039/c1sm06050c>

209. Wang W, Zhang X, Teng A, Liu A (2017) Mechanical reinforcement of gelatin hydrogel with nanofiber cellulose as a function of percolation concentration. *Int J Biol Macromol* 103:226–233. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.027>

210. A. Battalova, K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, Zh. Ibraeva, M. Beisebekov, E. Shaimardan, N. Kantay, A. Dzhumanazarova, K. S. Joshy, S. Thomas «Isolation of Cellulose Nanofibers From Sunflower Seed Husks via Formic Acid Hydrolysis» *Journal of Polymer Science*, (2024), <https://doi.org/10.1002/pol.20240485>

211. M. Rizwan, S. Rubina Gilani, A. Iqbal Durani, and S. Naseem, “Materials Diversity of Hydrogel: Synthesis, Polymerization Process and Soil Conditioning Properties in Agricultural Field,” *Journal of Advanced Research* 33 (2021): 15–40, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2021.03.007>

212. P. M. RajenKundu, B. Chhirang, and B. Das, “Cellulose Hydrogels: Green and Sustainable Soft Biomaterials,” *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5 (2022): 100252, <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100252>.

213. C.C. Qin, S. Y. H. Abdalkarim, Y. Zhou, Y. Hou-Yong, and X. He, “Ultrahigh Water-Retention Cellulose Hydrogels as Soil Amendments for Early

Seed Germination Under Harsh Conditions,” *Journal of Cleaner Production* 370 (2022): 133602, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133602>

214. Mohd Amin MCI, Ahmad N, Pandey M, Jue Xin C (2014) Stimuli-responsive bacterial cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels for oral controlled release drug delivery. *Drug Dev Ind Pharm* 40(10):1340–1349 <https://doi.org/10.3109/03639045.2013.819882>

215. Hebeish A, Farag S, Sharaf S, Shaheen TI (2014) Thermal responsive hydrogels based on semi-interpenetrating network of poly (NIPAm) and cellulose nanowhiskers. *Carbohydr Polym* 102:159–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.054>

216. Dash R, Foston M, Ragauskas AJ (2013) Improving the mechanical and thermal properties of gelatin hydrogels cross-linked by cellulose nanowhiskers. *Carbohydr Polym* 91(2):638–645. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.080>

217. Muhammad Faris Hamid, Balamurugan Karuppaiah, Muhammad Zakria Tariq, Moonwoo La, Dongwhi Choi, Sung Jea Park, Optimized preparation of alginate/nanocellulose/polypyrrole composite hydrogel via in-situ polymerization for high-efficiency solar desalination and wastewater purification, *Chemosphere*, Volume 371, 2025, 144064, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144064>.

218. El Fawal, G. F., Abu-Serie, M. M., Hassan, M. A. and Elnouby, M. S. Hydroxyethyl cellulose hydrogel for wound dressing: Fabrication, characterization and in vitro evaluation. *International Journal Biological Macromolecules*. 2018; Volume 111; P.649-659. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.040>

219. Bin Jeremiah D. Barba, Charito T. Aranilla, Lorna S. Relleve, Veriza Rita C. Cruz, Jeanina Richelle Vista, Lucille V. Abad, Hemostatic granules and dressing prepared from formulations of carboxymethyl cellulose, kappa-carrageenan and polyethylene oxide crosslinked by gamma radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 144, 2018, Pages 180-188, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.08.009>.

220. Yu, s., Zhang, X., Tang, G., Tian, L., Liu, D., Liu, Y., Yang, X. and Pan, W. A novel pH-induced thermosensitive hydrogel composed of carboxymethyl chitosan and poloxamer crosslinked by glutaraldehyde for ophthalmic drug delivery. *Carbohydrate Polymers*. 2017;155;208-217. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.073>

221. Wang, T., Chen, L., Shen, T. & Wu, D. Preparation and properties of a novel thermo-sensitive hydrogel based on chitosan/ hydroxypropyl methylcellulose/glycerol. *Biological Macromolecules*. 2016;93(Part A);775-782. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.038>

222. Aouada FA, de Moura MR, Orts WJ, Mattoso LH (2011) Preparation and characterization of novel micro- and nanocomposite hydrogels containing cellulosic fibrils. *J Agric Food Chem* 59(17):9433–9442. <https://doi.org/10.1021/jf202347h>

223. Rodrigues FHA, Spagnol C, Pereira AGB, Martins AF, Fajardo AR, Rubira AF, Muniz EC (2014) Superabsorbent hydrogel composites with a focus on

hydrogels containing nanofibers or nanowhiskers of cellulose and chitin. *J Appl Polym Sci* 131(2):1–13. <https://doi.org/10.1002/app.39725>

224. Mahfoudhi N, Boufi S (2016) Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. *Cellulose* 23(6):3691–3701. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1074-z>

