

УДК 676.1.022.1:668.743.54

<https://doi.org/10.47533/2020.1606-146X.106>

**Қ. АҚАТАН¹, С. Қ. ҚАБДРАХМАНОВА¹, А. А. ИМАШЕВА^{1*},
Т. ҚУАНЫШБЕКОВ¹, Ж. Е. ИБРАЕВА², Н. ҚАЙЫРБЕКОВ¹**

¹С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен,

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы

БІР ЖЫЛДЫҚ ӨСІМДІКТЕКТЕС ШИКІЗАТТАН АЛЫНҒАН ЦЕЛЛЮЛОЗАНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІГІНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ АКТИВТЕУДІҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Мақалада шар диірменіндегі механикалық активтендіруге байланысты целлюлозадағы құрылымдық өзгерістерді зерттеу нәтижелері қарастырылады. Целлюлоза органосольвентті тәсілмен ҚР Шығыс Қазақстан облысында өсетін қарасорасынан (*Cannabis Ruderalis Janisch*) алынған. Инфрақызыл спектроскопия мен рентгендік дифрактометрияға сәйкес целлюлозаның кристалды құрылымы механикалық активтену жылдамдығы мен уақытының жоғарылауымен белгілі бір заңдылықтарға сәйкес өзгерді. Активтелген целлюлозаның кристалдық индексінің мәні бастапқы целлюлозамен салыстырғанда 58,6%-дан 65,2%-ға артқан. Бұл бастапқы целлюлозаның кристалдық бөліктерін бір-бірімен жалғап тұрған аморфты бөліктердің механикалық активтеу барысында үзіліп, мөлшерінің азайғандығымен байланысты болуы мүмкін.

Түйін сөздер: қарасора сабағы, ИҚ-Фурье спектроскопия, дифрактометрия, кристалдық индекс, целлюлоза, механикалық активтеу.

Кіріспе. Соңғы жылдары химиялық өндірісте тұрақтылық тұжырымдамасына, яғни қауіпті заттарды минималды мөлшерде қолдану және жасыл химия қағидасы негізінде қалпына келетін шикізаттарға көп көңіл бөлу басты назарға алынуда [1, 2]. Бұл тұрғыдан алғанда, целлюлоза – қолданылатын табиғи шикізат қоры мол, арзан, биоүйлесімді және биологиялық ыдырауға ұшырайтын экологиялық материалға жатады. Целлюлоза – мата тоқу, қағаз жасау, дәрі тасымалдау, имплантант алу және т.б. салаларда кең қолданысқа ие [3]. Целлюлоза – $\beta(1-4)$ глюкозиттік байланыспен байланысқан глюкозаның бөліктерінен құралған және молекуласындағы интер-интрамолекулалық сутектік байланыстың әсерінен өте ретті кристалдық құрылысқа ие табиғи талшықты полимер [4]. Осы ұзын талшықтарды әдетте мата тоқу мен жіп иіру өндірісінде кеңінен қолданады. Бұл ретте қысқа талшықтар қалдық ретінде жарамсыз болып қалады. Сондықтан, соңғы жылдары осы қалдықтарды тиімді пайдалану мақсатында

* E-mail корреспондирующего автора: ahnur.hj@mail.ru

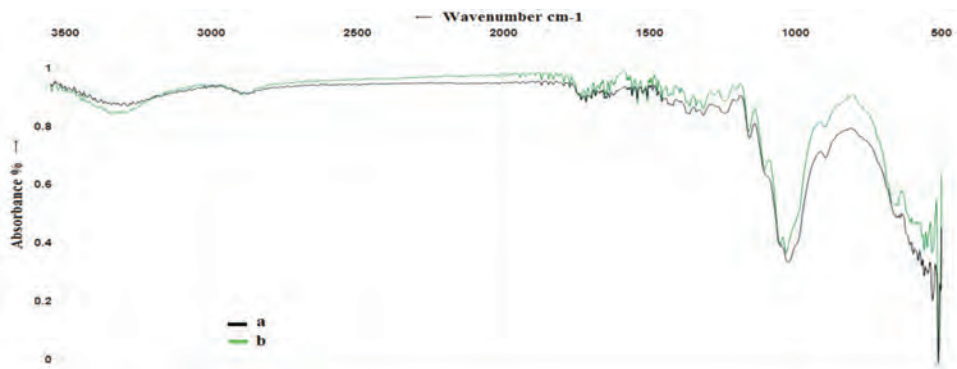
целлюлоза нанокристалдарын (ЦНК) алу үшін өңдеудің көптеген механикалық түрлері қолданылуда, атап айтқанда, будың жарылуы, крио-ұнтақтау, жоғары қысым турбуленттілігі жағдайларында және шар диірменінде ұнтақтау [5-8]. Бұл әдістердің ішінде шар диірмені көмегімен активтеу әдісі барынша қарапайым, айырықша факторларды (қысым, температура т.б.) қажет етпейтін, сондай-ақ экологиялық және экономикалық жағынан тиімді болғандықтан, өндірісте кеңінен қолданылады [9]. Осы факторды есепке ала отырып, зерттеу жұмысында қарасора сабағынан органо-сольвенттік тотықтыру әдісімен алынған целлюлозаның құрылымдық ерекшелігіне шар диірменінде механикалық активтеудің әсері зерттелді.

