

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

В. В. Лебедєв, Д. В. Мірошніченко

**НАУКОВІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ
МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ
БУРОГО ВУГІЛЛЯ**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків – 2025

УДК 662.749.3

Л 33

Рецензенти:

Гринишин О. Б., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів.

Бойченко С. В., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ.

Банніков Л. П., доктор технічних наук, завідувач хімічного відділу, Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», м. Харків, Фонд Державного Майна України.

*Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»,
протокол № 1 від 24 січня 2025 р.*

Лебедєв В. В.

Л 33 Наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля : монографія / Лебедєв В. В., Мірошніченко Д. В. – Харків : НТУ «ХПІ», 2025 – 304 с.

ISBN 978-617-05-0536-1

У монографії наведено результати виконаних досліджень щодо визначення процесів отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля.

УДК 662.749.3

ISBN 978-617-05-0536-1

© Лебедєв В. В., Мірошніченко Д. В., 2025

© НТУ «ХПІ», 2025

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ НЕПАЛИВНОГО ВИКОРИСТАННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ТА КИСЛОТ ВУГІЛЛЯ ЯК ГІБРИДНИХ МОДИФІКАТОРІВ МАТЕРІАЛІВ	12
1.1 Аналіз сучасного стану непаливного використання сировинної бази бурого вугілля в Україні	13
1.2 Особливості структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин.....	16
1.3 Особливості одержання та властивості гібридних матеріалів	29
1.4 Перспективи використання гумінових кислот та речовин для підвищення властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів та композитів	36
1.5 Висновки за розділом 1.....	58
РОЗДІЛ 2 ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	61
2.1 Об’єкти дослідження.....	61
2.2 Методи отримання гібридних біодеградабельних матеріалів	67
2.3 Методи дослідження	68
2.3.1 Методи дослідження будови, структури, якісних і кількісних характеристик похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів	69
2.3.2 Методи дослідження технологічних та реологічних характеристик гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів	72
2.3.3 Методи дослідження експлуатаційних характеристик гібридно- модифікованих біодеградабельних матеріалів.....	73
2.4 Методи статистичної обробки експериментальних даних	77
2.4 Висновки за розділом 2.....	78
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПОХІДНИХ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ТА ОЦІНЦІ ЇХ ПОТЕНЦІАЛУ НЕПАЛИВНОГО ЗАСТОСУВАННЯ.....	81

3.1 Формування класифікаційного розподілу сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних.....	82
3.2 Оцінка потенціалу непаливного застосування похідних бурого вугілля та їх здатності до гібридної модифікації.....	94
3.3 Висновки за розділом 3.....	132
РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ ГІДРОГЕЛІВ: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА МАТЕРІАЛИ	135
4.1 Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гумінових кіслот при одержанні гідрогелей.....	135
4.2 Дослідження формування експлуатаційних властивостей гідрогелей желатину в рамках технології гібридної модифікації гуміновими кислотами.....	150
4.3 Висновки за розділом 4.....	164
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА МАТЕРІАЛИ.....	166
5.1 Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гуміновими кислотами плівок полівинілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози	166
5.2 Дослідження експлуатаційних властивостей біодеградабельних плівок в рамках технології гібридної модифікації гуміновими кислотами	187
5.3 Висновки за розділом 5.....	202
РОЗДІЛ 6 ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА МАТЕРІАЛИ.....	204
6.1 Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гуміновими речовинами біодеградабельних композитних матеріалів	204
6.2 Дослідження експлуатаційних властивостей біодеградабельних композитних матеріалів полілактиду в рамках технології гібридної модифікації гуміновими речовинами.....	217

6.3 Висновки за розділом 6.....	244
РОЗДІЛ 7 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ ВИКОРИСТАННЯ ПОХІДНИХ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГІБРИДНО- МОДИФІКОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	247
Висновки за розділом 7.....	257
ВИСНОВКИ.....	259
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	263

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ГК – гумінові кислоти

ГР – сухий залишок гумінових речовин

ФК – фульво кислоти

ПВС – полівініловий спирт

ГПМЦ – гідроксипропілметилцелюлоза

ПЛА – полілактид

ПАВ – поверхнево-активні речовини

ЧАС – четвертинні амонієві солі

ПМБ – полімер-модифіковані бітуми

КІС – кумарин-інденовая смола

ВНСМ – вугілля низького ступеня метаморфізму

ВММ – вміст вуглецевої мікробної біомаси

ТЕОС – тетраетил ортосилікат

А, В, С1, С2 – категорії запасів бурого вугілля за ступенем розвіданості, вивченості якості корисної копалини і гірничо-геологічних умов:

А – запаси, які розвідані детально, що забезпечує повне виявлення умов залягання і будови тіл корисної копалини, а також її якості і технологічних властивостей

В – запаси, розвідані і вивчені детально, що забезпечує з'ясування основних особливостей умов залягання, форми і характеру будови тіл корисної копалини, а також її якості й основних технологічних властивостей

С1 – запаси, розвідані і вивчені детально, що забезпечує з'ясування загальних умов залягання, форми і будови тіл корисної копалини, а також її якості і технологічних властивостей

С2 – запаси, попередньо оцінені, кількість корисної копалини визначено за одиничними пробами і зразками

ESMM – experimental statistical mathematical model;

НА – humic acids

W_t^r – вологість на робочий стан, %

W^a – вологість на аналітичний стан, %

W_t^{raf} – волога на робочий беззольний стан, %

w_{max}^{af} – максимальна вологоємність, %

A^r – зольність на робочий стан, %

A^a – зольність на аналітичний стан, %

A^d – зольність на сухий стан, %

MM^a – вміст мінеральної маси на аналітичний стан, %

MM^d – вміст мінеральної маси на сухий стан, %

S_t^a – вміст загальної сірки на аналітичний стан, %

S_t^d – вміст загальної сірки на сухий стан, %

$V^d (V^o)$ – вихід летких речовин на сухий стан, %;

V^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %

C^{daf} – вміст карбону на сухий беззольний стан, %

C_f^o – вихід нелеткого вуглецю на сухий безмінеральний стан, %

H^{daf} – вміст гідрогену на сухий беззольний стан, %

N^{daf} – вміст нітрогену на сухий беззольний стан, %

O_d^{daf} – вміст оксигену на сухий беззольний стан, %

Cl^d – вміст хлору на сухий стан, %

SiO_2 – вміст оксиду кремнію, %

Al_2O_3 – вміст оксиду алюмінію, %

Fe_2O_3 – вміст оксиду заліза, %

MgO – вміст оксиду магнію, %

CaO – вміст оксиду кальцію, %

Na_2O – вміст оксиду натрію, %

K_2O – вміст оксиду калію, %

SO_3 – вміст оксиду сірки, %

$(HA^{daf})_t$ – загальна масова частка гумінових кислот, %

$(HA^{daf})_f$ – вихід вільних гумінових кислот, %

$T_{s,k}^{daf}$ – вихід смоли напівкоксування, %

$R_{0,max}$ – максимальний показник відбиття вітриніту, %

$R_{0,r}$ – довільний показник відбиття вітриніту, %

Q_i^r – нижча теплота згоряння на робочий стан, МДж/кг

Q_s^{af} – найвища тепло та згоряння на вологий беззольний стан, МДж/кг

Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, МДж/кг

Q_s^{mmf} – найвища теплота згоряння на сухий безмінеральний стан, МДж/кг

Q_i^r – нижча теплота згоряння на робочий стан, МДж/кг

F_{max} – максимальна плинність за Гізелером, ddrn

t_1 – початкова температура розм'якшення, °C

t_3 – температура затвердіння, °C

ν – умовна в'язкість, с

T_m – температура топлення, °C

T_d – температура деструкції, °C

τ_g – час гелеутворення, хв

D_{15}^{150} – механічна міцність доменного коксу, %

μ – питома електропровідність, мкСм/см

$pH_{пт}$ – зміна рН з часом

R_i^2 – коефіцієнт детермінації

X_{ij} – експериментальні параметри

Y_{ij}^{reg} – очікувані значення, розраховані за математичними залежностями

pKa – активними центрами

pH_0 – рівня рН водних суспензій

$pH_{суп}^p$ – рівень рН у рівноважному стані

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дисертаційної роботи. Сучасний етап розвитку науки та промисловості пов'язаний зі створенням та використанням функціональних полімерних матеріалів і композитів з унікальним комплексом властивостей, зокрема: висока механічна міцність, хімічна стабільність. Завдяки поєднанню в гібридних полімерних матеріалах хімічно різних компонентів, найчастіше неорганічних і органічних, стає можливим досягнути синергетичного ефекту корисних властивостей в готовому гібриді, що призводить до значного розширення їх функціональних властивостей та напрямів і сфер застосування. На сьогодні велике значення в галузі одержання гібридних полімерних матеріалів вже займають полімер-силікатні, полімер-металеві та полімер-вуглецеві композити, які характеризуються широким діапазоном функціональних характеристик і застосовуються в машинобудівній, аерокосмічній, медичній та інших галузях промисловості.

Сьогодні в сфері отримання гібридних полімерних матеріалів велику зацікавленість дослідників і практиків привертає застосування похідних бурого вугілля, які завдяки особливостям структури, природним сорбційним та іонообмінним властивостям, наявності великої кількості біологічно активних гумінових речовин, можуть виступати як гібридні модифікатори різних типів полімерів. Завдяки здатності гумінових речовин до специфічного впливу на експлуатаційні властивості полімерів стає можливим значно підвищити їх міцність та стійкість. Саме тому перспективними є отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням похідних бурого вугілля у вигляді гумінових речовин, які володіють корисним комплексом різноманітних фізико-хімічних характеристик та специфічним впливом на процеси структуроутворення та комплекс властивостей цих полімерних матеріалів. Створення нових неенергетичних та непаливних напрямів використання сировинної бази бурого вугілля у вигляді гумінових речовин, як гібридних модифікаторів, повністю відповідає реалізації принципу сталого розвитку «ZeroWaste», який є одним з

найважливіших в сучасній глобальній економіці та практично серед усіх провідних країн світу і України.

Таким чином, розробка науково-технологічних основ створення гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля є актуальною науково-практичною проблемою, що визначила тему дисертаційної роботи.

Мета і завдання дослідження. *Метою роботи* є створення наукових основ отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні *задачі*:

- встановити здатність фенольних гідроксильних та карбоксильних груп гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів, а також механізм їх дії;

- встановити можливість та механізм гібридної модифікації гуміновими речовинами бурого вугілля гідрогелів желатину та чинники, які його визначають;

- встановити можливість та механізм гібридної модифікації гуміновими речовинами бурого вугілля полівінілового спирту та основні міжмолекулярні взаємодії, які його визначають;

- встановити характер взаємодій між функціональними групами гумінових речовин бурого вугілля та полівініловим спиртом і причинно-наслідковий зв'язок цих взаємодій та зміни структури полімеру;

- встановити можливість та механізм гібридної модифікації гуміновими речовинами бурого вугілля гідроксипропілметилцелюлози, роль в цьому механізмі хелатних взаємодій гумінових речовин вугілля і гідроксипропілметилцелюлози та вплив такої модифікації на структуроутворення полімеру;

- встановити можливість та механізм гібридної модифікації гуміновими речовинами бурого вугілля полілактиду, а також характер міжмолекулярних взаємодій, які його визначають;

- розробити технологічні схеми процесів одержання і раціональні склади гібридних гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок полівінілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози і композитів полілактиду при використанні гумінових речовин бурого вугілля.