225. Boufi S (2014) Nanofibrillated cellulose: sustainable nanofiller with broad potentials use. In: Hakeem K, Jawaid M, Rashid U (eds) *Biomass and bioenergy*. Springer, Cham, pp 267–305

226. Bayer, T., Cuning, B.V., Šmíd, B. et al. Spray deposition of sulfonated cellulose nanofibers as electrolyte membranes in fuel cells. *Cellulose* 28, 1355–1367 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03593-w>

227. Selyanchyn, O.; Bayer, T.; Klotz, D.; Selyanchyn, R.; Sasaki, K.; Lyth, S.M. Cellulose Nanocrystals Crosslinked with Sulfosuccinic Acid as Sustainable Proton Exchange Membranes for Electrochemical Energy Applications. *Membranes* 2022,12, 658. <https://doi.org/10.3390/membranes12070658>

228. Chen, CC., Wang, CC. Crosslinking of cotton cellulose with succinic acid in the presence of titanium dioxide nano-catalyst under UV irradiation. *J Sol-Gel Sci Technol* 40, 31–38 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10971-006-8319-5>

229. Hassan, M.; Tucker, N.; Le Guen, M. Thermal, mechanical and viscoelastic properties of citric acid-crosslinked starch/cellulose composite foams. *Carbohydr. Polym.* 2019, 230, 115675. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

230. Salas C, Nypelö T, Rodriguez-Abreu C, Carrillo C, Rojas OJ (2014) Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 19(5):383–396. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>

231. Saito T, Uematsu T, Kimura S, Enomae T, Isogai A (2011) Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* 7(19):8804. <https://doi.org/10.1039/c1sm06050c>

232. Syverud K, Pettersen SR, Draget K, Chinga-Carrasco G (2014) Controlling the elastic modulus of cellulose nanofibril hydrogels – scaffolds with potential in tissue engineering. *Cellulose* 22(1):473–481. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0470-5>

233. Yang J, Xu F (2017) Synergistic reinforcing mechanisms in cellulose nanofibrils composite hydrogels: interfacial dynamics, energy dissipation, and damage resistance. *Biomacromolecules* 18(8):2623–2632. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00730>

234. Mahfoudhi N, Boufi S (2016) Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. *Cellulose* 23(6): 3691–3701. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1074-z>

235. Yue Y, Han J, Han G, French AD, Qi Y, Wu Q (2016) Cellulose nanofibers reinforced sodium alginate-polyvinyl alcohol hydrogels: core-shell structure formation and property characterization. *Carbohydr Polym* 147:155–164. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.005>

236. Maitra, Jaya & Shukla, Vivek. (2014). Cross-linking in hydrogels - a review. *Am J Polym Sci.* 4. 25-31. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20140402.01>
237. Winarti, C.; Kurniati, M.; Arif, A.B.; Sasmitaloka, K.S.; Nurfadila. Cellulose-based nanohydrogel from corncob with chemicalcrosslinkingmethods.In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Proceedings of the 11th IAPR International Conferenceon Biometrics (ICB 2019)*, Quensland, Australia, 20–23 February 2018; IOP Publishing Ltd.: Bristol, UK, 2019; Volume 209, p. 12043. <https://DOI10.1088/1755-1315/209/1/012043>
238. Distantina, S.; Rochmadi, S.; Fahrurrozi, M.;Wiratni, M. Preparation of hydrogel based on glutaraldehyde-crosslinked carrageenan.In *2012 3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Proceedings of the International Proceedings ofChemical, Biological and Enviromental Engineering (IPCBEE 2012)*, Jeju Island, Korea, 29–30 June 2012; IACSIT Press: JurongWest, Singapore; Volume 38.
239. Dalton, P.D.; Hostert, C.; Albrecht, K.; Moeller, M.; Groll, J. Structure and properties of urea-crosslinked star poly[(ethyleneoxide)-ran-(propyleneoxide)] hydrogels. *Macromol. Biosci.* 2008, 8, 923–931. <https://doi.org/10.1002/mabi.200800080>
240. Demitri, C.; Sole, R.D.; Scalera, F.; Sannino, A.; Vasapollo, G.; Maffezzoli, A.; Ambrosio, L.; Nicolas, L. Novel superabsorbentcellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 2453–2460. <https://doi.org/10.1002/app.28660>
241. Valtech Diagnostic Inc. Formaldehyde, 37% w/w Safety Data Sheet; Valtech Diagnostic Inc.: Pennsylvania, PA, USA, 2013; Volume 77.
242. Sannino, A.; Demitri, C.; Madaghiele, M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications. *Materials* 2009, 2,353–373. <https://doi.org/10.3390/ma2020353>
243. Sayed, A.A.E.; Mahmoud, M.S.A.; Helal, A.A. Synthesis of chitosan hydrogel polymer for removal of radioactive organic researchwaste prior to treatment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2020, 100, 1–15. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1861259>
244. Zhou, Y.; Fu, S.; Liu, H.; Yang, S.; Zhan, H. Removal of methylene blue dyes from wastewater using cellulose-based superadsorbenthydrogels. *Polym. Eng. Sci.* 2011, 51, 2417–2424. <https://doi.org/10.1002/pen.22020>
245. Florit, M.G.; Pardo, A.; Domingues, R.M.A.; Graca, A.L.; Babo, P.S.; Reis, R.L.; Gomes, M.E. Natural-based hydrogels for tissueengineeringapplications. *Molecules* 2020, 25, 5858. <https://doi.org/10.3390/molecules25245858>
246. Alven, S.; Aderibigbe, B.A. Chitosan and cellulose-based hydrogels for wound management. *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 9656.<https://doi.org/10.3390/ijms21249656>
247. Montesano, F.F.; Parente, A.; Santamaria, P.; Sannino, A.; Serio, F. Biodegradable superabsorbent hydrogel increaseswaterretention properties of growing media and plant growth. *Agric. Agric. Sci. Procedia* 2015, 4, 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.03.052>