Зерттеу бөлімі. Механикалық активтеу барысында қолданылған целлюлоза – қарасора сабағынан [10] әдістемеге сәйкес алынды. Бөлме температурасында толық кепкен целлюлозадан 2г өлшеп алынып, сыйымдылығы 50 мл, шар диаметрі 10 мм болатын FRITSCH Pulverisette-6 (Germany) шар диірменде бөлме температурасында, айналу жылдамдығы 300 rpm жағдайында 1 сағат бойы активтелді. Механикалық активтелген целлюлозаның химиялық құрылысы бастапқы целлюлозамен салыстырмалы түрде ИҚ-фурье спектрометрінде (FT-801Simex, Ресей) 450–4700 cm^{-1} толқын ұзындығы аралығында зерттеліп, кристалдық құрылымы рентген дифрактометрінде (Xpert PRO PANalytical Нидерланды) $2\theta = 10^\circ - 50^\circ$ жағдайында анықталды. Целлюлозаның кристалдылық индексі (CI) Segal әдісі бойынша өлшеніп, келесі теңдеуі арқылы есептелді:

$$CI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$$

мұндағы $I_{002} - 2\theta$ мәні 21° пен 23° аралығындағы торлы дифракция пиктің максималды интенсивтілігі, $I_{am} - 2\theta$ мәні 15° пен 20° аралығындағы аморфты материалдың максималды интенсивтілігінің мәні.

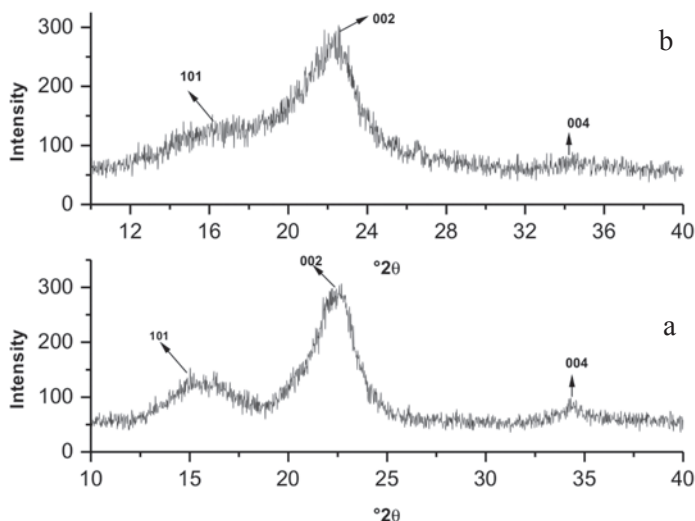
Нәтижелер және оларды талқылау. 1 – Суретте қарасора сабағынан алынған целлюлоза (а) мен механикалық активтелген целлюлозаның (b) ИҚ-спектрлері берілген.