Об`єкт дослідження – процеси отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля.

Предмет дослідження – механізми, технологічні схеми та режимні параметри процесів отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля, які обумовлюють формування комплексу їх заданих властивостей та експлуатаційних характеристик.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ НЕПАЛИВНОГО ВИКОРИСТАННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ТА КИСЛОТ ВУГІЛЛЯ ЯК ГІБРИДНИХ МОДИФІКАТОРІВ МАТЕРІАЛІВ

Вугілля вважається одним із найпоширеніших і найважливіших видів викопного палива для виробництва електроенергії [1]. Існують різні типи вугілля, які характерно відрізняються декількома специфічними ознаками, такими як походження, склад і рівень метаморфізму [2].

Буре вугілля, відоме як лігніт, і суббітумінозне вугілля класифікуються як вугілля низького ступеня метаморфізму (ВНСМ) завдяки короткому часу утворення та низькому метаморфізму. Обидва мають відносно низьку теплотворну здатність і високу зольність [3]. Крім того, буре вугілля, має високий вміст вологи, в діапазоні 25 – 65 %, більша частина якої існує у вигляді вільної води, яка швидко випаровується в сухих умовах [4].

Природне окислення (вивітрювання) бурого вугілля відбувається у великих масштабах, коли вугілля знаходиться в пласті або відбувається під час транспортування/зберігання та суттєво впливає на його фізичні властивості та хімічний склад [5]. Отриманий вид вугілля називається леонардит, названий на честь Артура Грея Леонарда на знак визнання його наукового внеску [6].

Взаємодія вугілля з атмосферою є причиною великого занепокоєння для енергетики та промисловості через його поступове руйнування, розсіювання та перевідкладення [7]. Крім того, буре вугілля може самозайматися під час видобутку та утилізації, спричиняючи тим самим забруднюючі викиди в повітря [8]. На сьогоднішній день тисячі гектарів функціонуючих екосистем раніше родючих земель порушені енергетичним напрямом видобутком вугілля та власно відходами вугілля [9]. Саме через те розвиток непаливного використання бурого вугілля з метою одержання цінних та важливих за своїм функціональним використанням речовин є найбільш актуальним та досліджуваним в галузі вуглехімічного матеріалознавства. Одними з таких складових бурого вугілля є

гумінові речовини, структурний та функціональний комплекс властивостей яких робить їх дуже перспективним функціональним модифікатором широкого кола матеріалів за рахунок різних міжмолекулярних взаємодій при створенні впорядкованих супра- та міжмолекулярних структур. Однак такий напрям в сучасній хімічній технології практично не досліджено, а тим більш технологічно не засвоєно.

1.1 Аналіз сучасного стану непаливного використання сировинної бази бурого вугілля в Україні

Для первинного встановлення потенціалу сировинної бази України для розробки непаливного напрямку використання гумінових речовин бурого вугілля для функціональної модифікації матеріалів, було проведено аналіз наявних покладів бурого вугілля та ступінь їх промислового засвоєння.

Загальновідомо, що Україна є державою з розвиненою сировинною базою бурого вугілля, багатства надр якої зумовлені особливостями геологічної будови її території [96]. На території України поклади бурого вугілля знаходяться в геологічних структурах Дніпровського басейну (українського кристалічного щита), Дніпровсько-Донецької западини, Придністровської вугленосної площі (Волино-Подільської плити, прогинів Прикарпатської та Закарпатської вугленосних площів, Нижньо-Дністровської площини (западини в неогенових відкладах) (рис. 1.1). За даними компанії British Petroleum [217], доведені запаси бурого вугілля в Україні на початок 2021 року склали 2,3 млрд тон. Загалом можна відмітити, що станом на 01.01.2022 року загальна кількість родовищ бурого вугілля в Україні сягає 80, однак з них активно розробляється тільки 3 [219]. Розподіл балансових запасів бурого вугілля за областями України станом на 01.01.2022 рік наведено в табл. 1.1.



Рисунок 1.1 – Родовища бурого вугілля в Україні [220]

Таблиця 1.1 – Розподіл балансових запасів бурого вугілля за областями України станом на 01.01.2022 року

Область	Балансові запаси, тис т		Кількість родовищ
	A+B+C1	C2	
Дніпропетровська	1320644,00	258053,00	21
Житомирська	10884,00	0,00	2
Закарпатська	38783,00	0,00	4
Кіровоградська	750833,00	39604,00	44
Харківська	389985,00	0,00	1
Черкаська	82230,00	1524,00	8
Всього	2593359,00	299181,00	80

Аналізуючи дані, наведені у табл. 1.1 можна зробити висновок, що найбільші поклади бурого вугілля категорій A+B+C1 в Україні знаходяться в Дніпропетровській (1320644,00 тис. т), Кіровоградській (750833,00 тис. т) та Харківській (389985,00 тис. т) областях [218]. Саме ці поклади є найбільш цінні в аспекті одержання ГК та ГР з бурого вугілля. У Дніпровському басейні буре

вугілля видобувають переважно відкритим способом. Тут зосереджено близько 200 родовищ, із яких запаси майже 80 враховано у Державному балансі України. Останнім часом значні запаси бурого вугілля (майже 400 млн тон) виявлено за межами Українського щита – на території Харківської області.

Розподіл родовищ за ступенем промислового освоєння станом на 01.01.2022 року наведено в табл. 1.2 [219]. Виходячи з даних, наведених в табл. 1.2, в Україні є лише 3 діючих родовищ з балансовими запасами категорій $A+B+C1$ рівними 9331 тис т.

Таблиця 1.2 – Розподіл родовищ за ступенем промислового освоєння

Ступінь промислового освоєння	Кількість родовищ	Балансові запаси, тис т	
		$A+B+C1$	$C2$
Вільні ділянки поблизу діючих розрізів	1	784,00	0,00
Вільні ділянки поблизу діючих шахт	8	48869,00	0,00
Ділянки для розрізів, що розвідуються	1	6285,00	2169,00
Діючі розрізи	3	9331,00	0,00
Закриті розрізи	8	87887,00	307,00
Закриті шахти	7	87463,00	2022,00
Перспективні для розвідки ділянки для розрізів	7	61766,00	849,00
Перспективні для розвідки ділянки для шахт	25	1196315,00	285095,00
Резервні ділянки групи «а» для розрізів	9	716987,00	0,00
Резервні ділянки групи «а» для шахт	6	338699,00	8739,00
Резервні ділянки групи «б» для розрізів	4	31512,00	0,00
Резервні ділянки групи «б» для шахт	1	7461,00	0,00
Всього	80	2593359,00	299181,00

Сучасний стан видобутку бурого вугілля в Україні також свідчить, що тільки на 3 ділянках Морозівського родовища Дніпровського буровугільного басейну відбуваються роботи з одержання бурого вугілля і лише в невеликій кількості воно використовуються для отримання таких цінних хімічних продуктів як монтан-віск і гумати, в той час, як його потенційна сировинна роль стосується багатьох галузей сучасної промисловості: медицина, сільське господарство, інфраструктурне будівництво, природокористування тощо.

Таким чином, проведений аналіз наявних покладів бурого вугілля України та ступінь їх промислового засвоєння свідчить про наявність значних запасів

лігнітів, як джерела ГК та ГР, але видобуток яких ведеться на дуже низькому рівні без реалізації малого потенціалу саме непаливного використання бурого вугілля. Варто наголосити, що, в свою чергу, це зумовлюється проблемою відсутності розвинених промислових технологій раціонального неенергетичного використання само ресурсів бурого вугілля у вигляді ГК та ГР для одержання новітніх та модифікації існуючих матеріалів.

1.2 Особливості структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин

Гумінові речовини – це натуральні продукти і найбільш стабільна фракція органічних речовин в ґрунтах, які утворюються при розкладанні органічних речовин в гумус [1, 2]. Темний колір гумінових речовин обумовлений структурами хініну, а істотна частина гумінових кислот (ГК) знаходиться в функціональних групах карбонових кислот, які пов'язують багатовалентні позитивно заряджені іони [3]. Д. С. Орловим було запропоновано класфікувати усі гумінові речовини по їх здатності розчинятися в воді, лугах та кислотах: гумосові кислоти, гумін (негідролізований залишок) та прогумінові речовини, [4] – рис. 1.2.

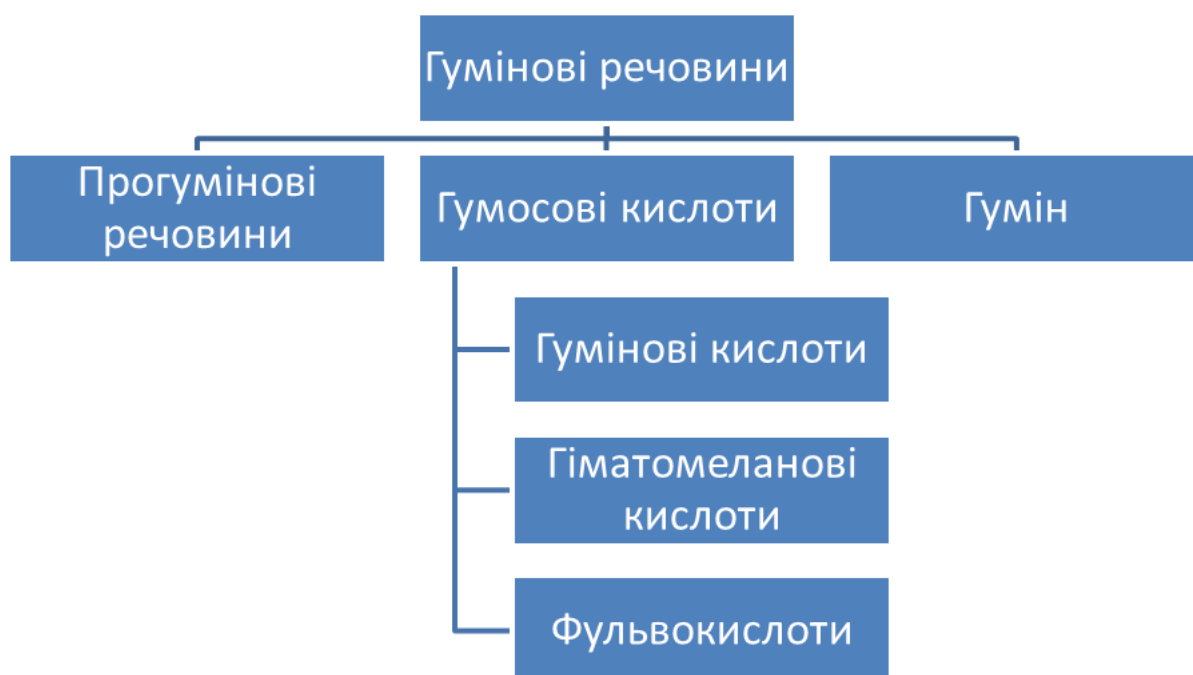


Рисунок 1.2 – Класифікація ГР [4]

Фактично гумінові речовини містять складну суміш ГК, фульвокислот (ФК) і гумінів (рис. 1.3) [5].

