

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты
Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасы

Сейтжаппар Аружан Алтынбекқызы

**Целлюлоза негізіндегі жалғанған полимерлерді синтездеу және олардың
физика – химиялық қасиеттерін зерттеу**

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6B07125 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Қ.Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты

Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
ХжБИ кафедра меңгерушісі
Хим. ғыл. канд., қауым. проф.
_____ Р.А. Мангазбаева
« _____ » _____ 2025 ж.

Дипломдық жұмыс

Тақырыбы: «Целлюлоза негізіндегі жалғанған полимерлерді синтездеу және
олардың физика – химиялық қасиеттерін зерттеу»

6B07125 - Органикалық заттардың химиялық технологиясы

Орындаған

Сейтжаппар Аружан Алтынбекқызы

Рецензент

Ғылыми жетекшісі

PhD, қауым. проф.

PhD, қауым. проф.

_____ Тоштай Қайнаубек

_____ Нақан Ұлантай

« _____ » _____ 2025 ж.

« _____ » _____ 2025ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Қ.Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты

Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасы

6B07125 - Органикалық заттардың химиялық технологиясы

БЕКІТЕМІН

ХжБИ кафедра меңгерушісі
Хим.ғыл.канд., қауым.проф.
_____ Р.А. Мангазбаева
« _____ » _____ 2025 ж.

**Дипломдық жұмысты орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Сейтжаппар Аружан Алтынбекқызы
Тақырыбы «Целлюлоза негізіндегі жалғанған полимерлерді синтездеу және
олардың физика – химиялық қасиеттерін зерттеу»
Университеттің академиялық жұмыс жөніндегі проректордың 2025 жылғы «29
қаңтардағы» № 26-П/Ө бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « _____ » _____ 20 _____ ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Қамыстан алынған
наноцеллюлозаны модификациялау арқылы пленка алу.

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

- а) Әдеби шолу;
- ә) Тәжірибелік бөлімі;
- б) Зерттеудің физикалық, химиялық әдістері;
- в) Зерттеу нәтижелерін талдау және талқылау;
- г) Пайдаланылған әдебиеттер

Сызба материалдардың тізімі: Нанокристал целлюлозаның сканерлеуші
электронды микроскоптағы микросуреті, ИҚ спектроскопиясы, ТГА
спектроскопиясы, оптикалық кескіні

Ұсынылатын негізгі әдебиеті 25 атаудан тұрады.

Дипломдық жұмыс дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдебиеттік шолу		орындалды
Қамыстан экстракциялау арқылы целлюлозаны алу		орындалды
Целлюлозаны нанокристаллцеллюлозаға дейін модификациялау		орындалды
Нанокристаллцеллюлозаға полимерді жалғау арқылы пленка жасау		орындалды
Олардың физ-химиялық қасиеттерін зерттеу		орындалды

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жобаға қойған қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдебиеттік шолу	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		
Қамыстан экстракциялау арқылы целлюлозаны алу	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		
Целлюлозаны нанокристаллцеллюлозаға дейін модификациялау	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		
Тігуші агент және сополимер қосу арқылы пленканы жасау	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		
Жұмыс нәтижелерін талдау	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		
Қорғауға жіберілетін презентация дайындау	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		
Норматив сәйкестігін тексерту	Ph.D, ассоц. проф. Нақан Ұлантай		

Ғылыми жетекші

Тапсырманы орындауға алған білім алушы

Нақан Ұлантай

Сейтжаппар А.А.

АНДАТПА

Жұмыста: 34 бет, 10 сурет, 2 кесте, 25 қолданылған әдебиеттер.

Кілт сөздер: қамыс, целлюлоза, нанокристаллцеллюлоза, композиттік пленкалар, модификация, биоыдырайтын материалдар.

Жұмыстың мақсаты: Қамыс қалдықтарынан целлюлозаны алу. Алынған целлюлозаны модификациялап нанокристаллцеллюлозаға айналдыру және нанокристаллцеллюлозаны мономерлермен бірге полимерлеу арқылы жаңа полимерлік гидрогелдер алу. Олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Қолданылған әдістер мен аппаратуралар: Инфрақызыл спектроскопия, Термографиметриялық анализ, оптикалық микроскопия.

Жұмыстың нәтижелері: Табиғи шикізат ретінде пайдаланылатын қамыстан нанокристалды целлюлоза синтезделініп алынды. Синтезделген нанокристалды целлюлозаға полимер және тігуші агенттер жалғау арқылы биоыдырайтын пленкалар жасалды. Салыстырмалы түрде бірнеше үлгіде алынып, ИК, ТГА және оптикалық микроскопия нәтижелері алынды.

АННОТАЦИЯ

В работе: 34 страницы, 10 рисунков, 2 таблицы, 25 использованной литературы.

Ключевые слова: тростник, целлюлоза, нанокристаллцеллюлоза, композитные пленки, модификации, биоразлагаемые материалы.

Цель работы: извлечение целлюлозы из остатков тростника. Получение новых полимерных гидрогелей путем превращения полученной целлюлозы в нанокристаллцеллюлозу с модификацией и полимеризации нанокристаллцеллюлозы с мономерами. Изучение их физико-химических свойств.

Используемые методы и аппаратура: инфракрасная спектроскопия, Термогравиметрический анализ, оптическая микроскопия.

Результаты работы: из тростника, используемого в качестве природного сырья, синтезирована нанокристаллическая целлюлоза. В синтезированную нанокристаллическую целлюлозу были созданы биоразлагаемые пленки путем присоединения полимеров и сшивающих агентов. Были получены результаты ИК, ТГА и оптической микроскопии в относительно нескольких образцах.

ESSAY

The work contains 34 pages, 10 figures, 2 tables, 25 references.

Keywords: cane, cellulose, nanocrystallocellulose, composite films, modifications, biodegradable materials.

The purpose of the work: extraction of cellulose from the remains of reeds. Preparation of new polymer hydrogels by converting the obtained cellulose into nanocrystallocellulose with modification and polymerization of nanocrystallocellulose with monomers. The study of their physico-chemical properties.

Methods and equipment used: infrared spectroscopy, Thermogravimetric analysis, optical microscopy.

Results: nanocrystalline cellulose was synthesized from cane used as a natural raw material. Biodegradable films were created in the synthesized nanocrystalline cellulose by adding polymers and crosslinking agents. The results of IR, TGA, and optical microscopy were obtained in relatively few samples.

МАЗМҰНЫ

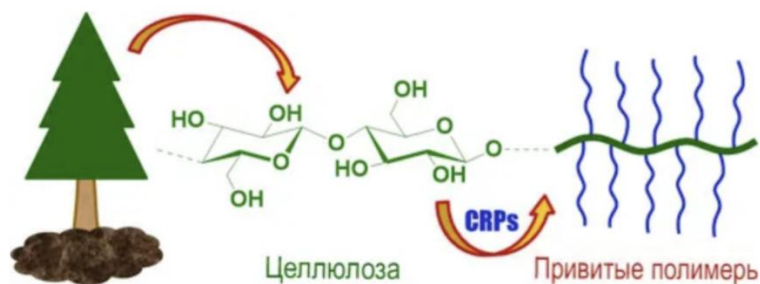
Кіріспе	9
1 Әдебиетке шолу	10
1.1 Целлюлоза: құрылымы, қасиеттері және модификациясы	10
1.2 Целлюлоза негізіндегі жалғанған сополимерлерді синтездеу әдістері	13
1.3 Аналитикалық әдістер арқылы сипаттау	19
1.4 Жалғанған сополимерлердің қолданылуы	20
2 Тәжірибелік бөлім	25
2.1 Әдістің негізі	25
2.2 Қолданылған материалдар	25
2.3 Жұмыстың барысы	25
2.3.1 Пленканың сипаттамасы	26
3 Алынған нәтижелер мен талдаулар	28
3.1 Қамыс, одан алынған целлюлоза мен наноцеллюлозаның сипаттамалары	28
Қорытынды	32
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	33

КІРІСПЕ

Табиғи целлюлоза — құрамында $\beta(1\rightarrow4)$ -байланыстар арқылы қосылған D-глюкозадан тұратын ұзын тізбекті полисахарид. Оның жалпы химиялық формуласы $(C_6H_{10}O_5)_n$ түрінде беріледі. Бұл қосылыс өсімдіктердің бастапқы жасуша қабырғасында, сондай-ақ кейбір балдырлар құрылымында маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, кейбір бактериялар целлюлозаны биологиялық қабықша түзу үшін бөледі. Целлюлоза — Жер шарындағы ең кең таралған табиғи органикалық полимерлердің бірі. Мақта талшықтарының құрамында ол 90%-ға дейін жетсе, ағашта 40–50%, ал кептірілген кендір құрамында шамамен 57% болады.

Қағаз және картон өндірісінде целлюлоза негізгі шикізат ретінде кеңінен қолданылады. Бұдан бөлек, оның бір бөлігі целлофан мен вискоза секілді туынды өнімдерге өңделеді. Энергия беретін өсімдіктерден алынған целлюлозаны жаңартылатын жанармай — мысалы, целлюлозалық этанол түрінде пайдалану бағытында зерттеулер жүргізілуде. Өнеркәсіптік деңгейде целлюлозаны көбіне ағаш шикізаты мен мақтадан алады. Сондай-ақ целлюлоза кейбір органикалық еріткіштермен әрекеттескенде құрылымдық өзгерістерге ұшырауы мүмкін.

Целлюлоза тізбегіне мономерлердің химиялық әдіспен жалғануы нәтижесінде алынған жалғанған сополимерлер материалдың бастапқы құрылымын сақтай отырып, оған жаңа функционалдық қасиеттер енгізуге мүмкіндік береді. Кейін осы жалғанған целлюлозалық полимерлер әртүрлі физика-химиялық параметрлер бойынша зерттеліп, олардың күнделікті өмірде экологиялық таза орта құру мақсатында қолдану мүмкіндіктері қарастырылды. Зерттеу нәтижелері мұндай полимерлердің жоғары химиялық төзімділікке және термиялық тұрақтылыққа ие екенін көрсетті.



1 Әдебиетке шолу

1.1 Целлюлоза: құрылымы, қасиеттері және модификациясы

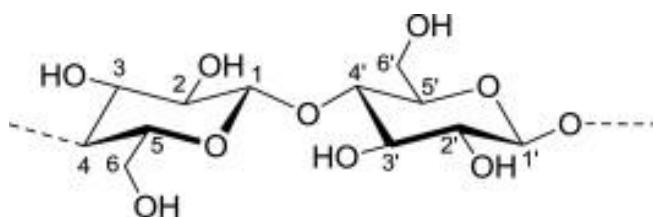
Целлюлоза — Жер бетіндегі ең көп таралған, жаңартылатын және биологиялық ыдырайтын табиғи полимерлік ресурс. Целлюлоза 1838 жылы Ансельм Пайен алғаш ашып, бөліп шығарған. Целлюлозаның биосинтезі, құрылымдық талдауы, химиялық модификациясы, целлюлозалық материалдарды қайта өңдеу және әртүрлі салаларда қолданылуы кеңінен зерттелген. Ол полимерлер ғылымындағы негізгі зерттеу нысандарының бірі болып саналады.