Сурет 2 – Қарасора сабағынан алынған целлюлоза (а) және механикалық активтелген целлюлозаның (b) ИҚ – спектрлері

Спектрде $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ аралығындағы жұтылу ауданындағы кең пик О–Н тобының валенттілік тербелісін сипаттаса, 2880 cm^{-1} аумағындағы жұтылу – CH_2 тобының сигналдарына тән. $1450 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ полисахаридтердің С–Н топтарының сигналына

сәйкес келесе, $1100-1000\text{ см}^{-1}$ аумағы C–O байланыстың созылмалы тербелісінің сигналын береді. 900 см^{-1} целлюлоза молекуласындағы глюкоза бөліктерінің арасындағы β -глюкозидті байланыстың тербелісіне тән [11-12]. 1-суретте берілген бастапқы және механикалық активтелген целлюлозаның химиялық құрылысында өзгешелік жоқ екендігі байқалады. Бұл механикалық активтеу процесі целлюлозаның құрылысын өзгеріске ұшыратпайтындығын көрсетеді. Алынған нәтиже [9, 13] алдыңғы зерттеу жұмыстарына сай келеді. 2-Суретте механикалық активтелген целлюлозаның (b) рентгендік дифрактограммасы бастапқы целлюлозамен (a) салыстырмалы түрде берілген. 1-Кестеде целлюлозаның рентгендік дифрактограммасы мен кристалдық индекстерінің (CI) мәндері көрсетілген.



Сурет 2 – Қарасора сабағынан алынған целлюлоза (a) және механикалық активтелген целлюлозаның (b) рентгендік дифрактограммасы

Кесте 1 – Целлюлозаның рентгендік дифрактограммасы мен кристалдық индекстерінің (CI) мәндері

Целлюлоза түрі	2θ		Интенсивтілік		Кристаллдық индекс (CI), %
	I_{am}	I_{002}	I_{am}	I_{002}	
Целлюлоза	15,65	22,69	127	307	58.6
Механикалық активтелген целлюлоза	15,75	22,41	102	293	65.2

Кестеден қарасора сабағынан алынған целлюлозаның $2\theta = 15,65^{\circ}$ (110), $22,69^{\circ}$ (200), $34,23$ (004) және механикалық активтелген целлюлозаның $2\theta = 15,75^{\circ}$ (110), $22,41^{\circ}$ (200), $34,65$ (004) мәндері тең екендігін көруге болды. Бұл I типтегі целлюлозаның кристаллографиялық жазықтығын көрсетеді [14, 15]. Активтелген целлюлозаның кристалдық индексінің мәні бастапқы целлюлозамен салыстырғанда 58,6 %-дан 65,2%-ға артқан. Бұл бастапқы целлюлозаның кристалдық бөліктері бір-

бірімен жалғап тұрған аморфты бөліктердің механикалық активтеу барысында үзіліп, мөлшерінің азайғандығымен байланысты болуы мүмкін [16].

Қорытынды. Қорыта келгенде, шар диірмені көмегімен қарасора сабағынан алынған целлюлозаны механикалық активтеу құбылысы зерттелді. Зерттеу барысында шар диірмені арқылы механикалық активтеу целлюлозаның химиялық құрылысын өзгеріске ұшыратпай, аморфты бөліктерін үзу арқылы кристалдық индексінің артыратындығы белгілі болды.

ӘДЕБИЕТ

1 Уилсон М. П. және Шварцман М. Р. Жасыл химия: терминология және реакция принциптері // Денсаулық сақтау перспективалары. 2009. V. 117(10). Б.386-434.

2 Шелдон Р. А. Биомассадан химиялық заттардың экологиялық таза және тұрақты өндірісі: қазіргі жағдайы // Жасыл химия. – 2014. – V. 16(3). 950-963 Б.

3 Анастас П. Т. және Кирхгоф м.м. Жасыл химияның пайда болуы, қазіргі жағдайы және болашақ мәселелері// Асс. Chem. Res. 2002 . V. 35(9). 686-694 Б.

4 Абитбол Т., Ривкин А., Цао Ю. Ф., Нево Ю., Абрахам Э., бен Шалом Т., Лапидот С. және Шосеев О. Наноцеллюлоза, үлкен қосымшалары бар ұсақ талшық// Cntrs. Апин. Биотехнология. 2016. V. 39. С. 76-88.

5 Пирас С. С., Фернандес-Прието С., Вим М. Де Боргграв. Шарлы фрезерлеу: экологиялық таза наноцеллюлоза туындыларын алу және функционализациялау технологиясы / / Наноөлшемді Adv. 2019. V. 1. P. 937-947.

6 Юэнь С, Чен У, Ли Ю. Наноөлшемді мақта ұнтағын алу және сипаттау// Журн. Тоқыма институты. 2009. V. 100(2). С. 165-172.