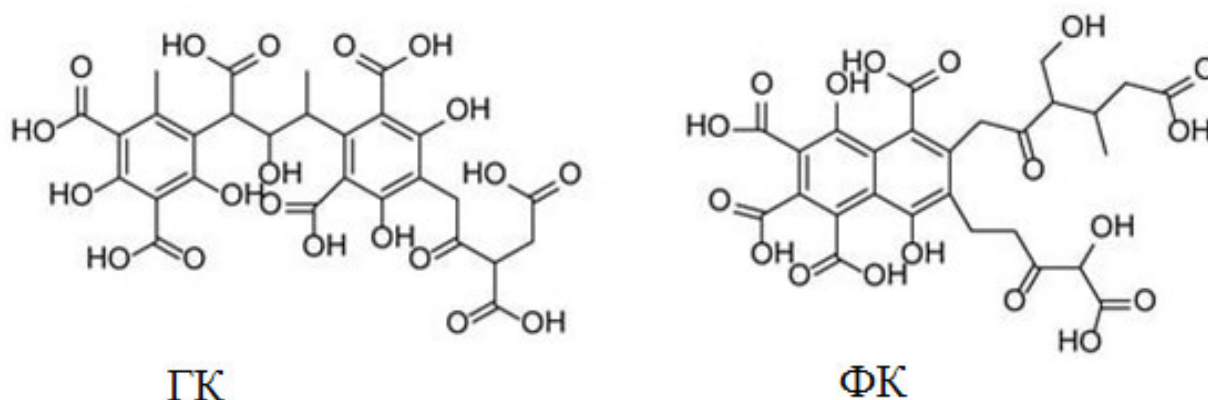


Рисунок 1.3 – Будова ГК і ФК

Саме через своє біологічне походження гумінові речовини мають невизначений склад, який може змінюватися залежно від їх джерел та процесу екстракції. Компоненти, як правило, містять ароматичні та аліфатичні структури з приєднаними карбонільними, карбоновими та фенольними групами, а також незначну кількість аміних та амідних залишків, які можуть бути донорами/акцепторами для утворення водневих зв'язків. Таким чином, гумінові речовини можуть проявляти міжфазну активність, гідрофільність, а також здатність до катіонного обміну та комплексоутворенню.

Загальна хімічна функціональність ГР визначається їх властивостями щодо іонного обміну, поглинання води, дисперсії та енергії когезії, а також взаємодії та комплексоутворення. Схема загальної структури ГР показана на рис. 1.4 [6]. Фактично ГК – це специфічні органічні сполуки від жовтого до темно-коричневого кольору. Виділяють їх способом, вперше запропонованим німецьким вченим Ф. Ахардом, який використовував розчини лугів і нейтральних солей. ГК в залежності від здатності розчинятися в тих чи інших розчинниках поділяють на гумінові, гіматомеланові і ФК [7].

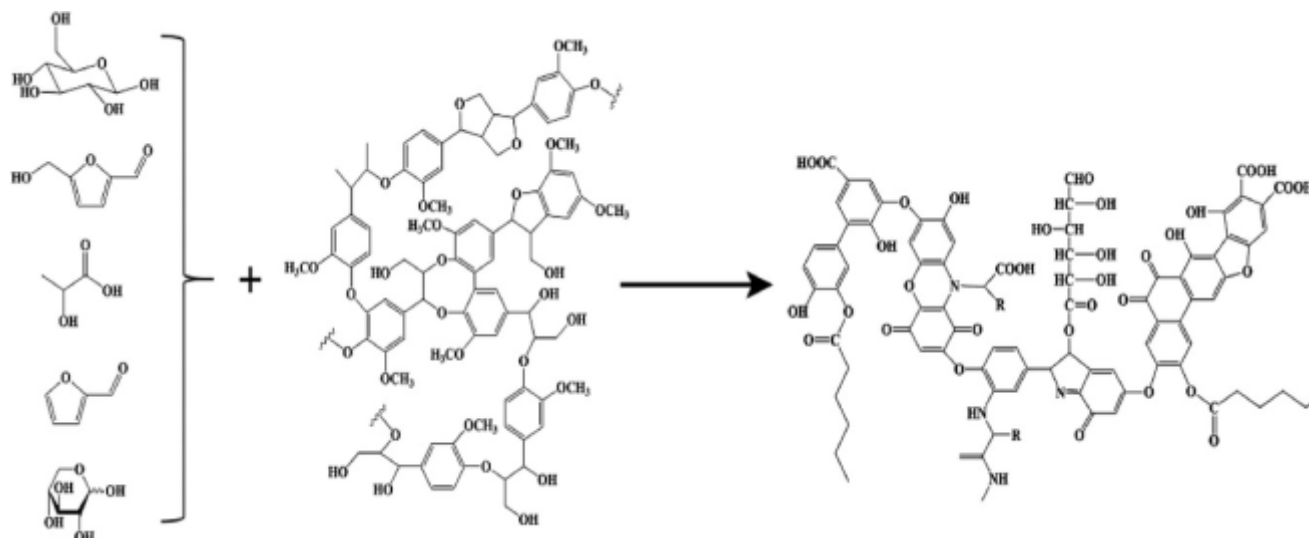


Рисунок 1.4 – Спрощена схема утворення структури ГР [6]

Гумати бурого вугілля характеризуються високим вмістом (< 90 % в.в.) гумінових речовин [12 – 13]. Гумінові речовини бурого вугілля – це суміші ГК (ГК, розчинна у воді лише в лужних умовах), ФК (ФК, розчинна у воді за будь-яких умов рН) і гуміну (ГМ, не розчинна ні в лузі, ні в кислоті) [14]. Гумінові речовини можна виділити з вугілля за допомогою лугів, кислот і органічних розчинників [15]. Гумінові речовини є відносно стабільними комплексами та мають різноманітні функціональні групи, які допомагають створити здорове ґрунтове середовище шляхом покращення агрегації ґрунту, мікробної активності, ферментативної функціональності, поглинання вуглецю, утримання поживних речовин та іммобілізації забруднюючих речовин [16 – 17]. Гумінові речовини бурого вугілля демонструють більше карбонільного вуглецю (приблизно 16 %) і менше аліфатичного вуглецю (27 %) порівняно з типовими специфічними для ґрунту гуміновими речовинами, які містять близько 11 % і 31 %, відповідно [12].

Гумінові речовини мають амфіфільний характер і розчинні у водних лужних середовищах, вони не розчиняються в нейтральних або кислих середовищах і утворюють за таких умов міцелоподібні структури. ФК – це жовтуватого-коричневої низькомолекулярної фракції аморфної полімерної суміші

ГК. ГК розчиняються у водних середовищах з різним рН, а також у деяких органічних розчинниках (ацетон і етанол).

ГК є складною сумішшю високомолекулярних і поліфункціональних з'єднань аліциклічної, гідроароматичної, ароматичної і гетероциклічної природи [1], вони розчиняються в лугах і практично нерозчинні в воді і кислотах. З одновалентними катіонами (K^+ , Na^+ , NH_4^+) ГК утворюють легко розчинні у воді солі-гумати. При взаємодії ГК з двовалентними і тривалентними катіонами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) утворюється осад [7]. ГК містять багато різних функціональних груп: карбоксильні, фенольні та спиртові гідроксильні, карбонільні, хінонні, метоксильні, естерні, енольні, аміно-, амідо- і імідогрупи, сульфо-, тіольні і дисульфідні групи [1].

Загалом структура та комплекс властивостей гумінових речовин та їхніх похідних зумовлює три основних функціональних напрями для їх застосування: підвищення родючості, відновлення та біоремедіація початкових екологічних показників ґрунту та земель, процеси водоочищення, одержання медичних, фармацевтичних та косметологічних матеріалів функціонально-направленої дії та функціональна модифікація полімерних композиційних матеріалів [8].

Оскільки гумінові речовини та їхні похідні по суті є вуглець-негативними речовинами [6], які пов'язують вуглець, в той час як його утворення запобігає метаболізму і утворенню CO_2 , застосування гумінових речовин, як заміну копалин або в більш великих масштабах в сільському господарстві може сприяти створенню суспільства з нейтральним викидом CO_2 . Метаболіти, що входять до складу ГР, можуть служити фітогормонами, в той час як комплекси ГК з солями, неорганічними кластерами і мінералами пов'язують воду, утримують поживні речовини в ґрунтах і тим самим визначають їх високу родючість [7].

Фактична роль ГК у родючості ґрунту багатогранна і включає фізико-хімічні аспекти, такі як змочуваність, текстурні аспекти ґрунту, а також збільшення здатності зв'язувати воду і корисні йони [9 – 12].

Також доведено [10], що ГК значно покращують структуру ґрунту, тобто зв'язують дисперговані частинки ґрунту разом, підвищуючи ймовірність

утворення агломератів в ґрунті за рахунок нього значно підвищуються аерація, водопроникність і здатність ґрунту утримувати воду.

В статті [11] доведено високу мікробну активність ГК в ґрунті, яка дозволяє збільшувати кількість мікробних спільнот і катаболічну ефективність. Більш того, найвища активність ґрунтових ферментів, а також найвища функціональна різноманітність можуть бути виявлені в ґрунтових фракціях з великою кількістю органічних речовин. Флейг та ін. опублікували звіт [12] про застосування ГК для підвищення ранньої стійкості рослин і значного стимулювання рослин.

Важливо відмітити, що експериментально доведено той факт, що використання ГК корисно не тільки для поліпшення оброблюваних сільськогосподарських угідь, але також для відновленого або забрудненого ґрунту за рахунок фізичної та хімічної адсорбції, осадження і окислювально-відновної буферизації [13 – 14]. Таким чином, виміряні для ГК ємності зв'язування іонів і константи зв'язування іонів, а також змочуваність і поглинання водою відображають наявність безлічі дуже різноманітних центрів зв'язування вздовж кон'югованого остова.

Оптимальне зв'язування іонів досягається у слабнокислих умовах ($\text{pH} = 5,5 - 6,5$), що підкреслює роль фенолів, а не фенолятів в цьому процесі [15]. В іншій роботі [16] були визначені константи зв'язування і здатність до зв'язування різних катіонів металів ГК, які виявилися досить високими. Автори заявили, що «органічний ліганд, такий як ГК, може зробити майже всі метали нерухомими, тим самим допомагаючи в процесах детоксикації».

Фактично це повторювалося в багатьох інших дослідженнях, в яких повідомлялося про швидке, сильне та ефективне зв'язування іонів ізольованими гуміновими речовинами. Наприклад, група вчених у роботі [17] синтезувала хімічно модифікований гідротермальний вуглець з глюкози і акрилової кислоти і описала зв'язування Pb^{2+} до 350 мг/г при $\text{pH} 6,0$.

Не менш корисні функціональні властивості гумінових речовин та їх похідних у процесах водоочищення. Доведено, що можуть зв'язувати органічні забруднювачі у воді за допомогою гідрофобних і вторинних взаємодій, тим

самим знижуючи летючість, збільшуючи швидкість фотолізу, а також змінюючи біологічну доступність і токсичність [18 – 19].

У цьому випадку ароматична структура ядра гумінів забезпечує зв'язування органічних речовин та молекул, а загальна токсичність органічних забруднювачів знижується при додаванні ГК, оскільки зв'язування з поверхнями знижує розчинність молекул і, таким чином, знижує біодоступність, при цьому, чим вище константа зв'язування з конкретною гуміновою речовиною, тим нижче токсичність [20].