248. Chang, C.; Duan, B.; Cai, J.; Zhang, L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.04.033>
249. Franklin, D.S.; Guhanathan, S. Synthesis and characterization of citric acid-based pH-sensitive biopolymeric hydrogels. *Polymer Bulletin* 2014, 71, 93–110. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-1047-4>
250. Sannino, A.; Demitri, C.; Madaghiele, M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications. *Materials* 2009, 2, 353–373. <https://doi.org/10.3390/ma2020353>
251. Nasution, H.; Harahap, H.; Dalimunthe, N.F.; Ginting, M.H.S.; Jaafar, M.; Tan, O.O.H.; Aruan, H.K.; Herfananda, A.L. Hydrogel and Effects of Crosslinking Agent on Cellulose-Based Hydrogels: A Review. *Gels* 2022, 8, 568. <https://doi.org/10.3390/gels8090568>
252. J. M. G. Vasquez and T. P. Tumolva, «Synthesis and Characterization of a Self-Assembling Hydrogel from Water-Soluble Cellulose Derivatives and Sodium Hydroxide/Thiourea Solution», vol. 5, no. 2, pp. 60–65, 2015, <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.171184>
253. A. Sannino, C. Demitri, and M. Madaghiele, «Biodegradable Cellulose-based Hydrogels», *Materials (Basel)*, vol. 2, pp. 353–373, 2009, <https://doi.org/10.3390/ma2020353>
254. J. Tao, W. Zhang, L. Liang, and Z. Lei, «Subject Category: Subject Areas: Effects of eco-friendly superabsorbent polymers on seed germination and seedling growth of maize», *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, p. 171184, 2018. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.171184>
255. C. Demitri, F. Scalera, M. Madaghiele, A. Sannino, and A. Maffezzoli, «Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture», *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2013, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/435073>
256. P. Milani, D. França, A. G. Balieiro, and R. Faez, «Polymers and its applications in agriculture» *Polimeros*, vol. 27, no. 3, pp. 256–266, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.09316>
257. G. Cannazza, A. Cataldo, E. De Benedetto, C. Demitri, M. Madaghiele, and A. Sannino, «Experimental Assessment of the Use of a Novel Superabsorbent polymer (SAP) for the Optimization of Water Consumption in Agricultural Irrigation Process», *Water*, vol. 6, pp. 2056–2069, 2014, <https://doi.org/10.3390/w6072056>
258. A. Fathi and D. B. Tari, «Effect of Drought Stress and Its Mechanism in Plants», *Int. J. Life Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–6, 2016. <http://dx.doi.org/10.3126/ijls.v10i1.14509>
259. E.M.O. Chiellini, P. Cinelli, S. D. Antone, and V. I. Ilieva, «Environmentally degradable polymeric materials (EDPM) in agricultural applications - an overview», *Polimery*, vol. 47, no. 7, pp. 538–544, 2002. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2002.538>
260. P.K. Upadhyay, A.L. Jat, and R.K. Singh, «Hydrogel: The Potentialities to Produce More Crops per Drop in Agriculture», *Pop. Kheti*, no.