Бір кезде целлюлозаға деген ғылыми қызығушылық синтетикалық полимерлердің пайда болуымен бәсеңдеген еді. Алайда экологиялық мәселелер мен қазбалы ресурстардың азаюы целлюлозаны зерттеуге деген қызығушылықты қайта жандандырды. Ғалымдар целлюлоза жайлы егжей-тегжейлі шолу жасаған. Соңғы жылдары целлюлозаны қайта өңдеуге арналған еріткіштердің жаңа түрлері, функционалды материалдар, наноцеллюлоза және беткі модификациялар салаларында үлкен жетістіктерге қол жеткізілді.

Целлюлоза — полисахарид, оның молекулалық массасы шикізат көзіне және тазарту жағдайларына байланысты өзгереді. Молекулалық тізбек β -1,4-байланысқан ангидро-D-глюкоза буындарынан тұрады, мұнда әр буын көршісіне қарағанда 180° бұрылған. Қайталанатын сегмент көбінесе целлобиоза деп аталатын глюкоза димері болып саналады. Целлюлоза жоғары кристалдылық дәрежесіне ие және әдеттегі еріткіштерде ерімейді, себебі оның молекуласында күшті ішкі сутектік байланыстар бар.

Қазіргі таңда целлюлоза негізінен қағаз және картон, мембрана, мата, жарылғыш заттар, текстиль және құрылыс материалдарын өндіруде қолданылады. Оның кең қолданылу әлеуеті, әдеттегі еріткіштерде ерімейтіндігі және синтетикалық полимерлерге тән қасиеттерінің болмауы себебінен шектеледі. Осы себепті целлюлозаны термиялық тұрақтылық, тозуға төзімділік, механикалық беріктік, суға төзімділік және бактерияларға қарсы сияқты қасиеттері жаңа қасиеттермен қамтамасыз ету мақсатында химиялық модификация әдістері қолданылады.

Целлюлозаға жаңа химиялық және физикалық қасиеттер беру тәсілдерінің бірі — жалғану модификациясы.



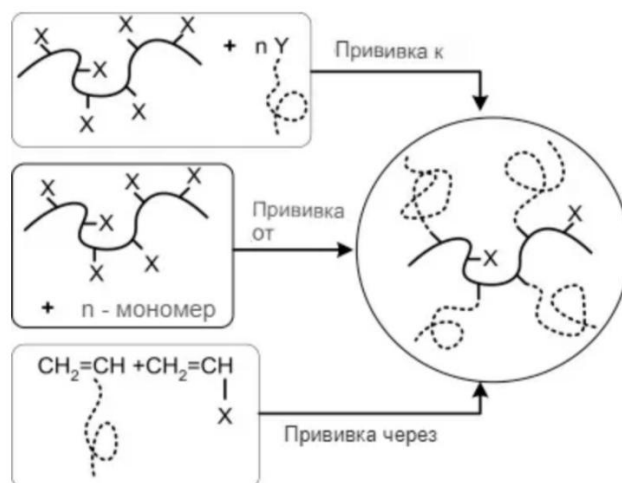
1 - сурет – Целлюлоза тізбегінің құрылымдық моделінің графикалық көрінісі

Целлюлоза негізіндегі привиттелген сополимерлерді синтездеудің үш негізгі әдісі бар (2 - сурет):

- «Прививка к» – екі түрлі полимердің функционалдық топтары арасындағы реакция;
- «Прививка от» – функционалдық топтары бар полимер (макроинициатор) винил мономерлерінің полимеризациясын бастайды;
- «Прививка через» – макромономерлердің (мономерлердің) (со)полимеризациясы.

Целлюлозадан привиттелген сополимерлер синтезінде көбінесе «прививка к» және «прививка от» тәсілдері қолданылады. «Прививка к» тәсілінде макромолекулалық реакциялар баяу жүретіндіктен, реакция тиімділігі төмен болады. Сондықтан тәжірибеде жиі қолданылатыны — «прививка от» әдісі.

Бұл әдісте негізгі тізбектегі реакцияға қабілетті аймақтар химиялық өңдеу немесе сәулелендіру арқылы жасалып, кейін мономер қосу арқылы привиттелген сополимер алынады.



2 - сурет – Жалғанған сополимерлерді синтездеу әдістері

«Прививка от» тәсілінің ерекшелігі

Бұл әдіс — целлюлоза матрицасынан полимер тізбектерінің өсуін білдіреді және көбіне еркін радикалды полимеризация арқылы жүзеге асады. Радикалдар целлюлоза матрицасында химиялық бастамашылардың қатысуымен немесе сәулелендіру арқылы түзіледі.

Кемшіліктері:

- гомополимердің түзілуі,
- прививканың бақыланбайтын тығыздығы,
- привиттелген тізбектердің молекулалық сипаттарының реттелмеуі,
- целлюлоза матрицасының бұзылуы.

Осы мәселелерді шешу үшін аниондық және катиондық бақыланатын полимеризация әдістері қолданылып көрілді, бірақ олардың реакциялық

шарттарының күрделілігі мен еңбек шығыны бұл әдістердің кең таралуына кедергі болды.

Соңғы жиырма жылда жақсы құрылымды полимерлер синтездеу үшін кең таралған әдістер:

- ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)
- RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)
- NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)
- SET-LRP (Single Electron Transfer – Living Radical Polymerization)

Бұл әдістер ылғалға төзімді, көптеген функционалды топтармен үйлесімді және түрлі құрылымды сополимерлерді алуға мүмкіндік береді.

IUPAC бұл процестерді "қайтымды дезактивация арқылы жүретін радикалды полимеризациялар" ретінде сипаттайды.

CRP әдістерінің ерекшелігі —

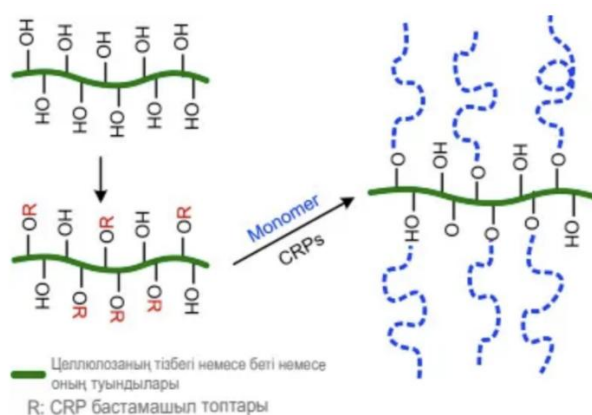
- тізбектің белсенді радикалдарын азайту арқылы,
- «өлі» тізбектердің түзілуін болдырмай,
- молекулалық салмақты бақылауға мүмкіндік береді.

Целлюлоза — табиғи полимер болып табылады, оның молекулалық массасы бастапқы шикізат көзіне және тазарту жағдайларына байланысты өзгеріп отырады. Жалпы алғанда, целлюлозаның молекулалық массасының таралуы бақыланатын радикалды полимеризация (CRP) немесе аниондық полимеризация арқылы алынған синтетикалық полимерлерге қарағанда әлдеқайда кең. Бұл шолуда целлюлозалық жалғанған сополимерлердің нақты анықталған архитектурасы дегеніміз — олардың бүйір тізбектерінің сипаты дегенді білдіреді.

Целлюлозаны немесе целлюлоза негізіндегі материалдарды модификациялау еркін радикалды полимеризация, бақыланатын радикалды полимеризация (CRP) және тұрақты циклдік полимеризация (ROP) әдістері арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Целлюлозаны радикалды әдіспен жалғану жолымен модификациялау — әдебиетте кеңінен белгілі тәсіл, ал жақында целлюлоза материалдарынан алынатын ROP әдісі туралы да шолу жарияланды.

Карлмарк пен Тиццотти сынды зерттеушілер целлюлозалық талшықтар мен басқа да полисахаридтерді CRP әдісімен модификациялау жолдарын жеке-жеке қарастырған. Осы шолу CRP әдістерін целлюлоза, оның туындылары және құрамында целлюлоза бар табиғи материалдарға қолдану кезеңдерін егжей-тегжейлі сипаттайды. Сонымен қатар, жалғанған целлюлозалық сополимерлердің болашақта стратегиялық маңызды материал ретінде қолдану мүмкіндіктеріне де назар аударылған.

Целлюлоза негізіндегі сополимерлерді CRP арқылы синтездеу кезінде ең алдымен целлюлоза молекуласында белсенді топтар түзілуі керек, олар полимерлеу процесін бастауға мүмкіндік береді. Бұл, әдетте, целлюлозаның гидроксил топтарын этерификациялау немесе алкилдеу арқылы жүзеге асырылады (3 - сурет).



3 - сурет - Целлюлоза құрылымын өзгертетін жалғану әдісі

1.2 Целлюлоза негізіндегі жалғанған сополимерлерді синтездеу әдістері

Целлюлозаның ATRP әдісі арқылы полимеризациясы

ATRP (Атом тасымал радикалды полимеризация) — 1995 жылы ашылғаннан бері ең танымал бақыланатын полимерлеу әдістерінің бірі болып саналады. Оның негізгі механизмі — радикалдардың немесе белсенді бөлшектердің қайтымды тотығу-тотықсыздану үдерісі арқылы түзілуі. Бұл процесс кезінде ($M_t^n - Y/\text{лиганда}$) кешені бір электрон жоғалтып, бейтарап бөлшек $R-X$ -тен (мысалы, алкилгалогенид) (псевдо) галоген атомын X бөліп шығарады.

ATRP әдісінде бастамашылар (инициаторлар) ретінде құрамында галоген атомдары бар қосылыстар қолданылады. Олар α -карбонилді, фенилді, винилді немесе циано топтарымен белсендіріліп, реакцияға қабілетті болады. Бұл қосылыстардың реакциялық белсенділігі көбінесе алкилгалогенидті байланыстардың үзілу энергиясына байланысты. Соңғы зерттеулер ATRP бастамашыларының реакциялық жылдамдық константаларын анықтайтын бірнеше құрылымдық факторларды көрсетті:

1. Инициатор құрылымындағы орынбасарлардың типі: бастапқы < екіншілік < үшіншілік;
2. Шығатын топтың табиғаты: $Cl < Br < I$ (мысалы, метил-2-галопропионаттарда);
3. Радикал тұрақтандыратын топтардың әсері: $-Ph \sim -COOR \ll -CN$.