Завдяки тому, що гумінові речовини у вигляді різних похідних мають властивості функціонально-направленої дії, не менш важливий напрям їх використання – отримання сучасних фармацевтичних та медичних матеріалів:

- імунних систем, в яких за рахунок похідних ГК стимулюються Т-лімфоцити як хелперної, так і супресорної субпопуляції [21, 22]. При таких функціональних застосуваннях гумінових речовин відбувається інтенсифікація синтезу ДНК, РНК і білка, при цьому спостерігається посилення ферментативних процесів білкового і нуклеїнового метаболізму, інтенсифікується ділення кліток та регенерація тканин [23 – 25];

- медичних гелів та супозиторіїв, які мають протизапальну активність та характеризується значним пригніченням запалень в порівнянні з еталонним протизапальним препаратом ортофену [26 – 28]. Загалом, протизапальна дія ГК обумовлена оборотною здатністю пригнічувати синтез інтерлейкіну-1 β-гіперактивованими макрофагами та блокуванням вільних радикалів за рахунок кисневого механізму [29];

- матеріалів з протигрибковими властивостями. Встановлено, що гумінові речовини борються з трихофітіями і мікроспоріями щодо препарату порівняння – нітрофунгіну [30 – 31];

- матеріалів з противірусними, антибактеріальними та антимікробними властивостями [31 – 32]. ГК і їх похідні у вигляді гуматів мають антисептичну дію, правда тільки щодо певних бактерій і мікробів [33 – 34]. Ансорг і Рохус виявили, що ГК, екстраговані з різних ґрунтів, і два синтетичних виду ГК, які

показали антимікробну активність проти багатьох патогенних бактерій людини, таких як *Str. Pyogenes* і *Ps. Aeruginosa* [35 – 36];

- матеріалів з антиоксидантними властивостями. В таких системах антиоксидантна активність ГК обумовлена їх структурними особливостями [37]. Дослідження антиоксидантної активності гумінових комплексів показали, що вони проявляють антиоксидантні властивості за рахунок прямої взаємодії з різними формами активного кисню та інших вільних радикалів, що утворюються в процесі метаболізму;

- матеріалів для детоксикації. Встановлено, що ГК є потужними комплексоутворювачами, які пов'язують і виводять з організму іони важких металів, за рахунок своїх хелатних властивостей [38 – 39].

Варто відмітити, що гумінові речовини, як важливі компоненти навколишнього середовища, мають важливе значення для якості ґрунту та стійкості сільського господарства. Використання бурого вугілля та їх похідних для отримання енергії значно скоротилося через зростання популярності відновлюваних джерел енергії та газу. Однак їхній потенціал як доповнення до ґрунту, спрямоване на підтримку якості та продуктивності ґрунту, заслуговує більшого визнання [40 – 42].

Застосування бурого вугілля та його похідних на сільськогосподарських ґрунтах зараз стає дуже поширеною практикою. Завдяки високому рівню вмісту органічних речовин ґрунту (SOM) у бурого вугілля існує постійний великий інтерес до його використання для покращення характеристик ґрунту. Багато досліджень простежили широкий спектр переваг застосування бурого вугілля та його похідних для забезпечення фізичних, хімічних і біологічних функцій ґрунту в основному в короткостроковій практиці. Важливо відзначити, що лабільна та гуміфікована органічна речовина – буре вугілля має вирішальний вплив на якість та родючість ґрунту [10 – 11].

Гумінові речовини бурого вугілля покращують структуру ґрунту, покращуючи його водоутримувальну здатність, агрегатну стабільність/пористість, аерацію та об'ємну щільність. Водоутримувальна

здатність гумінових речовин бурого вугілля завдяки його частковій гідрофільності та пористому характеру добре вивчена [44]. Піколло та ін. показали, що гумінові речовини, отримані з бурого вугілля, можуть покращити структуру та водоутримання деградованих ґрунтів і стверджували, що чим вищий вміст гумінових речовин, тим краще утримує воду ґрунт [45].

Cihlar та ін. [46] припустили, що модифікація гумінових речовин бурого вугілля шляхом зшивання формальдегідом може забезпечити ефективну стратегію для досягнення високої кінетики поглинання води. Окислення може збільшити вміст ГК у джерелах вугілля, які будуть використовуватися як кондиціонери ґрунту. Два незалежних експериментальних дослідження показали, що окислення бурого вугілля азотною кислотою (HNO_3) призводить до збільшення вмісту ГК з багатшими функціональними групами та забезпечує швидкість утримання поживних речовин, що, таким чином, покращує агрегатну стабільність ґрунту та його структуру [47 – 48].

ГК, отримані з бурого вугілля, можуть зменшити дезагрегаційні ефекти циклічного змочування та висихання на структурну стабільність ґрунту [49]. Пористість ґрунту, важливий компонент структури ґрунтового скелета та продуктивності ділянки, можна підтримувати після видобутку вугілля шляхом проведення рекультивації ділянки [50]. Будучи багатим джерелом карбонової кислоти та фенольних гідроксильних функціональних груп, гумінові речовини можуть забезпечувати реакційно-здатні центри, підвищуючи SOC та рН ґрунтів [51]. Високий рівень SOC бурого вугілля призводить до більшого утримування NH_4^+ і, отже, знижує втрати NO_3^- при вилуговуванні [52].

Більшість кисневмісних функціональних груп лігніту призводять до низького рівня рН при іонізації в розчині [53]. З цієї причини гумінові речовини бурого вугілля можуть бути досить ефективними у нейтрально-лужних ґрунтах. Однак у поєднанні з вапном гумінові речовини бурого вугілля добре підходить для внесення в ґрунти з низьким рН. Імбуфе та ін. [54] виявили, що гумати бурого вугілля ефективні для підвищення рН і електропровідності в кислих ґрунтах. Подальші ефекти бурого вугілля, що знижують кислотність, вивчалися в різних

умовах [55]. Відповідно до іншої недавньої доповіді, буре вугілля у дозі 5 кг/м^2 сприяє зниженню електропровідності та коефіцієнту адсорбції натрію солоних-натрієвими ґрунтами, тоді як рівні рН та насипна щільність не відображали істотних змін [56].

Високий вміст SOC і його відносно повільна мінералізація вказують на те, гумінові речовини бурого вугілля є привабливими для збільшення запасу поживних речовин рослин у ґрунті так само, як відомі органо-мінеральні добрива [57]. Застосування бурого вугілля Дебської з колегами [58] призвело до збільшення вмісту SOC (на $\sim 300 \%$) і підвищеного вмісту органічного вуглецю в ґрунті з вищою ароматичністю ($38,6 \%$ порівняно з $35,4 \%$ у контролі).

Гарні адсорбційні властивості бурого вугілля викликали великий інтерес до його потенціалу як універсального екологічного адсорбенту. Доведено ефективне використання гумінових речовин бурого вугілля в рекультивації ґрунтів [59 – 62] і системах очищення води (муніципальні стічні води та дренаж кислотних шахт) [63 – 65]. Дослідження детоксикації дослідницькими групами на чолі з Складовські [66] використовували гумінові речовини бурого вугілля як привабливі недорогі адсорбенти для видалення різних забруднюючих речовин із водного та наземного середовища.

Складна та гетерогенна вугільна матриця створена аморфними полімерами, що містять подвійно- або потрійно заміщені ароматичні кільця, що робить гумінові речовини бурого вугілля дуже придатним для іммобілізації дво- та тривалентних металів у ґрунті, відповідно зменшуючи їх поглинання рослинами. ГК, отримані із бурого вугілля, вже неодноразово використовувалися для екологічно сприятливої адсорбції іонів металів (Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}), що сильно знижувало їх рухливість, біодоступність і фітотоксичність [67 – 70].

Система взаємодій між ГК і розчиненими іонами металів створює складну супрамолекулярну мережу, яка визначається їх гетерогенним, поліелектролітним і полідисперсним характером [71]. У порівнянні з гуміновими речовинами,

виділеними з різних ґрунтів, гумінові речовини бурого вугілля демонструють надзвичайно високу сорбційну здатність і низький профіль десорбції [72].

Пуш [73] показав, що буре вугілля може бути особливо ефективно використано на ґрунтах, сильно забруднених важкими металами, і запропонував використовувати його в дозі близько 90 т/га^{-1} (приблизно еквівалентно дозі 150 г/га у їхніх дослідженнях).

Гумінові речовини бурого вугілля також вважаються ефективними для вилучення та концентрації багатьох органічних забруднювачів. Ступінь вилучення фенолів із застосуванням магнітних наночастинок Fe_3O_4 , модифікованих ГК із природних джерел (буре вугілля, торф, чорнозем, сапропель) перевищував 94 % [74].

На швидкість сорбції полярних органічних забруднюючих речовин може сильно впливати ступінь ароматичності ГК [75]. Додавання гумінових речовин бурого вугілля до ґрунту, забрудненого пестицидом пентахлорфенолом, призвело до помітного покращення його біодеградації, посилюючи ріст інокульованого штаму бактерій *Comamonas testosteroni* [76].

Застосування екзогенної органічної речовини часто має вирішальне значення для покращення родючості ґрунту та управління поживними речовинами. Тільки така обробка може суттєво стимулювати мікробну діяльність, дихання коренів, обмін ферментів і багато інших біологічних процесів у ґрунті. Досліджень, що оцінюють вплив гумінових речовин бурого вугілля на структуру та активність зосередження мікробів ґрунту, мало. Однак наявні звіти постійно показують, що внесення гумінових речовин бурого вугілля підвищує мікробну активність ґрунту, що проявляється у підвищеному диханні ґрунту, вищій активності ферментів і більшому SOC [77 – 78].

Висока питома поверхня та пористість бурого вугілля сприяє вентиляції та утриманню вологи, створюючи сприятливе середовище існування для росту та активності мікробних спільнот [78]. Рівні активності різних гідролітичних та лігнінолітичних ферментів (включаючи естерази, пероксидази, фенолоксидази, а також допоміжні ферменти, наприклад, H_2O_2 -генеруючі оксидази; усі переважно

грибного походження) сильно позитивно корелюють із збагаченням ґрунту бурим вугіллям [79].

Завдяки своїм хімічним і фізичним властивостям гумінові речовини бурого вугілля діють як «сховище» для поживних речовин, що приваблює ґрунтові мікробні спільноти. Мікроорганізми з різними фізіологічними властивостями та метаболізмом трансформують буре вугілля і генерують гумінові речовини через так звану «ABCDE-систему» (А – луги, окисники; В – біокаталізатори; С – хелатори; D – детергенти; Е – естерази) [81]. Вироблені мікроорганізмами хелатори та лужні речовини атакують макромолекулярну вугільну матрицю та розчиняють гумінові речовини [81].

Метагеномний аналіз показав, що як ендofітні, так і епіфітні мікроорганізми є в достатку в середовищі бурого вугілля, оскільки вугілля, як правило, походить із рослинних матеріалів і, отже, демонструє притаманні рослинам властивості взаємодії [81 – 83]. Додавання гумінових речовин бурого вугілля зазвичай сприяє відносній кількості *Actinobacteria*.

Завдяки своїй ниткоподібній природі ці бактерії сприяють і можуть легко колонізувати середовище, багате леонардитом [84]. Багато представників бактерій *Actinobacteria* та *Firmicutes* здатні розчиняти та деполімеризувати вугільну матрицю [85 – 87]. Однак подальші дані щодо мікробної функціональної відповіді на вплив гумінових речовин бурого вугілля є суперечливими.