January, pp. 154-158, 2014. L. Du, J. Wang, Y. Zhang, C. Qi, M. P. Wolcott, and Z. Yu, «Preparation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from the Bio-ethanol Residuals», *Nanomaterials*, vol. 7, no. 51, pp. 1-12, 2017, <https://doi.org/10.3390/nano7030051>

261. C.H.N. Sieger, A. G. M. Kroon, J. G. Batelaan, and C. G. Van Ginkel, «Biodegradation of carboxymethyl celluloses by *Agrobacterium* CM-1», *Carbohydr. Polym.*, no. 95, pp. 137–143, 1995. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(95\)00039-A](https://doi.org/10.1016/0144-8617(95)00039-A)

262. Y. Diao, M. Song, Y. Zhang, L. Shi, Y. Lv, and R. Ran, «Enzymic Degradation of Hydroxyethyl Cellulose and Analysis of the Substitution Pattern Along the Polysaccharide Chain» *Carbohydr. Polym.*, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.089>

263. M. Rizwan et al., «pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications», *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 4, 2017, <https://doi.org/10.3390/polym9040137>

264. A. Battalova, S. Kabdrakhmanova, K. Akatan, E. Shaimardan, M. Beisebekov, A. Karzhaubayeva, N. Kantay, Zh. Ibraeva, S. Thomas «Synthesis and Application of Biodegradable Cellulose Hydrogels From Sunflower Husks as a Water-Retaining Material in Agriculture» *Journal of Polymer Science*, (2024), <https://doi.org/10.1002/pol.20240486>

265. S.M.F. Kabir, P.P. Sikdar, B.H.M.A. Rahman, and B.A. Ali, «Cellulose – based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications», *Prog. Biomater.*, vol. 7, no. 3, pp. 153–174, 2018, <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0095-0>

266. H. Zhu, S. Chen, H. Duan, J. He, Y. Luo, Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies, *Int. J. Biol. Macromol.* (2023), 123213

267. J. Yang, X. Chen, J. Zhang, Y. Wang, H. Wen, J. Xie, Role of chitosan-based hydrogels in pollutants adsorption and freshwater harvesting: a critical review, *Int. J. Biol. Macromol.* 189 (2021) 53–64.

268. A.G. Pereira, F.H. Rodrigues, A.T. Paulino, A.F. Martins, A.R. Fajardo, Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: a review, *J. Clean. Prod.* 284 (2021), 124703.

269. W. Wang, J. Hu, R. Zhang, C. Yan, L. Cui, J. Zhu, A pH-responsive carboxymethyl cellulose/chitosan hydrogel for adsorption and desorption of anionic and cationic dyes, *Cellulose* 28 (2021) 897–909.

270. X. Li, X. Wang, T. Han, C. Hao, S. Han, X. Fan, Synthesis of sodium lignosulfonate-guar gum composite hydrogel for the removal of Cu^{2+} and Co^{2+} , *Int. J. Biol. Macromol.* 175 (2021) 459–472.

271. Honglin Zhu, Sunni Chen, Yangchao Luo, Adsorption mechanisms of hydrogels for heavy metal and organic dyes removal: A short review, *Journal of*

Agriculture and Food Research, Volume 12, 2023, 100552,
<https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100552>

272. Jing Chen, Xuyang Jiang, Dezhong Yin,* and Wei Zhang Preparation of a Hydrogel-Based Adsorbent for Metal Ions through High Internal Phase Emulsion Polymerization *ACS Omega* 20205(32), 19920-19927
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b03405>

273. Hoang, M. T., Pham, T. D., Verheyen, D., Nguyen, M. K., Pham, T. T., Zhu, J., et al. (2020). Fabrication of Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane Incorporated with Cellulose Nanocrystals for Removal of Cu(II) and Pb(II). *Chem. Eng. Sci.* 228, 115998. doi:10.1016/j.ces.2020.115998

274. Luqman Ali Shah, Majid Khan, Rida Javed, Murtaza Sayed, Muhammad Saleem Khan, Abbas Khan, Mohib Ullah, Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions, *Journal of Cleaner Production*, Volume 201, 2018, Pages 78-87.

275. Patil, Ragini. (2022). Hydrogels: Promising Adsorbent for Heavy Metal Ions For Waste Water Treatment. 9. 748– 761 (2022).
<https://www.researchgate.net/publication/361764482>

276. Verhulsel, M.; Vignes, M.; Descroix, S.; Malaquin, L.; Vignjevic, D.M.; Viovy, J.L. A review of microfabrication and hydrogel engineering for micro-organs on chips. *Biomaterials* 2014, 35, 1816–1832.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.11.021>

277. Ding, R.; Yu, X.; Wang, P.; Zhang, J.; Zhou, Y.; Cao, X.; Tang, H.; Ayres, N.; Zhang, P. Hybrid photosensitizer based on amphiphilic block copolymer stabilized silver nanoparticles for highly efficient photodynamic inactivation of bacteria. *RSC Adv.* 2016, 6, 20392–20398.
<https://doi.org/10.1039/C6RA01660J>

278. Pan, L.; Yu, G.; Zhai, D.; Lee, H.R.; Zhao, W.; Liu, N.; Wang, H.; Tee, B.C.K.; Shi, Y.; Cui, Y.; et al. Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, 109, 9287–9292. <https://doi.org/10.1073/pnas.1202636109>