Целлюлозаға жалғанған сополимерлерді синтездеуде ATRP әдісіне бейімделген макроинициаторлар қолданылды. Бұл макроинициаторлар целлюлозаның беткі қабаттарын гетерогенді ортада немесе ерігіш туындылары арқылы гомогенді жағдайда модификациялау арқылы алынды (4 - сурет, 1-қадам).

Целлюлозалық материалдарды ATRP арқылы модификациялау туралы алғаш рет Карлмарк пен Мальмстрем жариялаған болатын. Сонымен қатар,

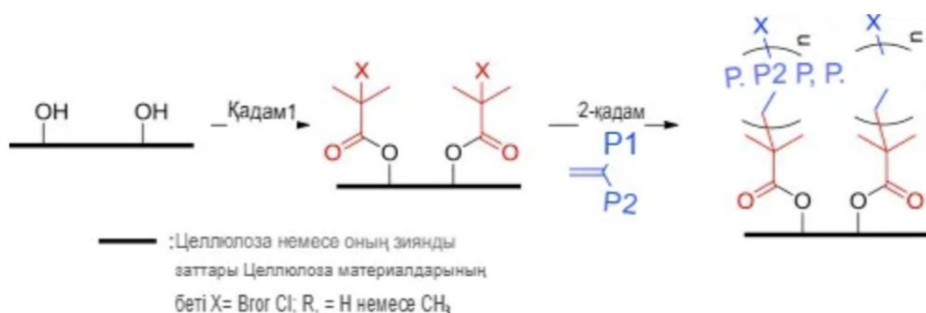
целлюлоза туындыларының негізгі тізбегіне ATRP бастамашыларын енгізу біздің ғылыми топтарымызда гомогенді ортада жүргізілді.

Целлюлоза негізіндегі макроинициаторлар құрамындағы бромизобутирил топтарының енгізілу дәрежесі 2-бромизобутирилбромидтің гидроксильдік топтарға молярлық қатынасына және реакция уақытына тікелей тәуелді. Бұл көрсеткіш неғұрлым жоғары болса — соғұрлым бүйір тізбектердің тығыздығы артады.

Еріткіш ретінде тетрагидрофуран (ТГФ) қолдану ұсынылады, өйткені көптеген целлюлоза туындылары осы ортада жақсы ериді. Бұл жағдайда алкилгалогенид топтарының гидроксиль топтарына жалғану дәрежесі басқа еріткіштермен (мысалы, ДМФА) салыстырғанда жоғары болады.

Синтезделген целлюлоза-X (галогенид) инициаторы ATRP арқылы жалғану полимеризациясында кеңінен қолданылады (4 - сурет, 2-қадам). Алкилгалоген топтарының гидроксил топтарына жалғану дәрежесі тікелей бүйір тізбектердің тығыздығын анықтайды.

Сонымен қатар, кейбір зерттеулерде гидроксиль топтарының бір реттік ауыстырылуынан бөлек, дентрондық (бұтақталған) бастамашылар арқылы графтингтік сополимеризация жүргізілгені туралы мәліметтер бар — мысалы, гидроксипропилцеллюлозамен (HPC) байланысты жалғану жүйелері.



4 - сурет – Целлюлозалық негіздерде ATRP технологиясы арқылы жаңа полимер тізбектерін жалғау механизмі

Кесте 1 - Бромизобутирил топтарының орынбасу дәрежесіне реактивті жағдайлардың әсері

Целлюлоза туындылары	Еріткіш	Реагенттер қатынасы ^a	Реакция уақыты (сағ)	DS Br ^b
CDA	ТГФ	1:2	12	0,43
CDA	ТГФ	1:2	24	0,506
CDA	ТГФ	2:1	12	0,499
CDA	ТГФ	2:1	24	0,508
EC	ТГФ	1:5	48	0,0414
EC	ТГФ	1:1	48	0,3689

ЕС	ТГФ	1,5:1	48	0,4606
ЕС	ТГФ	3:1	48	0,5159
ЕС	ТГФ	6:1	120	0,5273
НРС	DMAc	0,5:1	12	0,10
НРС	DMAc	1:1	12	0,15
НРС	ТГФ	0,5:1	12	0,21
НРС	ТГФ	0,5:1	24	0,30

а - Бромизобутил бромидінің целлюлоза туындыларындағы гидроксил топтарына моль қатынасы.

б - Бромизобутирил тобының алмастыру ^1H -ЯМР дәрежесі бойынша бағалануы.

ATRP әдісі арқылы целлюлозаға жалғанған сополимерлерді синтездеу кезінде гомополимерлердің түзілу қаупі төмен, себебі реакция жүйесінде тек галоацил топтары ғана бастамашы ретінде қатысады. Целлюлоза негізіндегі материалдарды ATRP әдісімен модификациялау процесі гомогенді немесе гетерогенді ортада жүргізіледі — бұл целлюлоза-Х бастамашысының ерігіштігіне байланысты таңдалады.

Целлюлоза талшықтары, мембраналар және нанокристалдар секілді материалдарды көбінесе гетерогенді ортада модификациялайды. Бұл мақсатта жиі қолданылатын тәсіл — беттіен басталатын ATRP (SI-ATRP). Ол беткі қасиеттерді нақты бақылауға мүмкіндік береді және бұл әдіс биоматериалдарда, микроэлектроникада, композиттік талшықтарда кеңінен қолданылады.

SI-ATRP — функционалданған беттің құрылымын дәл реттеуге мүмкіндік беретін әмбебап технология. Мұндай материалдарда молекулалық массасы дәл бақыланатын және тығыз жалғанған тізбектер болады. Бұл әдіс аниондық немесе катиондық полимерлеуге қарағанда жеңілдеу жағдайларда жүргізіледі.

Целлюлозалық талшықтарды (мысалы, қағазды) ATRP арқылы модификациялау жөнінде алғаш рет Карлмарк және әріптестері хабарлаған. Содан бері әртүрлі мономерлер — стирол (St), метилметакрилат (MMA), 4-винилпиридин (4VP), NIPAAm, бутилакрилат (BA) және тіпті сұйықкристалдық мономерлер — целлюлоза бетіне жалғану үшін пайдаланылып келеді.

ATRP-дің «тірі» немесе бақыланатын сипаты кейінгі сатыларда басқа мономерлермен блок-сополимерлеу арқылы беткі модификацияны жалғастыруға мүмкіндік береді.

Кесте 2 - ATRP әдісімен синтезделген целлюлоза сополимерлері

Негіз	Инициатор ^a	Мономер	Катализатор	Еріткіш	Температура (°C)
Целлюлоза	-Br	НИПАМ DMAam <i>m</i> БА DMAEMA MMA, St.	CuBr/PMDETA CuCl/PMDETA CuBr/PMDETA CuBr/PMDETA CuCl/BPy	ДМФ ДМСО ДМФ ДМФ ДМФ, бутанон, ДМФ/H ₂ O, диоксан, бутанон/толуол	К.Т. 80 75 60 40-110
	-Cl	ПДК ММА ЭМО, ММА ММА НИПАм	CuBr/BPy CuBr/BPy CuBr(CuCl)/TEMA CuBr ₂ /TEMED/AsAc CuCl/Me ₆ TREN	ДМСО/MeOH BMIMCl ДМФ DMAc ДМФ/H ₂ O	40 90 130,70 50-70 80
CDA	-Br	ММА ММА, BA, St ММА	CuBr/PMDETA CuCl/CuCl ₂ /HMTETA CuCl/PMDETA CuCl/PMDETA	Диоксан Диоксан, анизол MP	70 70,110 70
	-Br, -Cl	ММА, БА, <i>m</i> БА St, BA, ММА	Cu/PMDETA, Cu/Me ₆ TREN CuCl/CuCl ₂ /HMTETA CuCl/PMDETA/Cu ⁰	Диоксан, ДМСО Диоксан, ацетон	60 110
HPC	-Br	Ст, ММА, <i>m</i> БА ПЕГМА DMAEMA DMAEMA HEMA	CuBr/PMDETA CuCl/dnBPy CuCl/BPy CuBr/PMDETA CuCl/BPy	Толуол Толуол ДМФ ТГФ MeOH/ Циклогексан ДМФ	70-110 60 20 60 30
		NIPAAm	CuBr/PMDETA		К.Т.

Жуырда иондық сұйықтықтар (IL) целлюлозаны тікелей еріту үшін қолданылып, гомогенді жағдайда модификациялау мүмкіндігін ашты. Көбінесе ATRP үшін қажетті макроинициаторлар алдымен IL-де синтезделіп, кейін полимерлеу процесі IL-де немесе дәстүрлі органикалық еріткіштерде жүргізіледі.

DMAc/LiCl — классикалық целлюлозаны еріткіш жүйесі ретінде ATRP макроинициаторларын гомогенді ортада синтездеу үшін де қолданылады. Ал целлюлоза туындыларының органикалық еріткіштерде жақсы еритін қасиеттері олардың қолдану аясын кеңейтеді.

Целлюлозаға жалғанған сополимерлердің қасиеттері мен функционалдығы

Функционалданған целлюлозалық материалдарды алу үшін жалғану полимеризациясы тиімді әдіс болып табылады. Целлюлоза туындыларында қалған гидроксиль топтары ATRP макроинициаторларын синтездеу үшін

пайдаланылады. Алынған сополимерлердің қасиеттері бүйір тізбектерге байланысты болады:

- Гидрофильдік — су тартқыштық,
- Гидрофобтық — суға төзімділік,
- Амфифильдік — қос табиғаттылық,
- Органың әсеріне сезімталдық (рН, температура),
- Полиэлектролиттік мінез — зарядты тасымалдау.

Жалпы қолданылатын бүйір тізбектер: PS, PMMA, PHEMA, PtBA/AA, PPEGMA, PDMAEMA, P4VP.

Бақыланатын полимерлеу процесі үшін идеалды еріткіш:

- макроинициаторларды,
- мономерлерді,
- және катализаторларды жақсы ерітуі керек.

Катализатордың белсенділігі көбінесе Cu^{2+} иондарының лигандамен тұрақтануына байланысты болады. Катализатор белсенділігінің төмендеуі мынадай қатармен жүреді: алкиламины $\approx$ пиридиндер $>$ алкилимины $>$ арилимины $>$ ариламины және азот атомдарының саны азайған сайын белсенділік те кемиді.

ATRP-де қолданылатын лигандтар, негізінен, полимерленетін мономерлердің полярлығына қарай таңдалады.