Вікторіанське буре вугілля мало короточасний вплив на ґрунтову мікробну спільноту після 60 днів застосування, тобто тимчасово підвищувало активність пероксидази та фенолоксидази, пригнічувало гетеротрофне дихання та індукувало зміни серед мікробних популяцій [88]. Бекеле та ін. [89] помітили, що внесення леонардиту не мало впливу на вміст вуглецевої мікробної біомаси (ВММ) ґрунту, тоді як застосування разом з лабільною органічною сумішшю призвело до проміжних значень ВММ. Важливо відзначити, що поточне розуміння мікробної колонізації та її активності в основному почерпнуто з короткострокових досліджень; таким чином, слід проводити більше тестувань, особливо зосереджуючись на довгострокових дослідженнях.

Серед головних переваг використання гумінових речовин бурого вугілля як добавок до ґрунту є посилення росту рослин і стійкість до стресів. Деякі гумінові речовини, отримані з вугілля, комерційно рекламуються як стимулятори та регулятори росту рослин. Однак, незважаючи на численні публікації, що демонструють позитивний вплив похідних вугілля на ріст рослин, успіх комерційних продуктів, отриманих з вугілля, у сільському господарстві різний, тому існує відносна нестача статистичних доказів їх ефективності. Крім того, більшість комерційних продуктів дуже складні та містять суміші органічних речовин, а також додані поживні речовини для рослин, що ускладнює визначення індивідуального ефекту гумінових речовин [88].

У той час як кілька досліджень підтвердили корисну роль гумінових речовин бурого вугілля на ріст рослин, лише деякі спеціально досліджували прямий вплив бурого вугілля. Частково причиною цього є широкий діапазон фізико-хімічних і функціональних властивостей, які роблять гумінові речовини бурого вугілля значно менш передбачуваним щодо стимулюючої поведінки рослин порівняно з іншими змінами ґрунту відомої хімічної структури [90]. Крім того, залежно від використовуваного типу бурого вугілля, обраної рослини та ґрунту, а також від умов навколишнього середовища фактична ефективність їх дії може різко відрізнитися.

Більшість застосувань проводили в гідропонних, безґрунтових або польових умовах. З одного боку, у більшості випадків спостерігалася значна стимуляція росту рослин у відповідь на гумінові речовини бурого вугілля. Наприклад, Амоа-Атві та ін. [91] повідомили, що застосування гумінових речовин бурого вугілля забезпечує довгострокову якість ґрунту та адекватний захист від забруднення, що призводить до зниження чистих витрат на забезпечення високої якості ґрунтів. З іншого боку, спостережувані ефекти були непослідовними в дослідженнях, залежно від типу обробленої рослини, перевірених класів ґрунту та способу застосування продукту.

Розе та ін. [88] ранжували фактори, що сприяють позитивному стимулюванню росту рослин, використовуючи прискорене дерево регресії і

продемонстрували, що норма внесення, джерело гумінових речовин і тип рослини були ключовими факторами, що регулюють вплив гумінових речовин на ріст пагонів і коренів. ГК може впливати на ріст рослин безпосередньо, впливаючи на фізіологічні та метаболічні процеси рослин, і опосередковано, змінюючи характеристики ґрунту [92 – 93]. Наприклад, гормоноподібна та каталітична активності гумінових речовин бурого вугілля безпосередньо стимулюють стрілкування та укорінення рослин [94]. Крім того, деякі дослідження показують, що ГК може безпосередньо стимулювати активність H^+ -АТФ-ази та транспортерів іонів у плазматичній мембрані кореня, внаслідок чого покращуючи надходження поживних речовин [95, 96].

Найкраще задокументовані непрямі ефекти ГК включають покращення структури ґрунту, буферності рН та водоутримуючої здатності, а також підвищення біодоступності поживних речовин (зокрема P, Fe, K, Zn та N) і зниження токсичності важких металів [97, 98].

Наявність абіотичних стресових факторів навколишнього середовища, таких як засолення, дефіцит поживних речовин і токсичність важких металів, відіграє велику роль у формуванні реакції росту коренів на ГК [97]. Високий вміст (отриманого з вугілля) ГК зменшує стрес від засолення, ймовірно, шляхом зв'язування надлишку катіонів [88]. Загальний висновок, який можна зробити з наведених досліджень, полягає в тому, що на реакцію врожаю сільськогосподарських культур на гумінові речовини бурого вугілля головним чином впливає його походження, рівень коаліфікації, норма/доза, форма/спосіб застосування. Урожайність також залежить від реакції рослин, типу ґрунту та умов навколишнього середовища.

Таким чином, узагальнюючи особливості структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин та їхніх похідних, варто відмітити, що вони характеризуються високим ступенем функціональної здатності за рахунок наявності в хімічній будові багатьох різних функціональних груп: карбоксильних, фенольних та спиртових гідроксилів, карбонільних,

хінонних, метоксільних, естерних, енольних, аміно-, амідо- і імідогруп, сульфо-, тіольно- і дисульфідних груп.

Ще більш цікавим цей напрям постає з точки зору України, в якій одним з найбільш розповсюджених джерел гумінових речовин та їхніх похідних є буре вугілля. Варто відмітити, що в даний час буре вугілля має дуже обмежене застосування через погані технологічні характеристики (високий вміст золи, вміст води та сірки). Запропоновано використовувати буре вугілля в процесі окисної десульфурації [99], для виробництва компонентів котельного палива або бітуму [100 – 103] та в процесах газифікації [104].

В той же час, саме використання бурого вугілля для вивільнення гумінових речовин та їхніх похідних представляє найбільш перспективу, як функціональних модифікаторів гібридних біодеградабельних матеріалів та композитів в рамках поєднання в них таких корисних характеристик, як антибактеріальність, антимікробність і біостійкість до мікроорганізмів при зберіганні здатності до біодеградації з ефектом відновлення та біоремедіації екологічних показників ґрунту та земель.

1.3 Особливості одержання та властивості гібридних матеріалів

Поняття гібрида в сучасному матеріалознавстві присутнє на різних рівнях структурної організації. До групи макропористих структур відносяться композиційні матеріали, які найчастіше називаються гібридними, так як при отриманні таких матеріалів змішують речовини, що відрізняються один від одного за складом і фазовою природою [105-106].

Якщо основний компонент матеріалу органічний (полімерна і інша структура), то такі матеріали називають неорганічно-органічними, якщо неорганічний-органічно-неорганічними (модифіковані матеріали на основі цеолітів, глини, металокомплексні, каркасні структури та ін.). Гібридними матеріалами також вважають нановолокна або наночастинки, що знаходяться в полімерній матриці [107].

До основних методів отримання гібридних композитів можна віднести інтеркаляційний, темплатний, гідротермальний та золь-гель синтез. За допомогою цих методів зручно отримувати нанокompозити, які містять не тільки синтетичні, а й природні, в тому числі біологічно активні макромолекули. Такими способами на основі ферментів створені біосенсиори, ферментні електроди та інші матеріали, які знаходять застосування в біохімії, медицині, біотехнології і технології охорони навколишнього середовища [108].

Інтеркаляційний метод – оборотне впровадження атомів, молекул або іонів між групами (шарами) атомів іншого типу або молекулами. Основною матрицею – «господарем» можуть служити графіт, природні глини, діхалькогеніди перехідних металів, шаруваті подвійні гідроксиди і т.д.; компонентом, який впроваджується – «гостем» – атоми або іони металу (лужного, Cu, Ag), нейтральні молекули або заряджені комплекси, що утворюють дискретні шари, розділені елементами структури «господаря». Збереження цілісності кристалічної структури основної матриці і збільшення параметрів решітки в одному або декількох напрямках є відмінною рисою такого методу. Інтеркаляція супроводжується зміною електронної структури, фізико-хімічних властивостей, електричних, магнітних і спектральних характеристик «господаря» [109].

Інтеркалірованні сполуки (інтеркаляти) використовуються як селективні сорбенти при поділі і очищенні речовин, твердих мастил, каталізаторів, анодних і катодних матеріалів в первинних і вторинних джерелах струму, твердих електролітів [106]. Інтеркаляти, отримані в результаті впровадження водню в кристалічні решітки інтерметалідів, наприклад, LaNi_5 , TiFe , Mg_2Ni , мають слабкозв'язанні з металевою матрицею атоми водню і можуть бути застосовані як каталізаторів гідрування і акумуляторів водню [107].

Інтеркаляційною полімеризацією в різних мінеральних матрицях отримують гібридні композити на основі полісполучених електропровідних полімерів, таких як полі-2-етіланілін, поліанілін, політіофен, полі-*p*-фенілен, поліпіррол, поліакрилонітрил [108 – 109].

Гібридні нанокompозити на основі поліаніліну знайшли широке застосування внаслідок стабільності в навколишньому середовищі, високої розчинності та легкої переробки [110 – 112]. Матрицями для інтеркаляції аніліну є V_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 , $BaSO_4$, Fe_2O_3 і т.д. [113]. Монолітний іонопровідний нанокompозит отриманий полімеризацією піролу в присутності церійгідрофосфатів, що належать до класу кислих солей тетравалентних металів. Неорганічна сітка останніх побудована зі зчленованих $M^{4+}O_6$ октаедрів ($M=Zr, Ti, Ce, Sn$ і ін.) і HO_4 тетраедрів ($X = P$ або As), збудованих у формі дво- і тривимірних структур [114]. Редокс-інтеркаляційна полімеризація аніліну, піролу, тіофену, 2,2'-тітіофена в ксерогель V_2O_5 призводить до утворення шаруватих матеріалів з провідним полімерним шаром, утвореним полікон'югованими анізотропними лінійними мікроструктурами [115, 116]. Комплексоутворення є першою стадією інтеркаляційного процесу. У разі аніліну отримано темно-блакитний комплекс з металевим блиском складу $(C_6H_4NH)_{0,44} \cdot V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$, що передуює полімеризації [117 – 120].

Гідротермальний синтез – це метод отримання різних хімічних сполук і матеріалів із застосуванням фізико-хімічних процесів в закритих системах, які протікають у водних розчинах при температурах понад $100\text{ }^{\circ}C$ і тисках вище 101 кПа . Метод базується на здатності води і водних розчинів розчиняти при високій температурі (до $500\text{ }^{\circ}C$) і тиску (до 300 МПа) речовини, практично нерозчинні в звичайних умовах: деякі силікати, оксиди, сульфіді. Температура і тривалість синтезу, рН середовище, тиск в системі є основними параметрами гідротермального метода, що визначають кінетику процесів, що протікають і властивості продуктів, що утворюються [121 – 122].

Нанопорошки зазвичай отримують гідротермальною обробкою при кімнатній температурі. При цьому використовується різке збільшення швидкості кристалізації багатьох аморфних фаз в гідротермальних умовах (в автоклав завантажуються суспензія продуктів реакції в розчині), або реакції високотемпературного гідролізу різних з'єднань безпосередньо в автоклаві

(водний розчин солей-прекурсорів). Необхідність у використанні спеціального оснащення і наявність градієнта температури при цьому зазвичай відсутня.

Гідротермальний метод має ряд переваг: можливість синтезу кристалів речовин, нестабільних поблизу температури плавлення і синтезу великих кристалів високої якості. Недоліком цього методу є неможливість спостереження за кристалами в процесі росту і дорожнеча обладнання.