279. Koetting, M.C.; Guido, J.F.; Gupta, M.; Zhang, A.; Peppas, N.A. pH-responsive and enzymatically-responsive hydrogel microparticles for the oral delivery of therapeutic proteins: Effects of protein size, crosslinking density, and hydrogel degradation on protein delivery. *J. Control. Release* 2016, 221, 18–25.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.11.023>

280. Wang, W., Yuan, T., Wang, K., Cui, B., Dai, Y., 2012. Combination of biological pretreatment with liquid hot water pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis of *Populus tomentosa*. *Bioresour. Technol.* 107, 282–286.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.116>

281. Xu, F., Chen, H., Li, Z., 2001. Solid state production of lignin peroxidase (LiP) and manganese peroxidase (MnP) by *Phanerochaete chrysosporium* using steam exploded straw as substrate. *Bioresour. Technol.* 80, 149–151. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00082-7)

282. Dhiman, S.S., Haw, J., Kalyani, D., Kalia, V.C., Kang, Y.C., Lee, J., 2015. Simultaneous pretreatment and saccharification: green technology for

enhanced sugar yields from biomass using a fungal consortium. *Bioresour. Technol.* 179, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.059>

283. Cianchetta, S., Maggio, B.D., Burzi, P.L., Galletti, S., 2014. Evaluation of selected white-rot fungal isolates for improving the sugar yield from wheat straw. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 173, 609–623. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-014-0869-3>

284. Zhang, Y.H.P., 2008. Reviving the carbohydrate economy via multi-product biorefineries. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35, 367–375. <https://doi.org/10.1007/s10295-007-0293-6>

285. Hoare, T.R.; Kohane, D.S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer* 2008, 49, 1993–2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>

286. Вураско А.В., Жвирблите А.К., Галимова А.Р., Дрикер Б.Н. Получение целлюлозы окислительно – органосольвентным способом. Методические указания. Екатеринбург 2008

287. Imasheva A.A., Kabdrakhmanova S.K., Ibraeva J.E., Kudaibergenov S.E., Akatan K., Abilev M. B. Mayli daqil qaldiğınan organosolventtik ädispen celluloza alw mümkinşiligin zerttew. *Vestnik Nyats RK. Vypusk 1(81), Mart 2020.* S.35-38

288. Ganji F, Vasheghani-Farahani E, “Hydrogels in controlled drug delivery systems”, *Iran Polym J*, 18, 63-88, 2009

289. Ling Z., Tuo W., Mohamadamin M., Michael S.C., Cheng H.N., Xue K., Markus B., Antje P., Thomas R., Holly K., Christopher D.D., Sunghyun N., Vincent J.E., Seong H.K., Feng X., French A.D. Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose // *Cellulose*. - 2019. - № 26. - P. 305–328.

290. Sintu R., Dan Y., Enrique G.D., Esther G.W. Progress and Opportunities in the Characterization of Cellulose – An Important Regulator of Cell Wall Growth and Mechanics // *Front Plant Sci*. -2019. - №9. - P. 1894.

291. Freitas P.A.V., González-Martínez C., Chiralt A. Influence of the cellulose purification process on the properties of aerogels obtained from rice straw // *Carbohydr Polym.* – 2023. – Vol. 312. P. 120805. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120805>

292. Nzereogu P.U. et al. Silica extraction from rice husk: Comprehensive review and applications // *Hybrid Advances*. – 2023. – Vol. 4. – ID. 100111. <http://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100111>

293. Nasir A., Adrus N., Bohari S.P.M. Rice husk as potential resource for biomedical applications: a review // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2022. – Vol. 56, Is. 9–10. – P. 911–928. <http://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.81>

294. Samsalee N., Meerasri J., Sothornvit R. Rice husk nanocellulose: Extraction by high-pressure homogenization, chemical treatments and characterization // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. – 2023. – Vol. 6. – ID.100353. <http://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100353>