Целлюлозадан алынған RAFT полимеризациясы

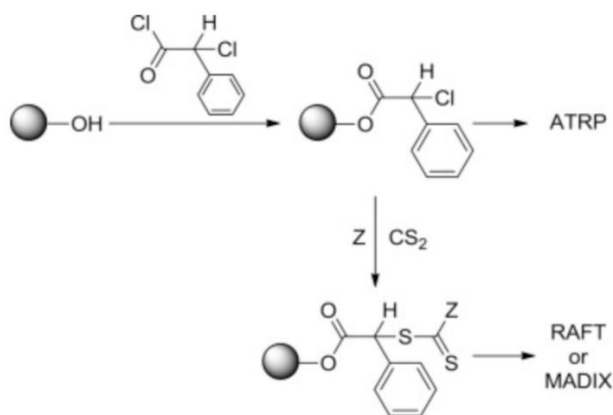
RAFT-полимеризация (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) алғаш рет Чифари және Шармо зерттеушілерімен МАДИКС-полимеризация атауымен сипатталған. Бұл әдісте классикалық еркін радикалдық жүйеде дитиоэфир қосылыстары аз мөлшерде қолданылып, тасымалдаушы агенттер (СТА) ретінде әрекет етеді.

RAFT-агенттер — құрамында тиокарбонилтио-топ бар органикалық қосылыстар. Мұнда R тобы полимер тізбегінің өсуін бастайды, ал Z тобы радикал қосылуына мүмкіндік беретін тиокарбонил байланысын белсендіреді әрі түзілген радикалды тұрақтандырады. RAFT механизмінде радикал $\text{C}=\text{S}$ қос байланысына қосылады да, аралық радикал түзеді. Бұл радикал не бастапқы түрге қайта айналады, не жаңа радикал тудырады.

СТА мен белсенді емес тізбектер арасындағы тасымал молекулалық массаны бақылауға және полимерлеу процесінің тоқтап қалуын шектеуге мүмкіндік береді. RAFT үшін әдетте дитиоэфирлер, дитиокарбонаттар, дитиокарбаматтар және ксантогенаттар сияқты топтар қолданылады.

Целлюлозаны RAFT арқылы модификациялау үшін алдымен RAFT агенттерін целлюлозаға жалғау қажет. Бұл үшін жиі карбоксил топтары бар СТА агенттері пайдаланылады. Олар целлюлоза тізбегіне:

- этерификация арқылы (R-топ арқылы, «прививка от» әдісі), немесе
- ковалентті байланыс арқылы (Z-топ арқылы, «прививка на» әдісі) енгізіледі.



5 - сурет – ATRP әдісі үшін целлюлоза негізіндегі макроинициаторларды және RAFT пен MADIX полимеризациясы үшін тізбекті тасымалдаушы агенттерді синтездеу

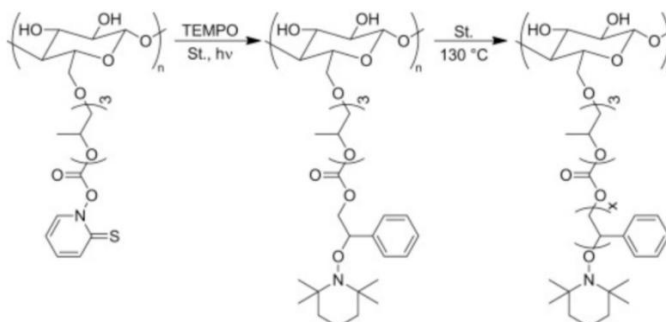
NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)

NMP әдісі стабилді нитроксидті радикалдар, мысалы TEMPO, негізінде жұмыс істейді. Бұл әдісте өспелі тізбек ($Pn\bullet$) нитроксид радикалмен ($X\bullet$) әрекеттесіп, белсенді емес қосылыс ($Pn-X$) түзеді. Бұл деактивация қайтымды процесс болып, радикалдар қайта босап, полимерлеуді жалғастыра алады.

NMP әдісі тек алкоксиаминнің қатысуымен іске асады және жоғары температурада (130 °C дейін) жүргізіледі.

NMP арқылы целлюлозаға жалғану алғаш рет Дейли және әріптестерімен біртекті ортада жүзеге асырылған. Бұл әдісте НРС негізіндегі полимерлерге Бартон карбонаттары бекітіліп, TEMPO және стиролдың қатысында сәулелендіру арқылы НРС-g-PS сополимерлері алынған. Полимерлеу уақыты артқан сайын тізбектер ұзарып, полидисперстік индекс 1,3–1,5 аралығында болды.

Дегенмен, бұл әдіс тек стирол үшін тиімді болды және жоғары температураны қажет етті. Целлюлоза тізбектеріндегі сутектік байланыстардың көптігі оны еріту үшін DMAc/LiCl немесе иондық сұйықтықтарды қажет етеді. Соңғы зерттеулерде нитроксидтердің (мысалы, TEMPO, SG1) тұрақтылығы осы еріткіш жүйелерде зерттеліп, глюкоза мен целлобиоза модельдерінде NMP арқылы PS сополимерлері алынған.



6 - сурет – NMP көмегімен целлюлоза негізіндегі полистирол сополимерін (целлюлоза-g-PS) синтездеу тәсілі

1.3 Аналитикалық әдістер арқылы сипаттау

Целлюлоза негізінде алынған жалғанған сополимерлер қазіргі таңда ғылым мен техниканың көптеген салаларында кеңінен зерттеліп, қолданылып келеді. Мұндай материалдардың синтезі сәтті жүргізілгенін дәлелдеу үшін және олардың құрылымдық, физика-химиялық қасиеттерін нақты анықтау мақсатында бірқатар аналитикалық әдістер пайдаланылады. Бұл әдістер зерттелетін материалдың құрылымындағы өзгерістерді, жаңа топтардың енгізілгенін, термиялық, морфологиялық және молекулалық сипаттарын кешенді түрде талдауға мүмкіндік береді. Төменде ең жиі қолданылатын және сенімді бес аналитикалық әдіске жеке-жеке тоқталамыз.

1. FTIR спектроскопиясы (Фурье-түрлендірмелі инфрақызыл спектроскопия) FTIR спектроскопиясы полимер құрылымындағы функционалдық топтарды анықтауға арналған спектрлік әдіс болып табылады. Бұл әдіс арқылы целлюлоза тізбегіне мономерлердің жалғанғанын тікелей дәлелдеуге болады. Модификацияға дейін және кейін алынған спектрлерді салыстыру арқылы жаңа химиялық байланыстардың пайда болғанын немесе бұрынғы топтардың өзгергенін көруге болады. Мысалы, винил мономерлерін целлюлозаға жалғау нәтижесінде спектрде карбонил тобына ($C=O$) тән $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ аймағында жаңа жолақтар пайда болуы мүмкін. Сонымен қатар, жалғану барысында целлюлозадағы гидроксил топтарының интенсивтілігі төмендеуі де жиі байқалады. FTIR әдісінің басты артықшылығы — өлшеу жылдамдығы, үлгінің алдын ала өңдеуді қажет етпеуі және функционалдық өзгерістерге сезімталдығы.

2. TGA (Термогравиметриялық талдау) TGA әдісі материалдың термиялық тұрақтылығын және ыдырау сипатын зерттеуге арналған. Бұл әдіс температураны біртіндеп жоғарылату арқылы үлгінің массасының өзгеруін тіркейді. Целлюлозалық материалға мономер жалғанғаннан кейін оның ыдырау температурасы өзгеруі мүмкін. Жалғанған тізбектер көбінесе термиялық тұрақтылығы жоғарырақ немесе төменірек болады — бұл олардың табиғатына байланысты. Мысалы, стирол туындыларымен модификацияланған целлюлозада екі сатылы термиялық ыдырау процесі байқалуы мүмкін: алғашқысы целлюлозаның ыдырауы, ал екіншісі бүйір тізбектердің бөлінуі. TGA нәтижелері полимердің термостабильдігін бағалау ғана емес, сондай-ақ жалғану дәрежесін салмақтық өзгерістер арқылы шамамен анықтауға да мүмкіндік береді.

3. SEM (Сканерлеуші электронды микроскопия) SEM — үлгінің беткі морфологиясын зерттеуге мүмкіндік беретін микроскопиялық әдіс. Жалғанған сополимерлердің беткі құрылымы бастапқы целлюлозамен салыстырғанда айтарлықтай өзгеріске ұшырайды. Бұл өзгерістерге микропорлардың пайда болуы, кедір-бұдырлықтың артуы немесе қабаттардың құрылуы жатады. SEM арқылы алынған суреттер арқылы сополимердің бөлшек өлшемдерін, бетінің біртектілігін, агрегаттардың бар-жоғын және басқа да морфологиялық параметрлерді талдауға болады. Бұл әдіс әсіресе мембраналар, микрогельдер немесе нанокұрылымды жүйелер үшін аса тиімді.

4. ЯМР спектроскопиясы (NMR – Ядролық магниттік резонанс) ЯМР – полимердің молекулалық құрылымын талдаудың ең сезімтал және дәл әдістерінің бірі. Целлюлоза негізіндегі жалғанған сополимерлерде ^1H -NMR және ^{13}C -NMR спектрлері арқылы нақты сигналдарды бақылау мүмкін болады. Бұл әдіс арқылы бүйір тізбектердің қандай атомдардан тұратыны, олардың полимер тізбегіне қалай жалғанғаны және мономердің полимерлену дәрежесі туралы мәлімет алуға болады. NMR жалғану реакциясының сәттілігін тікелей дәлелдейтін әдістердің бірі саналады, әсіресе органикалық еріткіштерде жақсы еритін целлюлоза туындыларымен жұмыс істегенде кеңінен қолданылады.

5. GPC (Гель-проникаушы хроматография) GPC әдісі арқылы полимердің орташа молекулалық массасын және полидисперстік индексін анықтауға болады. Бұл мәліметтер жалғану процесінің тиімділігі мен өнімнің біркелкілігін бағалауда маңызды рөл атқарады. GPC арқылы сополимердегі бүйір тізбектердің ұзындығы мен массалық таралуын көруге болады. Мысалы, егер полимер тізбектері қысқа болса — бұл реакция толық жүрмегенін, ал полидисперстілік индексы жоғары болса — синтез процесі біркелкі болмағанын көрсетуі мүмкін. Бұл әдіс ATRP, RAFT немесе SET-LRP сияқты бақыланатын полимерлеу әдістерімен алынған сополимерлерді бағалауда кеңінен қолданылады.

Бұл бес аналитикалық әдіс — жалғанған сополимерлерді кешенді зерттеуге мүмкіндік беретін сенімді құралдар. Олар бірін-бірі толықтырып, әртүрлі аспектілерді: химиялық құрылымды (FTIR, NMR), термостабильділікті (TGA), морфологияны (SEM), молекулалық массаны (GPC) сипаттайды. Әдебиетте бұл әдістердің бірігуі нәтижесінде алынған мәліметтер материалдың қасиеттерін болжауға, қолдану салаларын таңдауға және синтез процесін оңтайландыруға мүмкіндік беретіні көрсетілген.