Гідротермальний синтез проводять при температурі і тиску розчинника, вище яких зникають відмінності між рідиною і парою. У гідротермальних розчинах солей розчинність багатьох оксидів значно вище, ніж в чистій воді; відповідні солі отримали назву мінералізаторів. До гідротермального синтезу відноситься група сольвотермальних методів синтезу, яка заснована на використанні органічних розчинників і надкритичного CO_2 [121]. Додаткові зовнішні впливи на реакційне середовище в процесі синтезу розширюють можливості гідротермального методу. В даний час подібний підхід використаний в гідротермально-мікрохвильовому, гідротермально-ультразвуковому, гідротермально-електрохімічному і гідротермально-механохімічному варіантах синтезу. Синтетичні цеоліти одні з найбільш поширених наноматеріалів, одержуваних гідротермальним методом. Для отримання таких наноматеріалів використовують ПАР, які впливають на морфологію оксидних з'єднань в гідротермальних розчинах. Вибір умов синтезу і типу ПАР сприяє цілеспрямованому одержанню пористих наноматеріалів з заданими розмірами пір, регульованих в досить широких межах.

Одномірні наноструктури на основі оксиду цинку можуть бути синтезовані за допомогою гідротермального синтезу [122]. Метод синтезу нанострижнів оксиду цинку складався з двох стадій: нанесення шару зародків на підкладки різної природи і вирощування нанострижнів м'яким гідротермальним методом. Автори використовують розвиток модельних уявлень на основі як загальних фізико-хімічних уявлень про виникнення і розвиток наночасток в золь-гель процесах, так і раніше отримані результати стосовно нанооб'єктів з оксиду цинку. Зародковий шар формувався за допомогою золь-гель методу, при цьому, як

прекурсори були обрані неорганічна сіль ZnCl_2 і тетраетил ортосилікат (ТЕОС). Сіль розчинялася в розчині ізопропілового спирту, потім в розчин додавали необхідний обсяг ТЕОС. Хлорид цинку був джерелом зародкових часток оксиду цинку, а ТЕОС необхідний для створення умов закріплення цих частинок на поверхні підкладки. Встановлено, що наявність і параметри нанесення зародкового шару сильно впливають на морфологію поверхні. Отримані результати становлять інтерес для створення сенсорних пристроїв і елементів сонячної енергетики нового покоління.

Ефективним способом формування гібридних нанокompозитів з певною молекулярною структурою і фізико-хімічними властивостями є золь-гель метод. Перевагою золь-гель синтезу є можливість поєднувати вихідні реагенти в розчині, варіюючи фрагменти органічних і неорганічних компонентів на молекулярному рівні [119, 120], здійснювати цілеспрямований синтез органосилікатних нанокompозитів, які можуть поєднувати властивості, як кераміки, так і полімерів. Змінюючи природу органічних компонентів, які вводяться і умови виконання процесу золь-гель синтезу, можна цілеспрямовано змінювати структуру синтезованих нанокompозитів [120].

Класичний золь-гель метод – це фізико-хімічний процес, заснований на реакціях гідролізу, оксоляції прекурсорів в розчинах з подальшими стадіями появи нової фази і утворення гелю або відділенням осаду [119].

Золь-гель синтез відрізняється типом прекурсорів, які застосовуються:

- гідроліз-прекурсорів: серед них найбільш широке застосування знаходять алкоксиди, які попередньо отримані або утворюються безпосередньо в реакційній суміші.

- повністю або частково золів;

- комбіновані, коли застосовуються суміші прекурсорів: алкоксиди, солі металів, темплатні добавки полімерів, ПАВ, органічні речовини, емульсії та ін. [105].

Золь-гель процеси діляться на дві групи [106]: першого покоління, в результаті протікання яких утворюються оксидні композити та другого

покоління, результатом синтезу яких є гібридні органо-неорганічні нанокompозити. Золь-гель технологія дозволяє проводити процес при звичайних умовах (температура, тиск), покращувати властивості традиційних матеріалів, створювати матеріали нового покоління.

Темплатний або матричний синтез гібридних матеріалів та композитів засновано на тому, що будова полімеру, що утворюється, і (або) кінетика процесу визначаються іншими макромолекулами або матрицями, що знаходяться в безпосередньому контакті з молекулами одного або декількох мономерів або зростаючими ланцюгами [123]. Темплат або матриця – це структура або частка, яка грає організуючу роль при формуванні і синтезі наноструктур, супра- та інtermолекулярних комплексів. Темплат за рахунок різних міжмолекулярних взаємодій організовує навколо себе низькомолекулярні речовини і дозволяє створювати впорядковані комплекси нано-, супра- та міжмолекулярної структури. Прикладом темплату є одноланцюжкова молекула ДНК, до якої за принципом комплементарності приєднується друга молекула ДНК, утворюючи подвійну спіраль. Після взаємодії темплат може як входити до складу сформованої структури, так і бути поза нею. В якості темплатів можуть виступати органічні молекули, складні просторові структури, іони лужних металів, макромолекули [124].

Темплатною [123] конденсацією вивчені продукти взаємодії в системах «гідразиди 2-R-бензойних, 3-R-2-нафтойних ($R = H, OH$) кислот – $SnCl_4$ – бензойний і 4-діметіламінобензойний альдегіди – CH_3CN », в результаті яких отримані гідразони і комплекси неелетролітів. При цьому встановлено, що синтез комплексів з гідразонами темплатною конденсацією є більш зручним і характеризується високим виходом 85 – 93 %, в порівнянні з системами «гідразони- $SnCl_4$ - CH_3CN » тільки в разі утворення комплексів з енольною формою ліганда, тобто при наявності вакантного донорного атома азоту в ароматичному кільці. Вихід комплексів з кетонною формою ліганда набагато нижче (50 – 52 %), мабуть, за рахунок протікання побічних реакцій. Їх доцільно синтезувати з отриманих попередньо гідразонів і $SnCl_4$.

Загалом, до гібридних матеріалів все ж правильніше відносити лише композити з досить очевидною хімічною взаємодією між компонентами. Супрамолекулярні, металокомплексні сполуки і наночастки з хімічно модифікованою поверхнею також можна віднести до гібридних композиційних матеріалів, хоча їх розглядають як окремий клас матеріалів [124 – 128]. Як правило, гібридні композити виявляють синергізм властивостей вихідних компонентів, вони відрізняються підвищеною термостабільністю, механічною міцністю та комплексом інших властивостей.

В сучасному полімерному матеріалознавстві важливу роль займають гібридні біодеградабельні полімерні матеріали та композити. Гібридними називають композиційні матеріали, які отримані за рахунок взаємодії хімічно різних компонентів, найчастіше неорганічних і органічних, які формують просторову, кристалічну структуру, що відрізняється від структур вихідних реагентів, але часто успадковують властивості вихідних компонентів [115]. На сьогодні велике значення в напрямі одержання гібридних біодеградабельних матеріалів вже займають біополімер-вуглецеві композити, які характеризуються широким діапазоном функціональних властивостей і різноманітними напрямками сфер застосування. На сьогоднішній день в напрямі отримання біополімерних матеріалів велику зацікавленість вчених привертає застосування ГК та ГР різного походження: з ґрунтів, торфу та вугілля [127,128]. Отримання таких гібридних біодеградабельних матеріалів та композитів дозволяє досягнути синергетичний ефект корисних властивостей хімічно різних компонентів в готовому гібриді, що призводить до значного розширення напрямів та галузей застосування таких матеріалів. Завдяки наявності здатності до специфічного впливу ГК та ГР на комплекс експлуатаційних властивостей біодеградабельних матеріалів стає можливим значно підвищити їх міцність та стійкість в умовах використання. Саме тому перспективними є отримання гібридних біополімерних матеріалів з використанням похідних вугілля у вигляді ГК та ГР, які мають корисний комплекс різноманітних фізико-хімічних характеристик та специфічним впливом

на процеси структуроутворення та комплекс властивостей в цих полімерних матеріалах.

1.4 Перспективи використання гумінових кислот та речовин для підвищення властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів та композитів

На сьогодні існує велика кількість біодеградабельних полімерів, які реалізують принцип «нульових відходів» протягом усього життєвого циклу – «виробництво-використання-утилізація» [129 – 131]. В даний час найбільш актуальний тренд в полімерній галузі це отримання матеріалів [132 – 137], які б поєднували високий рівень експлуатаційних характеристик зі здатністю до біодеградації у природних умовах без утворення небезпечних для довкілля речовин [138]. Це пов'язано з тим, що постійно зростають обсяги полімерного сміття з традиційних синтетичних полімерів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу та ін.), бо їхня деградація займає від 100 років. Найбільша кількість полімерного сміття припадає на полімерну упаковку та тару з часом ефективного використання близько 7 – 12 днів. Майже 95 % таких товарів використовуються лише один раз, після чого потрапляють на звалища.

В сучасному матеріалознавстві важливу роль займають гібридні біодеградабельні матеріали та композити. Отримання таких біодеградабельних матеріалів та композитів дозволяє досягнути синергетичний ефект корисних властивостей хімічно різних компонентів в готовому гібриді, що призводить до значного розширення напрямів та галузей застосування таких матеріалів. Такі біодеградабельні полімери можуть бути розщеплені абіотично та/або біологічно на вуглекислий газ або метан, воду та біомасу [137, 138]. Такі перетворення називаються здатністю до біодеградації [136]. За способом виробництва такі біодеградабельні полімерні матеріали можуть бути [131, 139] – рис. 1.5:

- полімерами, які безпосередньо отримують з біомаси рослин або тварин (полісахариди, білки, ліпіди тощо);

- полімерами, які отримані шляхом класичного хімічного синтезу з відновлюваних мономерів на біологічній основі, таких як полімолочна кислота або ПЛА;

- полімерами, які отримані природними або генетично модифікованими мікроорганізмами, такими як полігідроксіалканоати (РНА), полігідроксibuтирати (РНВs), бактеріальна целюлоза, ксантан, гелан, пуллулан та інші.

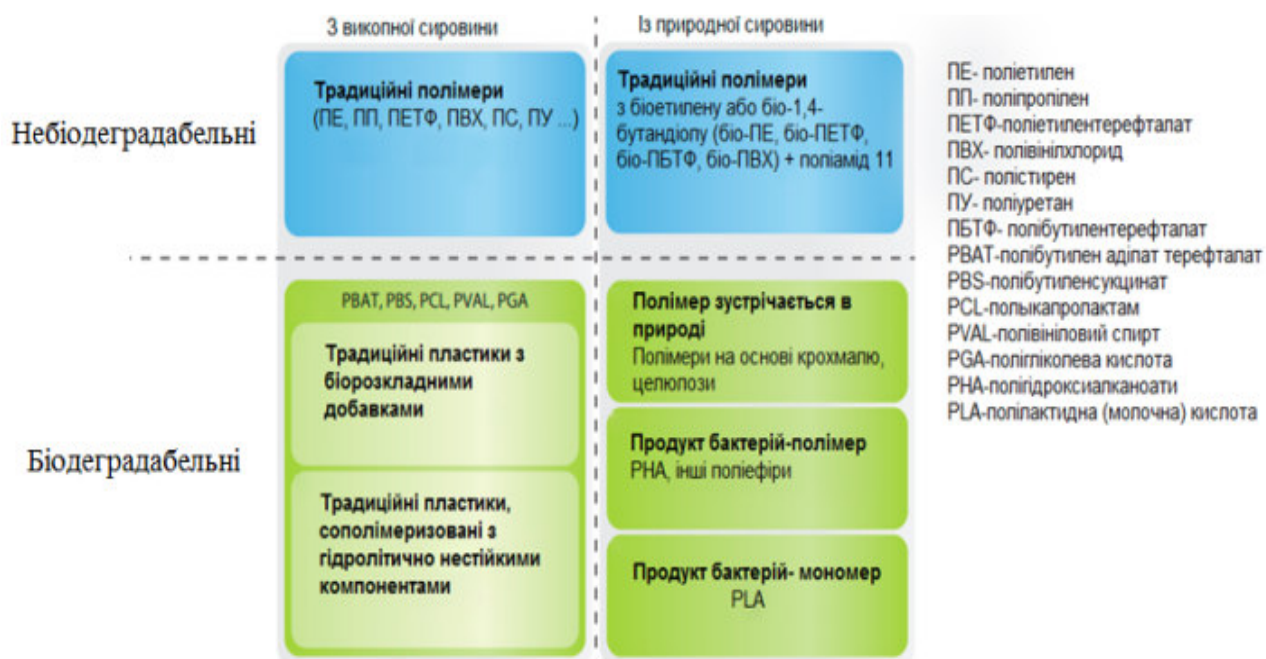


Рисунок 1.5 – Класифікація традиційних синтетичних небіодеградабельних та біодеградабельних полімерів [139]

Саме через це, сучасне використання екологічно безпечних біодеградабельних полімерних матеріалів, які реалізують принцип «нульових відходів» протягом усього життєвого циклу – «виробництво-використання-утилізація» – нині є світовою тенденцією [131].