295. Onoja D.A., Ahemen I., Iorfa T.F. Synthesis and characterization of cellulose based nanofibres from rice husk // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – Vol.11. – P.80-87. <http://doi.org/10.9790/4861-1102038087>
296. 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. P. 53-63. doi:10.17221/274/2014-SWR.
297. Cao Y., Tan H. (2004) Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. *Journal of Molecular Structure*, №705. – P. 189-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.07.010>.
298. Zghari B., Hajji L., Boukir A. (2018) 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.*, № 9 (2). – P. 641-654. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.2.71>.
299. Stefan Cichosz, Anna Masek. IR (2020) Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supra molecular Structure. *Materials*, № 13(20). – P. 4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.
300. Kacuráková M., Smith A.C., Gidley M.J., Wilson R.H. (2002) Molecular Interactions in Bacterial Cellulose Composites Studied by 1D FT-IR and Dynamic 2D FT-IR Spectroscopy. *Carbohydrate Research*, № 337 (12). – P. 1145. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(02\)00102-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(02)00102-7).
301. Kian L.K., Jawaid M., Ariffin H., Alothman O.Y. (2017) Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *Int. J. Biol. Macromol.*, № 103. – P. 931. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.135>.
302. Haafiz M.K.M., Hassan A., Zakaria Z., Inuwa I.M. (2014) Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydr Polym.*, №103. – P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.055>.
303. 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). – P. 107–118. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1097-5>.
304. Collazo-Bigliardi S., Ortega-Toro R., Chiralt Boix A. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk // *Carbohydr Polym.* – 2018. – Vol. 191. – P. 205–215. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.022>
305. Andalia R. et al. Isolation and characterization of cellulose from rice husk waste and sawdust with chemical method // *Jurnal Natural*. – 2020. – Vol. 20, Is. 1. – P. 6–9. <http://doi.org/10.24815/jn.v20i1.12016>
306. Ahmad Zuliahani, Roziaizan Nurul Nadhirah, Rahman Rozyanty, Mohamad Ahmad Faiza, Wan Ismail Wan Izhan Nawawi Isolation and Characterization of Microcrystalline Cellulose (MCC) from Rice Husk (RH) // *MATEC Web of Conferences*. – 2016. – 47, 05013 <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164705013>

307. Alfred French D. (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, № 21. P. 885–896. doi:10.1007/s10570-013-0030-4.

308. Podgorbunskikh E.M., Bychkov A.L., Bulina N.V., Lomovskii O.I. (2018) Disordering of the crystal structure of cellulose under mechanical activation. *Journal of Structural Chemistry*, № 59. –P. 201-208. doi:10.1134/s0022476618010328

309. Roman M, William TW, “Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose”, *Biomacromolecules* 5:1671-1677, 2004 <https://doi.org/10.1021/bm034519>

310. Marin Diana C., Vecchio Antonela, Ludueña Leandro N., Fasce Diana, Alvarez Vera A., Stefani Pablo M. Revalorization of rice husk waste as a source of cellulose and silica // *Fibers and Polymers*. – 2015. – 16(2), 285–293 <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0285-5>

311. Qiuming Wang, Orcid, Walter C. Wilfong, Orcid, Brian W. Kail, Yang Yu, McMahan L. Gray. Novel, “Polyethylenimine–Acrylamide/SiO₂ Hybrid Hydrogel Sorbent for Rare-Earth-Element Recycling from Aqueous Sources”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 11, 10947–10958, 2017 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02851>

312. Shah, M.K.; Azad, A.K.; Nawaz, A.; Ullah, S.; Latif, M.S.; Rahman, H.; Alsharif, K.F.; Alzahrani, K.J.; El-Kott, A.F.; Albrakati, A.; et al., “Formulation Development, Characterization and Antifungal Evaluation of Chitosan NPs for Topical Delivery of Voriconazole In Vitro and Ex Vivo”, *Polymers*, 14, 135, 2022 DOI:[10.3390/polym14010135](https://doi.org/10.3390/polym14010135)

313. Gala, S., Mao, Y., Bao, X., Ma, B., Pan, Y., and Huang, J., "Preparation of high water-absorbing hydrogel based on grafted micro/nano cellulose," *BioResources* 16(1), 1256-1275, 2021 DOI:[10.15376/biores.16.1.1256-1275](https://doi.org/10.15376/biores.16.1.1256-1275)

314. A.L. Buyanov, I.V. Gofman, A.K. Khripunov, A.A. Tkachenko, E.E. Ushakova, “Highstrength biocompatible hydrogels based on poly(acrylamide) and cellulose: synthesis, mechanical properties and perspectives for use as artificial cartilage”, *Polym. Sci. A* 55, 302–312, 2013 DOI:[10.1134/S0965545X13050027](https://doi.org/10.1134/S0965545X13050027)

315. Bajpai AK, Giri A, “Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals”, *FunctPolym*, 53, 125-141, 2002 DOI:[10.1016/S1381-5148\(02\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00168-2)

316. Wang C, Yu B, Knudsen B, Harmon J, Moussy F, Moussy Y, “Synthesis and performance of novel hydrogels coatings for implantable glucose sensors”, *Biomacromolecules*, 9, 561-567, 2008 DOI:[10.1021/bm701102y](https://doi.org/10.1021/bm701102y)

317. Siepmann J, Peppas NA, “Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)”, *Adv Drug Deliv Rev*, 48, 139-157, 2001 DOI:[10.1016/s0169-409x\(01\)00112-0](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00112-0)

318. Fariba Ganji, Samira Vasheghani-Farahani, Ebrahim Vasheghani-Farahani, “Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review”, *Iranian Polymer Journal*, 19(5):375-398 2010

