

6D060600-Химия
мамандығы бойынша «философия докторы» (PhD) дәрежесін алуға
арналған диссертациялық зерттеуге

АННОТАЦИЯ

АҚАТАН ҚЫДЫРМОЛЛА

«Өсімдік тектес шикізаттан наноцеллюлозалық материалдар алу және олардың қасиетін зерттеу»

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

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

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

Күнбағыс тұқымының қауызы (SFH) – күнбағыс тұқымын май шығаруға дайындау кезінде түзілетін қосымша өнім және тұқымның жалпы

массасының 14% құрайды. SFH – ұзындығы 20-70 мм, диаметрі 6-8 мм цилиндр тәрізді, тығыздығы текше метріне 1,2 мың кг-ға дейін, ал ылғалдылығы 8%-ға дейін болады. Кейбір мәліметтерге сәйкес, SFH құрамындағы целлюлоза мөлшері массаның 40-60% құрайтындығы анықталған.

Күнбағыс өсіру Қазақстанда тұрақты түрде өсіп келе жатқан майлыдақылдар шаруашылығының жетекші саласы болып табылады. Бұл өз кезегінде күнбағыс тұқымын өңдеу өндірісін артырып, май өңдеу зауыты қалдықтарының көбеюіне әкелетіні белгілі. Май экстракциялау зауытында күнбағыс тұқымының әр 100 кг-нан шамамен 14-25 кг қауыз шығады, яғни шамамен шикізаттың $\frac{1}{4}$ бөлігін құрайды. Құрамында целлюлозалық талшықтың мөлшері көп болғандықтан, мал асқазанында қорытылу қиынға түсіп, азық ретінде таза күйінде қолдануға тиімсіз. Осыған байланысты, қазіргі кезде негізінен отын ретінде ғана қолданылып отыр. SFH-тің химиялық құрамы мен қасиеттері туралы толық зерттеулердің жеткіліксіздігінен шикізат ретінде пайдаланудың дайын технологиялары әлі де әзірленбеген. Сондықтан SFH-ті шикізат көзі ретінде толыққанды пайдалану өзекті мәселе болып табылады.

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

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

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

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер жүзеге асты:

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

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

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

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

5. НКЦ-дан пленкалық материал алу мүмкіншілігін зерттеу.

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

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

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

Алынған тәжірибелік нәтижелердің ғылыми жаңалығы

1. Алғаш рет бір жылдық өсімдіктестес шикізаттардан, атап айтқанда СbR мен SFH-тен органосольвенттік тотықтыру әдісін «жұмсақ» жағдайға дейін жетілдіре отырып, МКЦ алу мүмкіншілігі зерттелді. Оның ішінде, делигнификациялаушы агент – пероксисірке қышқылын алуға қолданылатын мұзды сірке қышқылы мен сутек асқын тотығының концентрациясы 2 есеге жуық төмендетіліп, «жұмсақ» жағдайда алынған СbR мен SFH шығымы сәйкесінше 50,6% және 47,8% болатындығы тұжырымдалды. «Жұмсақ» жағдайда шикізат пен делигнификациялаушы агенттің тиімді қатынасы анықталып, оның шамасы СbR-нан алынған МКЦ үшін 1:14 г/мл, ал SFH үшін 1:20 г/мл-ге тең болғаны зерттелді. Көрсетілген тиімді қатынас жағдайында делигнификациялаушы агент –пероксисірке қышқылын екі мәрте қолдану мүмкіншілігі анықталды;

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

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

4. Целлюлоза нанокристаллынан пленка алу мүмкіншілігі зерттеліп, оның оптикалық өткізгіштігі 50% болатындығы белгілі болды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

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

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

3 Қарасора сабағынан «жұмсақ» жағдайда алынған МКЦ-ны механикалық өңдеу әрбір 0.5 сағатта механикалық өңдеу жылдамдығын 50 айн/мин арттырған сайын целлюлоза кристаллиттерінің өлшемі 4,4% -ға

кішірейеді және аморфизацияланған целлюлозаға толық көшу режимі 400 айн/мин және уақыты 2 сағатқа тең;

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

5 Целлюлоза нанокристалынан алынған пленканың оптикалық өткізгіштігі 50% тең.

Докторанттың жеке үлесі. Докторант өз бетінше зерттеу жұмысы барысында әдеби деректерді іздестіріп, талдау жасады. Қойылған мақсат пен міндеттерге сәйкес тәжірибелік зерттеулер жүргізді. SFH-тен органосольвенттік тотықтыру әдісін «жұмсақ» жағдайға ауыстыру арқылы МКЦ мен қышқылдық гидролиз әдісімен целлюлоза нанокристалын және алынған наноцеллюлоза негізінде композиттік материал синтезін жүзеге асырды. Алынған зерттеу нәтижелеріне теориялық, практикалық талдау жасап, диссертациялық жұмыс түрінде қорытындылап жазды.

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

Негізгі ғылыми жұмыстың жоспармен байланысы. Зерттеу жұмысы С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің ұжымдық қолданыстағы ұлттық ғылыми зертханасының негізгі ғылыми зерттеу бағытына сәйкес және AP09260644 «Бұршақ тұқымдас дақылдардың өнімділігін арттыруға арналған көп функционалды капсулалаушы құрам әзірлеу» атты ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық жобаларды гранттық қаржыландыру жұмысы аясында орындалды.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. «ҚР Ұлттық ядролық орталық хабаршысы» журналы;

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

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

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

Отандық журналда - 1 мақала:

1. ҚР Ұлттық инженерлік академиясының хабаршысы

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