Способи виробництва біодеградабельних полімерів можуть бути хімічними або біологічними – під впливом мікроорганізмів або ферментів. Найбільш відомі способи отримання матеріалу, що розглядається [138]:

- отримання з природних полімерів шляхом їх механічної та хімічної обробки. Прикладом таких біодеградабельних полімерів є пластик, який отримують з деструктурованого крохмалю або целюлози [87];

- хімічний синтез полімерів з мономерів, які одержують біоперетворенням відновлюваних джерел сировини – зокрема, використання молочної кислоти, яку одержують під час ферментизації цукрів, для вироблення хімічним способом ПЛА [138];

- одержання біопластиків біотехнологічним способом з відновлюваних сировинних джерел: ферментація цукрів, при якій мікроорганізми синтезують термопластичні аліфатичні поліестери, зокрема, полігідроксibuтират, полігідроксиалканоати (РНА), бактеріальну целюлозу та ін. [139];

- хімічний синтез із продуктів переробки нафти та інших невідновлюваних джерел сировини, прикладом виступає такий біопластик, як полікапролактон.

Біодеградабельні полімери в даний час в основному виробляються з крохмалю, ПЛА, полігідроксиалканоатів, целюлози та лігніну. При цьому всі компоненти матеріалу є біодеградабельними [139]. Також доступні біокомпозити, що є сумішшю полімеру з наповнювачем, що вводиться для зниження собівартості матеріалів та для поліпшення хіміко-механічних властивостей матеріалу [133].

До біодеградабельних полімерів входять: крохмальні суміші, ПЛА, полібутилен адипат/терефталат (РВАТ), полібутилен сукцинат (РBS), полігідроксиалканоати (РНА). Основна увага сьогодні приділяється першим та останнім у списку біополімерів [129]. Сімейство полімерів РНА деякий час знаходилося в розробці і зараз виходить на ринок у комерційному масштабі. За оцінками експертів, виробничі потужності РНА збільшаться вчетверо протягом наступних п'яти років. Крім того, подвояться виробничі потужності ПЛА до 2023 року [139]. ПЛА є чудовою заміною для полістиролу, поліпропілену та акрилонітрилбутадієнстиролу. Ці поліестери на 100 % біоосновні та біодеградабельні. Біоосновні пластмаси, що не піддаються біологічному розкладанню, в тому числі рішення на основі поліетилену на біооснові, поліетилентерефталата на біооснові та на основі поліаміду на біооснові в даний час складають до 48 % (1 млн. тонн) від світових потужностей із виробництва біопластиків. Прогнозується, що випуск поліетилену на біооснові

продовжуватиме зростати, оскільки найближчими роками в Європі планується запуск нових потужностей для його виробництва [135 – 137]. Для отримання гнучкої упаковки серед полімерів на біооснові найпоширеніший тип – матеріали на основі крохмалів. За ним за частотою використання слідує РВАТ (полібутилен адипат/терефталат), ПЛА та PBS (полібутилен сукцинат) [141].

Використання такого великого асортименту екологічно безпечних біодеградабельних полімерних матриць дозволяє отримувати біополімерні матеріали з достатньою газоізоляцією та термостійкістю, які можна переробляти в різні вироби та деталі для різних галузей промисловості [129]. Тому в різних галузях світової тенденції є використання екологічно безпечних полімерних матеріалів і композицій, які не мають негативного впливу на навколишнє середовище та мають кращі експлуатаційні та естетичні переваги порівняно з іншими матеріалами. Серед них такі властивості, як висока міцність і довговічність, мала вага і широкі можливості в дизайні та інші важливі естетичні характеристики [133].

В той же час, незважаючи на наявність вище перелічених переваг, відомі біодеградабельні полімерні матеріали досить часто поступаються у багатьох сферах застосування своїм синтетичним аналогам за рівнем паропроникненості, газоізоляції тощо. До недоліків сучасних екологічно безпечних біодеградабельних полімерних матеріалів також відноситься значна чутливість до теплоти, вологості і напруги зсуву, через що вони можуть зазнавати часткової деградації вже на етапі їх експлуатації. Перелічені недоліки біодеградабельних полімерних матеріалів спричиняють суттєве погіршення виробів на їх основі (мала міцність, недовговічність тощо) [129].

Одним з найбільш актуальних напрямів з погляду покращення комплексу властивостей екологічно безпечних біодеградабельних полімерних та композитів є їх гібридна модифікація. Гібридними називають композиційні матеріали, які отримані за рахунок взаємодії хімічно різних компонентів, найчастіше неорганічних і органічних, які формують просторову, кристалічну структуру, що відрізняється від структур вихідних реагентів, але часто успадковують

властивості вихідних компонентів [133]. Отримання таких полімерних матеріалів та композитів дозволяє досягнути синергетичний ефект корисних властивостей хімічно різних компонентів в готовому гібриді, що призводить до значного розширення напрямів та галузей застосування таких матеріалів.

З погляду перспектив саме функціональної модифікації ГР та їх похідними при одержанні гібридних екологічно безпечних біодеградабельних полімерних матеріалів та композитів досить важливо розглянути сучасні напрями з отримання антибактеріальних екологічно безпечних біодеградабельних полімерів.

Для отримання гібридних біополімерних матеріалів пропонується використовувати суміш речовин, що вилучаються з лігнітів у вигляді ГК та їх похідних. ГК містять різноманітні функційні групи і мають цілий комплекс різноманітних фізико-хімічних характеристик та специфічним впливом на процеси структуроутворення полімерних матеріалів [21, 22].

Антибактеріальні добавки, які використовуються при одержанні антибактеріальних екологічно безпечних біодеградабельних полімерів, повинні бути безпечними, екологічно чистими, багатофункціональними і стабільними на всіх стадіях переробки. У разі їх вибору необхідно керуватися основними санітарно-гігієнічними вимогами [142]. У зв'язку з тим, що мікроорганізми, які шкодять матеріали та вироби, дуже різноманітні, найбільш раціонально застосовувати біоциди широкого спектра дії, а також суміші різних антимікробних сполук. Особливий інтерес становлять біоциди з обмеженим терміном дії, оскільки після закінчення певного часу знімається питання про токсичність матеріалу. З практичної точки зору цікаво використання полімерних біоцидів (олово-органічних та ін.), менш небезпечних для навколишнього середовища, ніж низькомолекулярні сполуки.

Введення антимікробних агентів безпосередньо до полімерного матеріалу на етапі його створення може поліпшити показники захисної дії таких матеріалів. Даний напрямок актуальний з наступних причин:

- введення антимікробного агента (добавки) в полімерну матрицю дозволяє закріпити його в шарі матеріалу, збільшивши таким чином термін його дії;

- контролювати масо-перенесення антимікробного агента з пакування до продукту [142 – 144].

Перспективними є також «хімічні щеплення» на полімери консервантів, які мають активні групи, що вступають у хімічні реакції з функціональною групою полімеру [143, 145]. Застосування біоцидів можливо, по-перше, спрямовано на захист матеріалів від впливу мікроорганізмів; по-друге, на захист людини від впливу патогенних мікроорганізмів.

Механізм дії фунгіцидів та бактерицидів ґрунтується на:

- взаємодії з біологічно важливими речовинами клітини мікроорганізму (клітинними метаболітами);
- придушенні активності ферментів;
- порушенні структур и та функціонуванні біомембран і клітинних стінок [146, 147].

В основі токсичної дії біоцидів, що застосовуються для захисту від біоушкоджень різних матеріалів та виробів, лежить їхня здатність інгібувати ті чи інші реакції метаболізму мікроорганізмів, порушувати їх клітинні структури. Біоцид спочатку контактує з клітинною оболонкою та мембраною, проникає через них і потім вже вступає у взаємодію з внутрішньоклітинним вмістом [148].

Додавання антимікробних агентів у різні матеріали не тільки захищає їхню відмінність від впливу мікроорганізмів у несприятливих умовах, а й впливає на антимікробні властивості товарів, наприклад, надає їм стійкість до впливу патогенних мікроорганізмів [149,150].

За призначенням антимікробні добавки можна розділити на два типи:

- біостабілізатори – захищають полімерні матеріали від обростання грибками, водоростями, пліснявою тощо, дозволяють запобігти руйнуванню пластиків мікроорганізмами;
- біомодифікатори – надають полімерним матеріалам здатність підтримувати стерильність поверхні протягом тривалого часу та запобігають появі запаху [151, 152].

За характером своєї дії антибактеріальні добавки поділяються на такі типи:

- біоциди, що знищують мікробні збудники біоушкоджень;
- біостатики, що гальмують зростання мікроорганізмів;
- репеленти, що викликають відлякувальний ефект у агентів біоушкоджень [153, 154].

Найчастіше фунгіциди діють безпосередньо на гриби, втручаючись у біохімічні реакції, які проходять у грибних клітинах, або блокуючи ферменти, керуючи цими реакціями [155, 156].

Як бактерициди використовують сполуки йоду, гіпохлорити, спирти, сильні окислювачі (CH_3COOOH , KMnO_4), солі та комплексні сполуки срібла, гуанідини та бігуаніди, деякі карбоксипохідні 1,3-пропілендіаміну та діетилен-тріаміну, тіоаміди піридин- та піразинкарбонових кислот. Вони запобігають зростанню та розвитку бактеріальних клітин [157].

Для кожного проектного застосування антимікробна добавка та полімерна складова матеріалу повинні бути правильно та спеціально відібрані з урахуванням їхньої безпеки, ефективності, доступності, економічної доцільності [158]. Найбільш поширеними біоцидними добавками для біодеградабельних полімерних матеріалів є комплекси на основі срібла, різних ПАР, хітозану, рослинних комплексів, які, крім антибактерицидних властивостей, надають полімерам стійкість до світла, пластичність, захист від відстеження [159].

Четвертинні амонієві солі (ЧАС) відрізняються від інших ПАР високою поверхневою активністю (як у кислому, так і в лужному середовищах), гарною сумісністю з речовинами різної природи. У зв'язку з цим, ЧАС є хорошими міжфазними каталізаторами гетерогенних реакцій.