319. FAO, Standard operating procedure for soil pH determination. Rome, Italy, FAO. 2021. <https://openknowledge.fao.org/handle/20.500.14283/cb3637en>
320. Gangadevi Sennakesavan, Mohammad Mostakhdemin, L.K. Dkhar, Ali Seyfoddin, S.J. Fatihhi, “Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review”, *Polymer Degradation and Stability* 180, 109308, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>
321. Chunyu Chang, Bo Duan, Jie Cai, Lina Zhang, “Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery”, *European Polymer Journal*, 46, 92–100, 2010 <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.04.033>
322. Adhemar Watanuki Filho, Ricardo Tokio Higuti, Marcia Regina de Moura, Fauze Ahmad Aouada, “Synthesis, Application and Effect of Hybrid Nanocomposites Based on Hydrogel and Nanoclay in Cement-Mortars”, *Polymers*, 14, 21, (4564), 2022 <https://doi.org/10.3390/polym14214564>
323. Nesrinne, S., Djamel, A. “Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels”, *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.027>
324. Lele, B.S., Hoffman, A.S., “Mucoadhesive drug carriers based on complexes of poly(acrylic acid) and PEGylated drugs having hydrolysable PEG-anhydride-drug linkages”, *J. Control. Release*, 69, 237–248, 2000 DOI: [10.1016/s0168-3659\(00\)00303-5](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(00)00303-5)
325. Hua Li, Fukun Lai, “Modeling of Ionic-Strength-Sensitive Hydrogel: Effect of Initial Distance Between the Fixed Charges”, *Soft Materials*, 11, 1, (13-21), 2013 <https://doi.org/10.1080/1539445X.2010.548889>
326. Ken-ichi Kurumada, Atsushi Suzuki, Emiko Otsuka, Susumu Baba, Youhei Seto, Keisuke Morita, Takanori Nakamura, “Effect of Residual Swelling Solvent on Nanopore Formation in Replication of Swollen Hydrogel Network”, *Gels: Structures, Properties, and Functions*, vol. 136, (113-119), 2009 https://doi.org/10.1007/978-3-642-00865-8_16
327. Das, D., Prakash, P., Rout, P. K., Baladhare, S., “Synthesis and Characterization of Superabsorbent Cellulose-based Hydrogel for Agriculture Application”, *Starch - Stärke*, 1900284, 2020 DOI: [10.1002/star.201900284](https://doi.org/10.1002/star.201900284)
328. Alula Gebregergs, “Synthesis and Characterization of Cellulose-Based Hydrogels Using Citric Acid as a Crosslinker”, Addis Ababa University Addis Ababa June 6, 2018
329. Palantöken, S., Bethke, K., Zivanovic, V., Kalinka, G., Kneipp, J., Rademann, K., “Cellulose hydrogels physically crosslinked by glycine: Synthesis, characterization, thermal and mechanical properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2019 <https://doi.org/10.1002/app.48380>
330. Akatan, K., Kabdrakhmanova, S.K., Abilev, M.B., Ibraeva, Zh. E., Nurgamit, K., Bukunova, A.S., Imasheva, A.A., “Effect of the mechanical treatment on structural features of cellulose obtained from Cannabis ruderalis JANISCH”, *Oxidation Communications*, 44.1, 231, 2021
331. Lijuan Feng, Huaiyu Yang, Xiqing Dong, Haibo Lei, Di Chen. pH-sensitive polymeric particles as smart carriers for rebar inhibitors delivery in

alkaline condition. J. APPL. POLYM. SCI. 2018
<https://doi.org/10.1002/app.45886>

332. Gabriel Alonso J., José Luis Rivera A., Ana María Mendoza M., Maria Leonor Mendez H., “Effect of temperature and pH on swelling behavior of hydroxyethyl cellulose-acrylamide hydrogel”, *e-Polymers*,150, pp. 1-9,2007 DOI:[10.1515/epoly.2007.7.1.1744](https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.1744)

333. Roman M, William TW, “Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose”, *Biomacromolecules* 5:1671-1677, 2004 <https://doi.org/10.1021/bm034519>

334. Shahin Mohammadi-Khoo, Peyman Najafi Moghadam, Amir Reza Fareghi, Nasim Movagharnezhad, “Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: Characterization and study of urea fertilizer slow releas”, *J. APPL. POLYM. SCI.*,133(5), pp. 1-9, 2016, DOI:[10.1002/app.42935](https://doi.org/10.1002/app.42935)

335. Sannino Alessandro, Demitri Christian, Madaghiele Marta, “Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications”, *Materials*, 2(2), 353–373,2009 doi:[10.3390/ma2020353](https://doi.org/10.3390/ma2020353)

336. Ramesh Vundavalli, Suresh Vundavalli, MamathaNakka, SrinivasaRao.D.,“Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming-Alternative Source For Water Resources”,*Procedia Materials Science*, 10, 548 – 554, 2015

337. Xi Cui, Jaslyn J. L. Lee, Wei NingChen, “Eco-friendly and biodegradable cellulose hydrogels produced from low cost okara: towards non-toxic flexible electronics”, *Scientific Reports*, 9:18166, 2019 <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54638-5>

338. Qi, H., Chang, C., Zhang, L., “Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose flms prepared via a green process”, *Green Chemistry*, 11, 177–184, 2009 <https://doi.org/10.1039/B814721C>

339. Peng, N. et al., “Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity”, *Carbohydrate polymers*, 137, 59–64, 2016 DOI:[10.1016/j.carbpol.2015.10.057](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.057)

340. L. Chao, B. Li, H. Du, et al., “Properties of Nanocellulose Isolated From Corncob Residue Using Sulfuric Acid, Formic Acid, Oxidative and Mechanical Methods,” *Carbohydrate Polymers* 151 (2016):716–724.