1.4 Жалғанған сополимерлердің қолданылуы

Мицеллалардың түзілуі және дәрілік заттарды босату

Соңғы жылдары су ерітіндісінде жұмыс істейтін, сыртқы тітіркендіргіштерге жауап бере алатын полимерлік наноматериалдарға ерекше назар аударылуда, өйткені олардың бірегей қасиеттері мен биомедициналық және биотехнологиялық қолдану мүмкіндіктері кең. Мұндай материалдардың құрылымы мен қасиеттері молекулалық деңгейде дәл реттелуі мүмкін, бұл рН, температура, иондық күш, жарық, фотохимиялық әсерлер сияқты қоршаған орта факторларын өзгерту арқылы жүзеге асырылады. ЕС-g-PPEGMA сополимерінің әртүрлі прививка тығыздығы мен бүйір тізбектерінің ұзындығына байланысты дәрілік заттарды тасымалдау және оларды ұзақ мерзімді босату қабілеттері пирен молекуласының көмегімен зерттелді. Пирен бұл жағдайда суда ерімейтін модельдік дәрі ретінде және флуоресцентті зонд ретінде қолданылды.

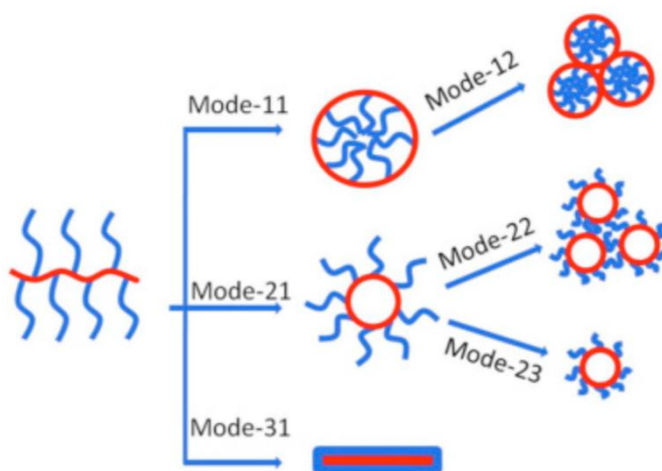
Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, сополимерлердің прививка тығыздығы неғұрлым төмен болса, соғұрлым дәрілік затты мицеллаларға тиімді жүктеу мен тасымалдау көрсеткіші жоғары болады. Сонымен қатар, пиреннің босау жылдамдығы бүйір тізбектердің ұзындығына және мицелладағы пирен мен сополимердің арақатынасына байланысты өзгередіні анықталды. Қысқа бүйір тізбегі және пиреннің мицеллада жоғары концентрациясы заттың баяу босауына ықпал етеді. Бұған қоса, рифампицин (RIF) модельдік дәрі ретінде қолданылып, ЕС-g-PDEAEMA сополимерінің мицеллаларынан жүктеу және рН-тәуелді бақыланатын босату процестері зерттелді.

Бақылау нәтижесінде буферлік ерітіндідегі рН 6,6 мәнінде дәрілік заттың жинақталған босатылу деңгейі рН 7,4 жағдайымен салыстырғанда едәуір жоғары екені анықталды. Целлюлозаға жалғанған, нақты архитектураға ие сополимерлер синтезделіп, олар негізгі тізбектің де, бүйір тізбектердің де қасиеттерін қатар үйлестіре алады, бұл құрылым оларды әртүрлі салада, соның ішінде дәрілік тасымалдау мен бақыланатын босату жүйелерінде қолдануға мүмкіндік береді. Сыртқы әсерлерге сезімтал целлюлоза-графт сополимерлерінің қасиеттері не целлюлозаның негізгі тізбегіне, не бүйір тізбектердің химиялық құрылымына байланысты болуы мүмкін. Бұл сополимерлер өздігінен бірмолекулалық немесе мультимолекулалық мицеллалар түзе алады, олардың түзілуі таңдалған еріткішке және сополимердің құрамына байланысты. Мұндай мицеллалар дәрілік заттар мен генетикалық материалдарды тасымалдау жүйесі ретінде, сондай-ақ оларды реттелген түрде босату үшін пайдаланылуы мүмкін.

Целлюлозаға жалғанған сополимерлер гребневидті құрылымына қарай бір тармақты, екі, үш, көп тармақты немесе дентритті болып жіктеледі. Гидрофильді, гидрофобты, амфифильді, ортаның әсеріне сезімтал немесе полиэлектролиттік сипаттағы көпфункционалды сополимерлерді синтездеу целлюлоза өзегін және бүйір тізбектердің құрылымын бейімдеу арқылы жүзеге асырылады. Мұндай архитектуралық әртүрлілік мицеллалардың өздігінен жиналуына және олардың құрылымдық ерекшеліктерінің пайда болуына мүмкіндік береді (Сурет 7).

Мысалы, ЕС-g-PS сополимері ацетонда сфералық бірмолекулалық мицеллалар түзеді (режим 11, Сурет 7), себебі ацетон ЕС үшін жақсы еріткіш болып табылады, ал мицелла құрылымы «ядро-қабықша» түрінде қалыптасады: сыртқы қабықша ЕС тізбегінен, ал ішкі ядро PS тізбегінен тұрады. PS тізбегінің ұзындығы және сополимер концентрациясы артқан сайын мицелла өлшемі де ұлғаяды, ал жоғары концентрация жағдайында мультимолекулалық мицеллалар пайда болады (режим 12, Сурет 7). ЕС-g-PHEMA сополимері суда ЕС тізбегінің гидрофобты өзек түзіп, ал PHEMA тізбегі гидрофильді қабат ретінде мицелланы тұрақтандырады (режим 21, Сурет 7). ЕС-g-РАА сополимерінің ТГФ/су жүйесіндегі өзіндік жинақталу қасиеттері бүйір тізбектің ұзындығы мен тығыздығына байланысты өзгеріп отырады. Мұндағы мицелла ядросы ЕС тізбегінен, ал қабықшасы РАА тізбектерінен тұрады. Ұзын бүйір тізбектері бар сополимерлер

бірмолекулалық мицеллалар түзсе, қысқа тізбектілері мультимолекулалық құрылымдарға бейім. ЕС-g-РАА сополимерлері метанолда спиральдыдан түзу стержень тәрізді конформацияға көше алатыны анықталған (режим 31, Сурет 7). ЕС-g-P(PEGMA) сополимері суда амфифильді табиғатына байланысты сфералық мицеллалар түзе алады (режим 21, Сурет 7), мұндағы мицелла өлшемі бүйір тізбектің ұзындығына байланысты өседі. Бұл сополимер термосезімталдық сипатқа ие болғандықтан, мицеллалар 65 °С шамасындағы шынылану температурасынан жоғары қыздырылғанда агрегатталады (режим 22, Сурет 7), ал қайта суытқанда бастапқы күйіне оралады. Сонымен қатар, ЕС-g-PDEAEMA сополимерлері рН-қа сезімтал болып, рН 6,0 кезінде мицеллалар сығылады (режим 23, Сурет 7), ал рН 6,9-дан жоғары болғанда агрегатталып бірігеді (режим 22, Сурет 7).



7 - сурет – Целлюлоза трансплантатының сополимерлерін өздігінен құрастыру

Соңғы жылдары су ерітіндісінде жұмыс істейтін, сыртқы тітіркендіргіштерге жауап бере алатын полимерлік наноматериалдарға ерекше назар аударылуда, өйткені олардың бірегей қасиеттері мен биомедициналық және биотехнологиялық қолдану мүмкіндіктері кең. Мұндай материалдардың құрылымы мен қасиеттері молекулалық деңгейде дәл реттелуі мүмкін, бұл рН, температура, иондық күш, жарық, фотохимиялық әсерлер сияқты қоршаған орта факторларын өзгерту арқылы жүзеге асырылады. ЕС-g-PPEGMA сополимерінің әртүрлі прививка тығыздығы мен бүйір тізбектерінің ұзындығына байланысты дәрілік заттарды тасымалдау және оларды ұзақ мерзімді босату қабілеттері пирен молекуласының көмегімен зерттелді. Пирен бұл жағдайда суда ерімейтін модельдік дәрі ретінде және флуоресцентті зонд ретінде қолданылды.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, сополимерлердің прививка тығыздығы неғұрлым төмен болса, соғұрлым дәрілік затты мицеллаларға тиімді жүктеу мен тасымалдау көрсеткіші жоғары болады. Сонымен қатар, пиреннің босау жылдамдығы бүйір тізбектердің ұзындығына және мицелладағы пирен мен сополимердің арақатынасына байланысты өзгереді.

анықталды. Қысқа бүйір тізбегі және пиреннің мицеллада жоғары концентрациясы заттың баяу босауына ықпал етеді. Бұған қоса, рифампицин (RIF) модельдік дәрі ретінде қолданылып, ЕС-g-PDEAEMA сополимерінің мицеллаларынан жүктеу және рН-тәуелді бақыланатын босату процестері зерттелді. Бақылау нәтижесінде буферлік ерітіндідегі рН 6,6 мәнінде дәрілік заттың жинақталған босатылу деңгейі рН 7,4 жағдайымен салыстырғанда едәуір жоғары екені анықталды.

Адсорбент

Улы иондарды, соның ішінде ауыр металдардың иондарын (мысалы, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) және улы аниондарды (мысалы, F^{-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{-}) өнеркәсіптік және табиғи сулардан жою — қазіргі таңда өнеркәсіптік және экологиялық қалдықтарға байланысты туындайтын мәселелерді шешу немесе азайту қажеттілігіне байланысты үлкен қызығушылық тудыруда. Бұл бағытта адсорбция әдісі суды тазарту мен аналитикалық бөлуде тиімді, қарапайым әрі экономикалық жағынан ұтымды әдіс ретінде мойындалған. Қазіргі таңда табиғи негіздегі материалдардан жасалған адсорбенттер кең көлемде қолжетімділігі, арзан бағасы және химиялық модификация арқылы металл иондарын байланыстыру қабілетін арттыратын арнайы функционалдық топтарды оңай енгізуге болатындығы себепті үлкен маңызға ие болуда.

Целлюлоза — тізбегінде гидроксил топтары көп мөлшерде болатын ең кең таралған табиғи полимер, сондықтан ол улы иондарды жоюға арналған адсорбенттерді алу үшін тамаша бастапқы шикізат ретінде қарастырылады. Мұндай целлюлозалық материалдарға улы иондарды хелаттай алатын функционалдық топтарды енгізу үшін деривация әдістері де, жалғану модификациясы да қолданылуы мүмкін, алайда тәжірибеде көбінесе беттік модификация тәсілдері кеңінен пайдаланылады.