7 Прасад Б.М., Саин М. М., Рой Д. Н. Потенциалды композитті күшейту үшін инертті атмосферада термиялық өңделген қарасора талшықтарының қасиеттері. // Журн. Материалтану. 2005. V. 40(16). 4271-4278 Б.

8 Чанг Ф, Ли Ш, Тоба К және т.б. Нсw және тегістеу әдісімен бамбук нанофилин алу және оны нанокомпозитке қолдану//жүн туралы ғылым. Технол. 2011. V. 46. Б.3-11.

9 Аббаси Р., Бахети В. Джут талшығының қалдықтарынан наноцеллюлозаны алу// Журн. Тоқыма сән технологиясы. 2019. V. 4(2). 126 б.

10 Ақатан К., Кабдрахманова С. К., Абилев М. Б., Вураско А. В., Ибраева Ж. Е., Имашева А. А., Оспанова Ж. А., Төлеуханова А. К. Күнбағыс қабығынан целлюлоза алу және оның қасиеттерін зерттеу//Сагпаев оқулары инновациялық технологиялар Қазақстан Республикасы экономикасының Рудный және мұнай-газ секторларындағы іргелі және қолданбалы мәселелерді сәтті шешудің кілті болып табылады. V. II. 2019. Б.581-585.

11 Хаафиз М.К. М., Хассан А., Закария З., Инува И. М. Микрористалды целлюлоза нановискерлерінің майлы пальма биомассасынан оқшаулануы және сипаттамасы// көмірсутек. Полим. 2014. V. 103. С. 119-125.

12 Мандал А., Чакарбарти Д. Қант қамысы қалдықтарынан наноцеллюлозаны оқшаулау (SCB) және оның сипаттамасы// көмірсутек. Полим. 2011. V. 86. 1291-1299 Б.

13 Фантонг П., Гуан Г., Ма Ю., Хао Х., Абудула А. Жұмсақ қышқыл гидролизі арқылы наноцеллюлозаны алуға допты ұсақтаудың әсері// Тайвань химиялық инженерлер институтының журналы. 2016. V. 60. 617-622 Б.

14 Лу П., Сие Ю. Л. Целлюлоза нанокристалдарын алу және қасиеттері: өзектер, сфералар және желі// көмірсутек. Полим. 2010. V. 82. Б.329-336.

15 Пенг Ю., Гарднер Д. Дж., Хан Ю., Кизилтас А., Цай З., Тшабалала М. А. Кептіру әдісінің наноцеллюлоза I материалының қасиеттеріне әсері: жылу кедергісі және кристалдылығы// Целлюлоза. 2013. V. 20. 2379-2392 Б.

16 Дай Д., Фан М., Коллинз П. Қарасора талшықтарынан наноцеллюлозалар жасау және оларды қарасора талшықтарын нығайту үшін қолдану//Өнеркәсіптік дақылдар мен өнімдер. 2013. V. 44. С. 192-199.

REFERENCES

1 Wilson M. P. and Schwarzman M. R.. Green Chemistry: Terminology and Principles Response// Health Perspectives. 2009. V.117(10). P.386–434.

2 Sheldon R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art // Green Chem. -2014. -V. 16(3). P. 950–963.

3 Anastas P. T. and Kirchhoff M. M. Origins, current status and future challenges of green chemistry// Acc. Chem. Res. 2002 . V. 35(9). P.686–694.

4 Abitbol T., Rivkin A., Cao Y. F., Nevo Y., Abraham E., Ben Shalom T., Lapidot S. and Shoseyov O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications// Curr. Opin. Biotechnol. 2016. V. 39. P.76–88.

5 Piras C. C., Fernandez-Prieto S., Wim M. De Borggraeve. Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives// Nanoscale Adv. 2019. V.1. P. 937–947.

6 Yuen C, Cheng Y, Li Y. Preparation and characterisation of nanoscale cotton powder.// Jour. Textile Institute. 2009. V.100(2). P.165–172.

7 Prasad B.M, Sain M.M, Roy D.N. Properties of ball milled thermally treated hemp fibers in an inert atmosphere for potential composite reinforcement. // Jour. Material Science. 2005. V.40(16). P.4271–4278.