341. M. Wu, K. Liao, C. Liu, et al., “Integrated and Sustainable Preparation of Functional Nanocellulose via Formic Acid/Choline Chloride Solvents Pretreatment,” *Cellulose* 28, no. 15 (2021): 9689–9703.

342. D. S. Claudia, S. R. Juan, R. W. Markus, et al., “Optical and Mechanical Properties of Nanofibrillated Cellulose: Towards a Robust PlatForm for Nextgeneration Green Technologies,” *Carbohydrate Polymers* 126 (2015): 40–46, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.03>.

343. Y. Zhao, C. Troedsson, J.-M. Bouquet, E. M. Thompson, B. Zheng, and M. Wang, “Mechanically Reinforced, Flexible, Hydrophobic and 10 of 10 Journal of Polymer Science, 2024 UV Impermeable Starch-Cellulose Nanofibers

(CNF)-Lignin Composites With Good Barrier and Thermal Properties,” *Polymers* 13, no. 24 (2021): 4346.

344. Q. Lin, Y. Yan, X. Liu, et al., “Production of Xylooligosaccharide, Nanolignin, and Nanocellulose Through a Fractionation Strategy of Corn cob for Biomass Valorization,” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59, no. 39 (2020): 17429–17439

345. S. M. Frolov, A. S. Silantiev, I. A. Sadykov, et al., “Composition and Textural Characteristics of Char Powders Produced by Thermomechanical Processing of Sunflower Seed Husks,” *Powders* 2 (2023): 624–638, <https://doi.org/10.3390/powders2030039>.

346. N. Poonam and R. P. Chauhan, “Facile Synthesis of Nanocellulose From Wheat Straw as an Agricultural Waste,” *Iranian Polymer Journal* 31, no. 6 (2022): 771–778.

347. W. Chen, H. Yu, Q. Li, Y. Liu, and J. Li, “Ultralight and Highly Flexible Aerogels With Long Cellulose I Nanofibers,” *Soft Matter* 7, no. 21 (2011): 10360–10368.

348. N. R. Savadekar and S. T. Mhaske, “Synthesis of Nano Cellulose Fibers and Effect on Thermoplastics Starch Based Films,” *Carbohydrate Polymers* 89, no. 1 (2012): 146–151.

ҚОСЫМША – енгізу актісі

БЕКІТЕМІН
Ұжымдық қолданыстағы ұлттық ғылыми
зертханасының меңгерушісі
Ақатан Қ.
« » 2025ж.

БЕКІТЕМІН
С. Аманжолов атындағы Шығыс
Қазақстан университетінің басқарма
мүшесі - ғылыми жұмыс жөніндегі
проректор Ж.Б.
« » 2025ж.



ҒЫЛЫМИ-ИННОВАЦИЯЛЫҚ ҚЫЗМЕТ НӘТИЖЕЛЕРІН ЕНГІЗУ ТУРАЛЫ АКТ

Өскемен қ.

«30» 04 2025ж.

1. Авторлар: Батталова А.К., Қабдрахманова С.Қ.
2. Ұсыныс атауы: диссертациялық зерттеу жұмысы «Ауылшаруашылық қалдығынан алынған целлюлоза негізінде гидрогельдік материалдар әзірлеу».
3. Енгізу нысанның атауы: Ауылшаруашылық қалдығы болып табылатын күнбағыс тұқымы қауызынан алынған микро- және наноцеллюлоза негізінде гидрогельдік материалдар алу 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: мамыр 2025ж.
6. Енгізудің тиімділігі туралы қорытынды: химия және химия-биология мамандықтарына химиялық технология, жоғары молекулалық қосылыстар химиясын оқыту барысында қосымша материал және ауылшаруашылық қалдығынан целлюлоза негізінде гидрогельдік материалдар алу әдісі атты тақырыппен жоғары молекулалық қосылыстар пәні бойынша зертханалық жұмыс ретінде қолдану тиімді.

С. Аманжолов атындағы Шығыс
Қазақстан университеті, IT және
Жаратылыстану жоғары мектебі, химия
кафедрасының PhD докторанты
Батталова А.К.
«30» 04 2025ж.