Ақуыздың адсорбциялануына төзімділігі

Целлюлоза мен оның туындылары биомедициналық салаларда кеңінен қолданылады, алайда өңделмеген целлюлозаның биосәйкестілігі (әсіресе қанмен үйлесімділігі) жеткіліксіз болғандықтан, ол клиникалық қолданар алдында қосымша модификацияны қажет етеді. Целлюлозаның беткі қабатын модификациялауда ақуыздардың адсорбциясына қарсы тұру қабілеті ерекше маңызды болып табылады. Ақуыздардың биоматериалдардың бетінде адсорбциялануы — көптеген жағымсыз биологиялық реакциялар мен биожауаптардың алғашқы кезеңі ретінде қарастырылады, оның артынан тромбоциттердің жабысуы мен қанның ұю жүйесінің белсенуі жүреді, бұл өз кезегінде тромбтардың түзілуіне әкелуі мүмкін. Осы мәселелерді шешу мақсатында бірнеше тәсілдер қолданылды, атап айтқанда, мембраналардың беткі қабатын полиэтиленгликоль (ПЭГ), олиго(этиленгликоль), цвиттериондық молекулалар немесе биологиялық белсенді гепаринмен модификациялау әдістері зерттелді. Полиэтиленгликоль ақуыз молекулаларын беткі қабаттан тебу арқылы олардың жабысып қалуын және тромбозды болдырмайтын синтетикалық материал ретінде танылды.

Антимикробтық әрекеті

Материалдардың бактерияға қарсы қасиеттері тағам өнімдеріне арналған қаптамалар, санитарлық-гигиеналық бұйымдар, тұрмыстық заттар, медициналық және әскери мақсаттағы өнімдер өндірісінде ерекше маңызды рөл атқарады. Антимикробтық беттерді антимикробтық заттарды енгізу арқылы — оларды бетке ковалентті түрде немесе ковалентті емес өзара әрекеттесу арқылы иммобилизациялау арқылы алуға болады. Бетті ковалентті түрде иммобилизацияланған антимикробтық заттар тиімді және ұзақмерзімді бактерияға қарсы белсенділік көрсете алады. Бетті модификациялау мақсатында мономерлер құрамында антибиотиктер, фенол туындылары, полипептидтік аналогтар, N-галаминдер, төртіншілік аммоний және фосфоний тұздары сияқты функционалдық топтары бар қосылыстар қолданылып, графтинг әдісімен антибактериалды беттер синтезделді.

Жасанды немесе бақыланатын полимеризация әдістері (мысалы, ATRP, RAFT) целлюлозалық матрица бетінде біркелкі таралған және жоғары концентрациялы полимер тізбектерінің түзілуін қамтамасыз ете отырып, тиімді антимикробтық белсенділікке қол жеткізуге мүмкіндік береді. Мысалы, үшіншілік аминополимерлер — PDMAEMA және P4VP — фильтрациялық қағаз негізінде ATRP немесе RAFT әдістерімен синтезделіп, кейін оларды алкилгалогенидтермен төртіншілік аммоний тұздарына айналдыру арқылы бактерияға қарсы белсенділігі жоғары полимерлік щетка тәрізді беттер алынды.

Сонымен қатар, микропорлы құрылымы бар полимерлік пленкалар — фильтрациялық мембраналар, оптикалық материалдар, катализаторлар, жасуша өсіруге арналған субстраттар, мөлдір және супергидрофобты жабындар ретінде пайдалануға жарамды. Мұндай пленкаларды целлюлозаға жалғанған сополимерлерден, әсіресе EC-g-PS сополимерлерінен «тыныс алу бейнесі» әдісі арқылы алуға болады, және алынатын пленкалардың морфологиясы PS бүйір тізбектерінің ұзындығына тікелей байланысты болады.

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Әдістің негізі

Бұл зерттеудің негізі— табиғи ортадан жиналған қамысты сілтілік өңдеу және ағарту арқылы целлюлоза алу, әрі қарай оны қышқылдық гидролиз әдісімен наноцеллюлозаға дейін өңдеу болып табылады.

Зерттеу барысында алынған наноцеллюлозаны поливинил спирті (ПВС) негізіндегі матрицаға қосу арқылы экологиялық таза, биологиялық ыдырайтын пленкалар алу көзделді. Бұл пленкалар еріткішке құю әдісімен дайындалып, тағам өнімдерін орау немесе басқа да мақсаттарда қолдануға жарамды материал ретінде ұсынылады.

ПВС пен табиғи талшықтардың үйлесімі нәтижесінде алынған композиттік материалдың механикалық беріктігі жоғары болып, таза полимерге қарағанда арзанырақ болады. Сонымен қатар, мұндай материалдар жақсы тосқауылдық қасиеттерге ие. Осы сипаттамаларының арқасында ПВС биологиялық ыдырайтын пленкалар өндіру үшін тиімді матрица ретінде қарастырылады.

2.2 Қолданылған материалдар

Қамыс

Осы зерттеуде қолданылған қамыс табиғи ортадан (өзен жағасынан) жиналып, алдыңғы өңдеу кезеңіне дайындалды. Қамыс пышақпен ұсақ бөліктерге кесіліп, ағынды сумен жақсылап жуылып, 50 °C температурада кептіргіш шкафта 24 сағат бойы кептірілді. Кептірілгеннен кейін материал біркелкі бөлшектер алу үшін електен өткізілді.

Поливинил спирті (ПВС)

Бұл жұмыста қолданылған поливинил спирті Vetec компаниясынан алынған. Оның гидролиз дәрежесі 87–90% аралығында, ал орташа молекулалық массасы 30 000–70 000 г/моль аралығында болды. ПВС пленка матрицасын қалыптастыру үшін негізгі полимер ретінде пайдаланылды.

2.3 Жұмыстың барысы

Қамыстан целлюлоза алу

Целлюлоза алу процесінде төмендегі химиялық реагенттер пайдаланылды: натрий гидроксиді (NaOH, 4% ерітінді), натрий гипохлориті (NaClO, 2.5% ерітінді) және күкірт қышқылы (H₂SO₄).

Целлюлозаны қамыстан алу үш негізгі кезеңнен тұрды:

Алдын ала өңдеу:

Қамыс бөлшектері сумен жуылып, кептірілді. Бұл кезеңде материалдың құрамындағы ерігіш заттар жойылды.

Сілтілік өңдеу:

Кептірілген қамыс 4% NaOH ерітіндісімен өңделді (биомассаға қатысты). Бұл процесс 80 °C температурада 1 сағат бойы араластырылып жүргізілді. Бұл кезең лигнин мен гемицеллюлозаны жою үшін маңызды. Өңделген талшықтар дистилденген сумен нейтралды рН-қа дейін жуылып, содан кейін 50 °C температурада 24 сағат бойы кептірілді.

Ағарту:

Сілтімен өңделген талшықтар 2.5% NaClO ерітіндісінде 24 сағат бойы ұсталып, құрамында қалған лигнин мен пигменттер жойылды. Ағартудан кейін материал дистилденген сумен нейтралды рН-қа дейін жуылып, 60 °C температурада 24 сағат кептірілді.

Нәтижесінде талшықтардан лигнин мен бояғыштар толық жойылып, целлюлозаның ашық ақ түсі алынды. Бұл материал наноцеллюлоза алу үшін келесі кезеңде қолданылды.

Нанокристалдық целлюлозаны (НКЦ) алу

Нанокристалдық целлюлозаны (НКЦ) целлюлозадан алу әдісі Рашид пен Дутта ұсынған әдіске сүйене отырып, кейбір өзгерістермен жүргізілді. Бұл процесс 65% күкірт қышқылының қатысуымен, целлюлоза мен қышқылдың массалық/көлемдік қатынасы 1:20 болатындай, 45 °C температурада 90 минут бойы ультрадыбыстық әсер ету арқылы қышқылдық гидролизді қамтыды. Реакцияны тоқтату үшін дистилденген су қосылып, кейін қышқылдың артық мөлшерін жою үшін алынған қоспа центрифугада 10 минут бойы айналдырылды.

Бұл центрифугалау процесі бес рет қайталанды, әр айналым сайын тұнба мен артық сұйықтық толық бөлінгенге дейін. Содан кейін алынған суспензия арқылы диализге ұшыратылды, ерітіндінің рН мәні бейтарап деңгейге жеткенше. Диализ аяқталған соң суспензияны лиофильді кептіру құрылғысында 60 мм сын.бағ. қысымда және –42 °C температурада 48 сағат бойы кептіріп, ары қарай материалды талдау үшін ұнтақ тәрізді нанокристалдық целлюлоза алынды.

2.3.1 Пленканың сипаттамасы

Пленка дайындау

Қамыс, целлюлоза және нанокристалдық целлюлоза қосылған ПВС негізіндегі пленкаларды дайындау үшін ерітіндіге құю әдісі қолданылды. Әрбір құрам үшін қоспалардың массалық үлесі 1% деңгейінде тұрақты сақталды, сондай-ақ таза ПВС негізіндегі бақылау үлгісі дайындалды.

Қалыңдығы, салмағы және тығыздығы

Пленкалардың қалыңдығын анықтау үшін 0-ден 25 мм дейінгі диапазоны бар және 0,01 мм дәлдіктегі микрометр қолданылды. Әрбір пленка үшін қалыңдық бес түрлі нүктеден өлшенді.

Таза ПВС пленкасының орташа қалыңдығы 0,158 мм ±0,050 мм стандартты ауытқумен өлшенді, бұл қалыңдықтың біркелкілігіндегі орташа

ауытқуды көрсетеді. Қамыспен күшейтілген ПВС пленкасының орташа қалыңдығы $0,180 \text{ мм} \pm 0,029 \text{ мм}$ стандартты ауытқумен анықталды, бұл біркелкіліктің жоғары екенін білдіреді. Целлюлозамен күшейтілген пленканың орташа қалыңдығы $0,156 \text{ мм} \pm 0,040 \text{ мм}$ болды. Соңында, ПВС пен нанокристалдық целлюлозадан жасалған пленканың орташа қалыңдығы $0,222 \text{ мм} \pm 0,049 \text{ мм}$ стандартты ауытқумен анықталды.

Мөлдірлігі

Пленкалардың визуалды тұтастығы мен иілімділігі 12 мегапиксельді камера көмегімен бағаланды. Барлық үлгілердің мөлдір фотосуреттерін алу үшін суретке түсіру кезінде 10 см қашықтық тұрақты түрде сақталды 232323.

Ерігіштігі

Пленкалардың судағы еру қабілеті анықтау үшін әр түрлі құрам үшін $4 \times 4 \text{ см}$ өлшемдегі үш үлгі дайындалды. Ең алдымен, бұл үлгілер бастапқы массасын анықтау мақсатында $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада 24 сағат бойы кептірілді. Одан кейін олар 50 мл дистилденген суы бар стаканға салынып, бөлме температурасында 24 сағат араластыру арқылы өңделді. Осы уақыт өткен соң үлгілер судан алынып, $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада тағы 24 сағат бойы кептірілді. Кептіруден кейінгі массасы өлшеніп, бастапқы және соңғы салмақ айырмасынан ерігіштік көрсеткіші есептелді.

