

8D05302-Химия
мамандығы бойынша «философия докторы» (PhD) дәрежесін алуға
арналған диссертациялық зерттеуге

АННОТАЦИЯ

БАТТАЛОВА АЙНУР КУМАРБЕКОВНА

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

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. 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. 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 иебола 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. 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, 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. 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. Морокко 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 – биомассада целлюлоза алуда тиімділігі жоғары және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленеді. Негізгі артықшылықтарының бірі – қолданылатын еріткіштер мен реагенттерді бірнеше мәрте қайталап қолдану мүмкіншілігі. 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. Оның концентрациясын біршама төмендету, экология және экономика жағынан тиімді «жұмсақ» әдіс әзірлеуге мүмкіндік беретіні анықталған. Дегенмен, бұл әдісті әлі де жетілдіру, яғни делигнификациялаушы пероксисірке қышқылының шикізатқа қатысты көлемін целлюлоза шығымына әсерін тигізбейтін төмендету әлі де өзекті болып отыр.

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 МСС 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, Коттоям), 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 FEI™, Нидерланд) және термиялық тұрақтылығы дифференциалды термогравиметриялық анализаторда (LabSys Evo 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 MCC-дан құмырсқа қышқылдық (FA) гидролиздеу әдісі арқылы целлюлоза наноталшығы синтезделіп, MCC: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} гидрогелі мыстың модельді ерітіндісінен 48,4% Cu^{2+} ионын сорбциялайтындығы белгілі болды.

5 Күкірт қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы MCC-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 MCC-ны «жұмсақ» органосольвенттік әдіспен алуға қолданылатын сірке қышқылының концентрациясын 52%-дан 44%-ға дейін төмендету арқылы жетілдіру – шикізат:пероксисірке қышқылының тиімді гидромодуль 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 MCC шығымы $50,69 \pm 2\%$ болып, сәйкесінше α -целлюлоза мөлшері де жоғары (67,53%) болады. Сонымен қатар, майлылығы жоғары SFH сортынан MCC 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 MCC-мен салыстырғанда $\text{MCC}_{\text{K-RH}}$, яғни, Қызылорда күріші қауызынан алынатын MCC шығымы 7,58%-ға артық болады және гидромодуль саны 1:10 г/мл-ге тең.

2. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған MCC 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 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 MCC-ны құмырсқа қышқылдық (FA) гидролиздеу арқылы целлюлоза наноталшығын (CNF) алуға қажетті MCC:FA тиімді гидромодуль 1:20 г/мл тең, сәйкесінше, CNF шығымы 71,09%, zeta-потенциалының мәні –

15,8 мВ-ті құрайды. CNF негізінде алынған HG_{CNF} гидрогелі мыстың модельді ерітіндісінен 48,4% Cu^{2+} ионын сорбциялайды.

4. «Жұмсақ» органосольвенттік әдісті жетілдіру арқылы SFH-тен алынған MCC-ны күкірт қышқылдық гидролиздеу әдісі арқылы алынған HG_{CNC} гидрогелі мыстың модельді ерітіндісінен 51,5% 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 MCC алудың «жұмсақ» органосольвенттік әдісін делигнификациялаушы агент – сірке қышқылының концентрациясын төмендету арқылы жетілдіріп, MCC-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

Ауыл шаруашылық 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 материалдар биоүйлесімді, 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.

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 нанокомпозиттік 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) Satbayev University, 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 3 баяндама тезистері жарияланды.