8 Chang F, Lee SH, Toba K, et al. Bamboo nanofiber preparation by HCW and grinding treatment and its application for nanocomposite//Wool Sci. Technol. 2011. V. 46. P.3–11.

9 Abbasi R., Baheti V. Preparation of nanocellulose from jute fiber waste// Jour. Textile Eng Fashion Technol. 2019. V. 4(2). P.126.

10 Akatan K., Kabdrakhmanova S.K., Abilev M.B., Vurasko A.V., Ibraeva Zh.E., Imasheva A.A., Ospanova Zh.A., Toleukhanova A.K. Obtaining cellulose from sunflower husks and researching its properties//Satpayev's readings innovative technologies are the key to successful solving fundamental and applied problems in the ore and oil and gas sectors of the economy of the Republic of Kazakhstan. V.II. 2019. P. 581-585.

11 Haafiz M.K.M., Hassan A., Zakaria Z., Inuwa I.M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose// Carbohydr. Polym. 2014. V.103. P.119–125.

12 Mandal A., Chakrabarty D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization// Carbohydr. Polym. 2011. V.86. P.1291–1299.

13 Phanthong P., Guan G., Ma Y., Hao X., Abudula A. Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method// Jour. of Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. V. 60. P.617–622.

14 Lu P., Hsieh Y.L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network// Carbohydr. Polym. 2010. V.82. P.329–336.

15 Peng Y., Gardner D.J., Han Y., Kiziltas A., Cai Z., Tshabalala M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity// Cellulose. 2013. V.20. P.2379–2392.

16 Dai D., Fan M., Collins Ph.. Fabrication of nanocelluloses from hemp fibers and their application for the reinforcement of hemp fibers//Industrial Crops and Products. 2013. V. 44. P.192–199.

**К. АКАТАН¹, С. К. ҚАБДРАХМАНОВА¹, А. А. ИМАШЕВА¹,
Т. КУАНЫШБЕКОВ¹, Ж. Е. ИБРАЕВА², Н. КАЙЫРБЕКОВ¹**

¹Восточно-Казахстанский университет имени С.Аманжолова, Усть-Каменогорск,

²Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНУЮ СПЕЦИФИКУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ОДНОЛЕТНЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В статье представлены результаты исследования структурных изменений целлюлозы вследствие механической активации в шаровой мельнице. Целлюлоза получена органосольвентным способом из стеблей конопли сорной (*Cannabis Ruderalis Janisch*), произрастающей в Восточно-Казахстанской области РК. Согласно данным инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, кристаллическая структура целлюлозы изменялась по определенным закономерностям с увеличением скорости и времени механической активации. Значение индекса кристалличности активированной целлюлозы увеличилось с 58,6% до 65,2% по сравнению с исходной целлюлозой. Это, возможно, связано с тем, что аморфные частицы, соединяющие кристаллические части исходной целлюлозы, разрушаются во время механической активации и уменьшаются в размере.

Ключевые слова: стебли конопли, ИК-Фурье спектроскопия, дифрактометрия, индекс кристалличности, целлюлоза, механическая активация.

**Қ. АКАТАН¹, С. К. КАБДРАХМАНОВА¹, А. А. ИМАСHEVA¹,
Т. К. КУАНЫШБЕКОВ¹, Ж. Е. ИБРАЕВА², Н. КАИРБЕКОВ¹**

¹S. Amanzholov East Kazakhstan university

²Kazakh National Pedagogical University named after Abai

STUDY OF THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURAL FEATURES OF CELLULOSE FROM ANNUAL PLANT- RAW MATERIALS

The study investigated the effect of mechanical activation using a ball mill on the chemical structure of cellulose. Cellulose was obtained by the organosolvent method from the stems of hemp (*Cannabis Ruderalis Janisch*), growing in the East Kazakhstan region of the Republic of Kazakhstan. According to infrared spectroscopy and X-ray diffractometry, the crystalline structure of cellulose changed according to certain regularities with an increase in the rate and time of mechanical activation. The value of the crystallinity index of activated cellulose increased from 58.6% to 65.2% compared to the original cellulose. This is possibly due to the fact that amorphous particles connecting the crystalline parts of the original cellulose are destroyed during mechanical activation and decrease in size.

Keywords: hemp stems, FTIR spectroscopy, diffractometry, crystallinity index, cellulose, mechanical activation.