Оптикалық микроскопия (ОМ)

Поливинилспирт (ПВС) негізіндегі матрицада арматуралаушы компоненттердің морфологиялық ерекшеліктері мен таралуын анықтау үшін оптикалық микроскопиялық зерттеу жүргізілді. Зерттеу барысында үш объективті стереомикроскопы пайдаланылып, бірнеше есе үлкейту арқылы суреттер алынды.

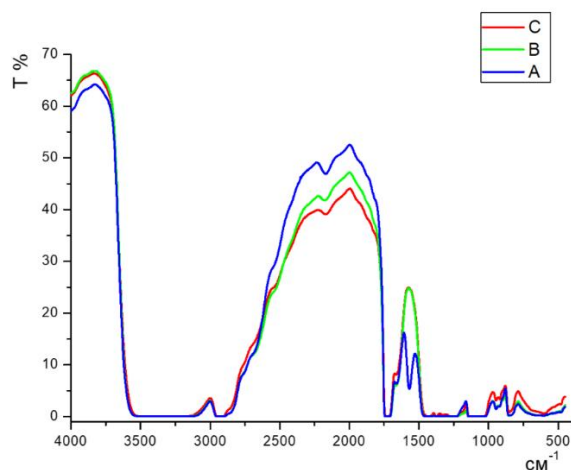
Термогравиметриялық талдау (TGA)

Арматуралау процесінің материалдардың жылу тұрақтылығына әсерін бағалау мақсатында термогравиметриялық талдау (TGA) жүргізілді. Бұл зерттеу таза ПВС негізіндегі үлгілермен салыстыру арқылы орындалды.

3 Алынған нәтижелер мен талдаулар

3.1 Қамыс, одан алынған целлюлоза мен наноцеллюлозаның сипаттамалары

Фурье түрлендіруі бар инфрақызыл спектроскопиясы (FTIR)



8 - сурет – Пленканың бірнеше үлгідегі ИК-спектрлері

Таза ПВС-тің өзіндік ерекшеліктері бар ИК-спектрлік шыңдар жиынтығы болады. Олардың ішінде 2170 және 1568 см^{-1} жиіліктеріндегі шыңдар бар, бұл шыңдар аралас үлгілерде кездеспейді. Бұл ПВС-ке НКЦ (наноцеллюлоза) мен тігуші агенттерді (мысалы, АПС және бисакриламид) қосқаннан кейін оның құрылымында өзгерістер болғанын көрсетеді.

НКЦ қосылғанда (2-үлгі): ПВС-ке НКЦ қосылғанда жаңа шыңдар пайда болады. Атап айтқанда, 1432 см^{-1} шамасындағы шың целлюлозаның кристалдық құрылымымен байланысты. Сонымен қатар, —ОН топтарына тән шың 3391 см^{-1} -тен 3499 см^{-1} -ке дейін ығысады. Бұл өзгеріс сутектік байланыстар арқылы жүретін өзара әрекеттесулердің артқанын білдіреді.

АПС және бисакриламид қосылғанда (3-үлгі): Бұл жағдайда құрылым одан әрі күрделенеді:

- 1250 см^{-1} жиіліктегі амидтік топтардың қарқындылығы артады;
- 606 см^{-1} аймағында жаңа шың пайда болады, бұл молекулааралық тігілудің (сшивка) жүріп жатқанын көрсетеді;
- 1432 см^{-1} шыңы жоғалып кетеді, бұл целлюлозаның кристалдылығының төмендегенін және оның орнына үшөлшемді тор түзілгенін көрсетеді;
- Сонымен қатар, —ОН тобына тән шың аздап төмен жиілікке ығысады (3487 см^{-1}), бұл сутектік байланыстардың сипаты өзгергенін білдіреді.

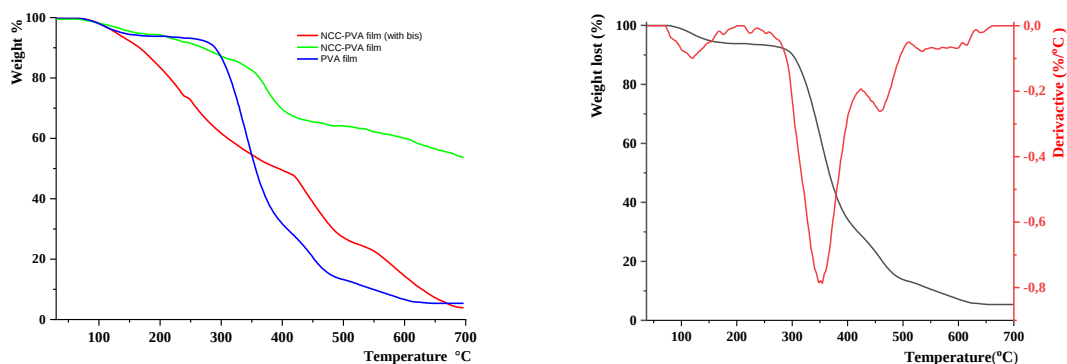
НКЦ қосу сутектік байланыстарды күшейтіп, целлюлозаға тән құрылымдық ерекшеліктерді енгізеді. Ал АПС және бисакриламидпен тігілген жүйе күрделеніп, жаңа функционалдық топтар пайда болады. Бұл

өзгерістердің барлығы ИК-спектрде айқын көрініс табады және алынған материалдың құрылымының айтарлықтай өзгергенін дәлелдейді.

Целлюлоза мен наноцеллюлоза үлгілерінде осы аймақтарда шың қарқындылығының айтарлықтай жоғарылағаны байқалды, бұл өндеуден кейін материал құрылымындағы кристалдық тұрақтылықтың артқанын көрсетеді.

Термогравиметриялық талдау (ТГА)

Қамыс қалдықтарының (ҚҚ), целлюлозаның (Ц) және наноцеллюлозаның (НЦ) термиялық тұрақтылығы температураға байланысты масса жоғалту (TGA) және масса өзгерісінің туындысы (DTG) қисықтары арқылы зерттелді. Бұл нәтижелер 9-суретте көрсетілген.



9 - сурет – Пленканың бірнеше үлгідегі ТГА- спектрлері

1) ПВС негізіндегі материал

Зерттелген үлгінің негізгі компоненті ретінде поливинилспирт (ПВС) қолданылды. Термограмманы талдау кезінде термиялық деструкцияның келесі аймақтары анықталды:

- 100–150 °C аралығында үлгінің массасының біртіндеп төмендеуі байқалады, бұл адсорбцияланған судың және ұшпа қосылыстардың жойылуымен түсіндіріледі.
- 200–400 °C температурада полимер матрицасының қарқынды ыдырау процесі жүреді, нәтижесінде пиролиз өнімдері бөлінеді.
- 500 °C жоғары температурада масса тұрақтанады, бұл термиялық тұрақты көміртекті қалдықтың түзілуіне сәйкес келеді.

2) ПВС пен нитроцеллюлозадан тұратын композициялық жүйе

Полимер матрицасына нитроцеллюлозаның қосылуы материалдың термиялық қасиеттерін айтарлықтай өзгертеді:

- 200–300 °C аралығында массаның күрт төмендеуі байқалады, бұл нитротоптардың қарқынды ыдырауына және газ тәрізді өнімдердің бөлінуіне байланысты.
- 400 °C дейін қыздырғанда негізгі полимер тізбегінің біртіндеп деструкциясы жүреді.
- Қалдық мөлшері таза ПВС-пен салыстырғанда аз, бұл композицияның толық термиялық ыдырауына байланысты.

3) ПВС негізіндегі көпкомпонентті жүйе

Қосымша компоненттер (аммоний персульфаты мен бисакриламид) енгізілгенде материалдың термиялық тұрақтылығына келесі ерекшеліктер тән:

- 100 °С дейінгі бастапқы қыздыру кезеңінде массаның аз ғана төмендеуі байқалады, бұл қалдық мономерлердің жойылуымен байланысты.
- 150–250 °С аралығында үлгінің массасы күрт төмендейді, бұл енгізілген барлық қоспалардың кешенді ыдырау процесімен түсіндіріледі.
- Кейінгі қыздыру кезінде полимер негізінің деструкциясы жалғасады, нәтижесінде термиялық тұрақты қалдықтың өте аз мөлшері қалады.

Мөлдірлік

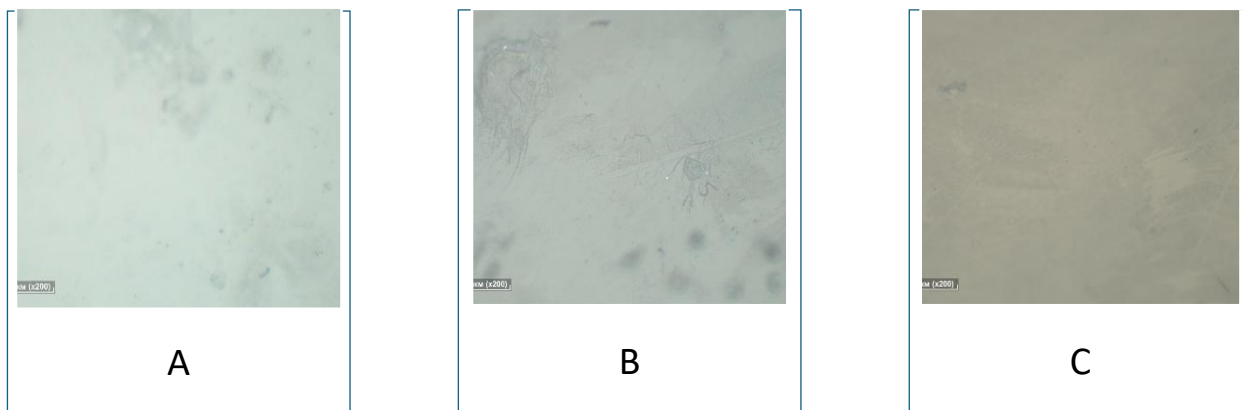
Поливинилспирттің қосылуы материалға орау үшін маңызды қасиеттерді, атап айтқанда, жоғары мөлдірлік пен икемділікті береді.

10-суретте пленкалардың эстетикалық сипаттамалары көрсетілген. Мұнда таза ПВС пен ПВС/наноцеллюлоза үлгілерінің беті біркелкі әрі тегіс, тек аздаған кедір-бұдырлықпен сипатталады. Наноцеллюлозамен нығайтылған пленкалардың жоғары сапасы ПВС матрицасында наноцеллюлозаның тиімді дисперсиясымен түсіндіріледі, бұл өзара әрекеттесу мен бөлшек өлшемдерінің сәйкес келуінің нәтижесі болып табылады. Бұл синергиялық әсер наноцеллюлоза мен матрица арасындағы берік байланыс түзілуіне ықпал етіп, таза ПВС пленкаларына ұқсас мөлдірлік деңгейін қамтамасыз етеді.

Ал басқа жағынан алғанда, қамыстан алынған шикізат (целлюлоза және қалдық түріндегі материалдар) қосылған пленкалар бетінде бұлыңғырлық пен текстура байқалды, бұл көру айқындығының төмендеуіне әкелді. Мұндай өзгерістер аталған материалдардың ПВС матрицасында біркелкі таралмауымен және агломераттар түзілуімен байланысты, бұл өз кезегінде пленкалардың механикалық қасиеттерін де нашарлатуы мүмкін.

Оптикалық микроскопия (ОМ)

Осы зерттеуде алынған пленкалардың функционалдық қасиеттерін талдау мақсатында ПВС матрицасындағы армирлеуші элементтердің морфологиясы мен дисперсиясын зерттеу үшін оптикалық микроскопия қосымша әдіс ретінде қолданылды.



10 - сурет – Пленка үлгілерінің 200х еселенген оптикалық түсірілімі

Оптикалық микроскопия нәтижелері зерттелген үлгілер арасында айқын айырмашылықтардың жоқ екенін көрсетті. Барлық пленкаларда айқын ақаулар немесе фазалық бөліну белгілері жоқ салыстырмалы түрде біртекті беті байқалады. Алайда, үлкейткіш арқылы қарастырғанда диспергирленген қосындылар бар жекелеген аймақтар байқалды, бұл, болжам бойынша, модификациялаушы компоненттердің енгізілуімен байланысты болуы мүмкін.

Мысалы, екінші үлгіде (ПВС+НКЦ) нанокристалды целлюлозаның агрегаттары болуы мүмкін шағын бөлшектер байқалды, олар матрицаға біркелкі таралған. Бұл НКЦ бөлшектерінің ішінара агломерациясын немесе олардың жеткіліксіз диспергирленуін көрсетуі мүмкін.

Үшінші үлгіде (ПВС+НКЦ+АПС+бисакриламид) микроструктурада торлы құрылым элементтері байқалады, бұл мономерлердің тігілген (сшитый) полимерлік желі түзу нәтижесі болуы мүмкін. Бұл аймақтар материалдың механикалық және физика-химиялық қасиеттеріне әсер ететін реттелген полимерлік құрылымның түзілуін көрсетуі мүмкін.

Осылайша, жалпы сыртқы ұқсастықтарға қарамастан, оптикалық микроскопия толтырғыштар мен құрылымдық компоненттердің дисперсиясының жергілікті ерекшеліктерін анықтауға мүмкіндік берді, бұл полимерлік матрицаның модификацияланғанын дәлелдейді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Целлюлоза мен нанокристалдық целлюлозаны (НКЦ) алу: Қамыс шикізатынан целлюлоза және нанокристалдық целлюлоза табысты түрде бөлініп алынды. Қышқылдық гидролиз әдісі арқылы тұрақты НКЦ өндірілді.

ПВС негізіндегі полимерлік композиттерді синтездеу: Төмендегідей үлгілер дайындалды:

- таза ПВС (контрольдік үлгі),
- ПВС + НКЦ,
- ПВС + НКЦ + аммоний персульфаты (АПС) + бисакриламид

Полимерлік желілік құрылымды гидрогельдер алу үшін сшивка әдісі қолданылды.

FTIR-спектроскопия: Анализ нәтижесінде химиялық құрылымның өзгерістері анықталды. Гидроксилдік, карбонилдік және сульфаттық топтардың болуы компоненттердің өзара әрекеттесуі мен НКЦ-ның сәтті енгізілуін растады.

Термогравиметриялық талдау (TGA): Барлық үлгілердің термиялық мінез-құлқы зерттелді. Модификацияланған үлгілерде деградацияның күрделі сатылары байқалды, бұл қосымша химиялық байланыстар мен желілік құрылымдардың бар екенін көрсетті.

Оптикалық микроскопия: Морфологияда айтарлықтай айырмашылықтар анықталды:

- НКЦ қосылған үлгіде бөлшектер анық көрінеді,
- Көпкомпонентті жүйеде тігілген элементтер байқалады,
- Таза ПВС-тің құрылымы біркелкі.

Бұл полимерлі матрицаның тиімді модификацияланғанын дәлелдейді.

Сыртқы көрініс пен мөлдірлікті бағалау: НКЦ қосылған үлгілер таза ПВС-ке ұқсас жоғары мөлдірлікті сақтады, бұл нанобөлшектердің жақсы таралғанын көрсетеді. Ал целлюлоза немесе жақсы диспергирленбеген қоспалар бар үлгілерде беті бұлтты және біркелкі емес болды.

Жалпы қорытынды: Қамыс шикізатынан алынған нанокристалдық целлюлозаны қосу полимерлік пленкалардың физика-химиялық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Осындай биоыдырайтын материалдар экологиялық таза және орау саласында кеңінен қолдануға перспективалы.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Xu, Y.; Liu, S.; Jiang, C.; Yu, D.; Wang, B.; Xia, W. Бактериялық целлюлоза, куркумин және хитозан негізіндегі биологиялық ыдырайтын пленкаларды жасау және қасиеттері // *Carbohydr. Polym.* – 2021. – Т. 260. – Б. 117778.
2. Kazon, P.; Velasquez, G.; Vasquez, M. Бактериялық целлюлоза, хитозан және поливинил спиртінен жасалған пленкалардың сипаттамасы: механикалық және тосқауылдық қасиеттері // *Carbohydr. Polym.* – 2019. – Т. 216. – Б. 72–85.
3. Yazik, A.; Tukiran, N.A. Поливинил спирті (ПВС) негізіндегі антимикробтық биокөпозиттік пленка: шолу // *Malays. J. Sci. Health Technol.* – 2021. – Т. 7. – Б. 79–85.
4. Garavand, Y. және т.б. Хитозан нанобөлшектерімен нығайтылған крахмал және ПВС негізіндегі пленкалар: физикалық, механикалық, құрылымдық, термиялық және антимикробтық қасиеттері // *Appl. Sci.* – 2022. – Т. 12. – Б. 1111.
5. Zhang, Z. және т.б. *Enteromorpha prolifera* наноцеллюлозасы мен ПВС негізіндегі композиттік пленкалардың алынуы мен сипаттамасы // *Polym. Compos.* – 2021. – Т. 42. – Б. 1712–1726.
6. Ferrer, A.; Pal, L.; Habbe, M. Қаптамадағы наноцеллюлоза: тосқауыл қабаттар технологиясындағы жетістіктер // *Ind. Crop. Prod.* – 2017. – Т. 95. – Б. 574–582.
7. Maluchelli, L.K.; Lacerda, L.G. және т.б. Ауылшаруашылық қалдықтарынан алынған нанокристаллдардың қасиеттері мен қолдану мүмкіндіктері: шолу // *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* – 2017. – Т. 16. – Б. 131–145.
8. Rashid, S.; Dutta, H. Қысқа, орта және ұзын дәнді күріш қауызынан алынған наноцеллюлозаның сипаттамасы // *Ind. Crop. Prod.* – 2020. – Т. 154. – Б. 112627.
9. de Souza, D.M. және т.б. Ауыл шаруашылығына арналған күріш қауызы негізіндегі биокөмірдің қасиеттерін бағалау // *Rev. AIDIS* – 2023. – Т. 16. – Б. 398–417.
10. Nadaleti, U.S. және т.б. Күріш қауызы мен шабдалы биомассасынан сутегі мен электр энергиясын өндіру әлеуеті // *Renew. Energy* – 2023. – Т. 216. – Б. 118940.
11. Thomas, J.; Patil, R.S. және т.б. Полимерлік құндылық тізбегіндегі тұрақты даму мәселелері мен шешімдері // *Sustainability* – 2023. – Т. 15. – Б. 15758.
12. Gomez-Aldapa, C.A. және т.б. Крахмал негізіндегі биоыдырайтын пленкалардың физика-химиялық қасиеттеріне ПВС-тың әсері // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Т. 239. – Б. 122027.
13. Dos Santos, R.M. және т.б. Ананас жапырақтарынан алынған целлюлоза нанокристаллдары – агроқалдықтарды қайта пайдалану тәсілі // *Ind. Crop. Prod.* – 2013. – Т. 50. – Б. 707–714.

14. Bozenbecker, M.V. және т.б. *Bambusa vulgaris* целлюлозасынан нанокристаллдарды бөліп алу // *Biomass Convers. Biorefinery* – 2022. – Т. 14. – Б. 14153–14162.
15. Шаповалова, И. және т.б. Күріш қауызының техникалық целлюлозасы негізіндегі гибридік композиттер // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2018. – Т. 135. – Б. 45796.
16. Daniati, R. және т.б. Робуста кофе қауызының целлюлозасын NaOH ерітіндісімен экстракциялау // *Int. J. Eng. Sci. Inf. Technol.* – 2021. – Т. 2. – Б. 73–78.
17. Ниа, Y.L. және т.б. Кенафтан алынған целлюлоза және микрокристалды целлюлоза // *J. Kejuruter.* – 2020. – Т. 32. – Б. 205–213.
18. Kord, B. және т.б. Целлюлоза/ПВС нанофибрилленген композиттік пленкаларын алу және сипаттау // *Maderas-Cienc Tecnol* – 2016. – Т. 18. – Б. 743–752.
19. Segal, L.; Creely, J.J.; Martin, A.E. Jr.; Conrad, C.M. Табиғи целлюлозаның кристалдылық дәрежесін бағалаудың рентгендік әдісі // *Text. Res. J.* – 1959. – Т. 29. – Б. 786–794.
20. Ni, S. және т.б. Лакказа катализімен алынған хитозан-монофенол сополимері қағаз жабындысы ретінде // *Prog. Org. Coatings* – 2021. – Т. 151. – Б. 106026.
21. Yekkitayakorn, J. және т.б. Ананас жапырақтарынан жасалған биоыдырайтын табақшалар мен олардың суға төзімділігі // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020. – Т. 9. – Б. 5056–5066.
22. Hiremani, V.D. және т.б. ПВС және тотығуға ұшыраған жүгері крахмалы негізіндегі пленкалардың қасиеттері // *SN Appl. Sci.* – 2020. – Т. 2. – Б. 1877.
23. Lee, H.; Yu, J.; Jin, H.-J.; Kwak, H.W. ПВС негізіндегі композиттік пленкадағы диальдегидті наноцеллюлозаның химиялық және физикалық қасиеттері // *Carbohydr. Polym.* – 2020. – Т. 232. – Б. 115771.
24. Lucchese, C.L. және т.б. Крахмал көзіне байланысты биоыдырайтын пленкалардың қасиеттері мен ыдырауы // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2018. – Т. 135. – Б. 46564.
25. ASTM E 96/E 96M-05. Су буына өткізгіштігін анықтауға арналған стандартты сынау әдістері. – Америкалық сынақ және материалдар қоғамы (ASTM): Филадельфия, АҚШ, 2005.