Серед специфічних властивостей ЧАС слід зазначити насамперед антимікробні властивості. Практично всі поверхнево-активні ЧАС – бактерициди, а багато з них також мають фунгіцидні, віруліцидні та спороцидні властивості. Ці властивості особливо важливі при створенні плівкових матеріалів для пакування харчових продуктів. Іншою важливою якістю ЧАС є здатність надавати матеріалам антистатичні властивості, підвищуючи на кілька порядків електропровідність матеріалів [160, 161]. ЧАС взаємодіють із поверхневими

утвореннями бактеріальної клітини. ЧАС посилює здатність гуанідину зв'язуватися з поверхнею клітини, чим викликає її дестабілізацію, порушення бар'єрних та транспортних функцій та деструкцію. Субоптимальні концентрації ЧАС викликають менш глибокі зміни у структурі макромолекул цитоплазматичної мембрани і, ймовірно, є сигналом для розбудови генетичної та метаболічної програм, реорганізації поверхневих структур бактеріальної клітини для забезпечення виживання у несприятливих умовах [162].

Існують розроблені технології виробництва біодеградабельних пластиків з додаванням різних ПАР. У патенті US 20110150977A1 [163] описує біодеградабельні катіонні блок-кополімери, що включають гідрофільний блок, що містить перші одиниці повтору, отримані з першого циклічного мономеру з карбонильною полімеризацією з розкриттям кільця, в якому більш ніж 0 % від перших повторюваних ланок молекул; гідрофобний блок містить інші повторні модулі, отримані з другого циклічного карбонильного мономеру шляхом полімеризації з розкриттям кільця; додаткова група наконечника; та фрагмент ланцюга, що походить від ініціатора відкриття кільця полімеризації. Катіонні блок-сополімери утворюють водні міцелярні суміші, придатні для антимікробного використання [164, 165].

У наукових розробках одержано полімер, здатний до повної біодеградації, що включає наступні компоненти в частинах ваги: від 1 до 10 частин наповнювача, від 1 до 10 частин пластифікатора, від 0,1 до 2 частин стабілізатора, від 0,1 до 1 частини антибактеріального агента (в якості якого застосовується вінілбензилхлорид амонієвої солі) та від 1 до 5 частин стеарату [166].

Вчені також розробили композиції та способи отримання антибактеріального полімеру з додаванням галоамінів [167]. Описано спосіб обробки розтопленого поліетилену, якій містить аміни, і демонструє покращені технологічні характеристики шляхом додавання певних поверхнево-активних речовин [168].

Приклад полімерного біоциду описаний у заявці на патент США 20030216581, де наведені сполуки N-галамін вінілу та їх полімерні біоциди.

Похідні N-галаміну виявляють потужні антибактеріальні властивості проти мікроорганізмів, і ці властивості є тривалими та регенованими [169].

Висока вартість кристалічних ЧАС обмежує їх застосування в різних галузях промисловості. Очевидно, одним із шляхів розширення спектра їх застосування є пошук раціональних способів використання з малими кількостями у складі матеріалів. І тут застосування в полімерних матеріалах ЧАС може бути цілком рентабельним [170].

Крім хімічних антибіотиків, існують антибіотики, виділені із природної сировини [170]. Вони вважаються екологічно чистішими і знаходять своє застосування у виробництві біодеградабельних пластиків. Антибіотики рослинного походження називають фітонцидами. Найбільш сильну бактерицидність мають фітонциди цибулі, часнику, хрону, гірчиці, алое, кропиви, ялівцю, бруньок берези, листя черемхи та ін. Їх антимікробну дію обумовлено ефірними маслами, органічними кислотами, смолами та ін.

Розроблений біодеградабельний пластик на основі рослинної антимікробної добавки [171]. Використовують порошкоподібний органічний антимікробний агент (полін, куркума менше 100 мкм), який додають до полімеру для отримання високофункціональної полімерної композиції. Інший варіант біодеградабельного антибактеріального полімеру одержують шляхом нанесення антимікробного покриття полімер на основі природних флавоноїдів [172]. Було також представлено біологічну композицію, яку отримують з 30 – 80 % природного полімеру (такого, як кукурудзяний крохмаль або крохмаль), 20 – 40 % гідрофільного полімеру (такого, як ПВС), 1 – 20 % термопластичної речовини (такої, як поліетилен або поліпропілен), 5 – 10 % пом'якшувального агента (такого, як поліетиленгліколь), 3 – 10 % жиру для поліпшення пластичних властивостей, 3 – 10 % сполучного агента (такого, як гліцерин) та 0 – 2 % води. У процесі виготовлення додається порошок висушеного полину, суміш перемішується, відбувається формування змішаного матеріалу в мідну форму за допомогою двошнекового екструдера, потім різання формованої продукції та формування формованих продуктів у гранульований пелет [173].

Антибіотики тваринного походження також знайшли своє застосування як антимікробні добавки в біодеградабельні полімери. Найбільш відомий лізоцим – фермент, що ушкоджує муреїновий шар бактерій [174]. Лізоцим міститься в білку курячих яєць, слині, слізній рідині та різних тканинах [175]. Біодеградабельні полімери можуть бути виготовлені на основі целюлози (наприклад, ліоцелл, целофан, віскоза), крохмалю або модифікованого крохмалю, інших природних полімерів або мономерів (наприклад, з ПЛА) або хітозану зі спорами *Bacillus*. Наповнювач може бути отриманий розпиленням карбонату кальцію з рідиною, що містить спори *Bacillus* з наступним етапом сушіння [175].

Спектр антимікробних речовин на ринку біодеградабельних полімерів представлений у великому асортименті. З теоретичної точки зору практично будь-яка нетоксична речовина, що має антимікробні властивості, може бути використана при виробництві біодеградабельних полімерів. Так, в роботі [176] спосіб захисту полімерного пластику від нападу бактерій і грибків включає частинки біоактивного скла, що має середній розмір частинок переважно менше 2 мкм, як добавка до біодеградабельного полімеру.

Також вчені пропонують спосіб антимікробної обробки полімеру, в якому виробляється органофільний листовий силікат та полімер, переважно не забезпечений антимікробними ефективними металами або їх сполуками [177].

Також був розроблений матеріал підготовлений змішуванням та топленням термопластичного полімеру (поліетилен, поліпропілен) з лужноземельним металом та/або перехідним металом, термічно реактивним мономером, целюлозним агрегатом, водоутримуючим агентом та агентом ініціації полімеризації. Лужноземельний метал та/або перехідний метал використовують у вигляді його карбонату, гідрокарбонату, лактату, бутирату, оксалату, фосфату, сульфату, бензоату, сорбату або пропіонату, як його галогенід. Використовуються щонайменше дві з цих сполук та/або метали в перерахованих сполуках, що містяться в природному джерелі. Агрегат є порошкоподібною формою [178].

Речовини органічної природи (спирти, феноли, альдегіди, особливо формальдегід) також згубно діють на мікроорганізми. Зокрема, похідні фенолів викликають інактивацію дихальних ферментів, кислоти та луги – гідроліз білків [179].

ГК також коштують дешевше, ніж більш звичайні полісахариди, такі як пектин і агар [228 – 230], які також широко використовуються як добавки до розчинів желатину, хоча їх отримують при тривалішій екстракції. Вони мають величезний потенціал як джерело екологічно безпечних матеріалів. З цією метою останні дослідження доводять, що змішування ГК з гідрогелями призводить до перспективних рішень, таких як біодеградабельні сорбенти та системи доставки для великої кількості різноманітних важливих застосувань [230, 231]. Згідно з прийнятою в даний час точкою зору, ГР та ГК складаються з відносно низькомолекулярних сполук, які самоорганізуються в полімерних гідрогелях в надмолекулярні структури, які утримуються разом слабкими дисперсійними силами, такими як Ван-дер-Ваальсовими, π - π , і СН- π взаємодіями [232 – 234]. Крім того, через нековалентну природу стабілізуючих взаємодій, на надструктури ГК у полімерних гідрогелях не тільки сильно впливає хімія навколишнього середовища, включаючи рН, корозивні речовини та біологічні молекули, завдяки чому вони поведуться як динамічні системи, але також вони зазнають реструктуризацію у воді [235]. Оскільки утворення полімерних гідрогелів желатину відбувається у водному середовищі, ці особливості можуть мати великий вплив на поведінку гідрогелю і його властивості.

Біодеградабельні плівки з антибактеріальною дією сьогодні мають обмежене розповсюдження, але в науковій літературі є дані про їх виробництво [180 – 194].

Зокрема в сучасній науковій літературі вже підтверджено здатність ГК стабілізувати молекулярну структуру біодеградабельних плівок ПВС під час інтенсивного впливу гамма-опромінення та отримані зразки ПВС зі стабільними властивостями за рахунок наявності у їх складі ГК [245]. В рамках цього дослідження фактично були отримані суміші на основі ПВС леговані ГК, які

отримували шляхом впливу гамма-опромінення. Нещодавно також були синтезовані розумні рН-чутливі гідрогелі на основі системи хітозан-ПВС, вбудовані в ГК з використанням зшиваючого агенту глутарового альдегіду [246]. При отриманні таких гідрогелів експериментально досліджено потрібний синергетичний вплив в системі ГК, хітозану та ПВС на динамічне набухання отриманих рН-чутливих гідрогелів та зроблено висновок, що гідрогелі, вбудовані в ГК, можуть бути налаштовані так, щоб вони виконували роль розумних матеріалів, чутливих до рН. Такі отримані рН-чутливі гідрогелі можна використовувати для біотехнологічних застосувань та доставок ліків [247]. Важливим напрямом в сфері біодеградабельних плівок є використання етерів целюлози різного типу. Варто відзначити, що такий етер целюлози, як ГПМЦ є репрезентативною похідною целюлози, має відновлювані, гідрофільні, біодеградабельні та нетоксичні властивості [248]. Відомі ефективні функціональні адсорбенти на основі похідних целюлози, які модифікують для підвищення ефективності адсорбції шляхом хімічного введення реакційно-здатних функціональних груп або прищеплення реакційно-здатних бічних ланцюгів [249].

Серед великого асортименту сучасних екологічно безпечних біодеградабельних полімерних матеріалів та композицій значну увагу для функціональної гібридної модифікації ГР та їх похідними викликає такий полімер, як полімолочна кислота, а одним з найбільш ефективних полімерів, що найчастіше використовуються, для виробництва біопластиків є само синтетичний поліестер ПЛА [263]. ПЛА відноситься до біопластиків природного циклу одержання, бо він одержується шляхом ферментації сировини та відходів різних культур, багатих крохмалем: такі як кукурудза, буряк або висівки пшеничні [264]. Фактично ПЛА реалізує в собі принцип «Zero Waste» та дозволяє уникнути будь-якого роду конкуренції між різними галузями промисловості, через те, що він є біопластиком, який отримується з побічних продуктів агропродовольчої промисловості. Стратегія «Zero Waste» в сфері одержання полімерів та пластиків реалізується шляхом використання побічних продуктів сільськогосподарського

виробництва, таких як відходи яблучної м'якоті, як джерело вуглецю для мікробної ферментації при виробництві біопластичних полімерів, а саме полігідроксиалканоатів (ПГА) [265].

Іншою стратегією є використання молекул крохмалю та ліпідів, отриманих із побічних продуктів картоплі та рису, при розробці плівок на основі крохмалю та його похідних [266 – 272]. Плівкоутворююча здатність крохмалю дозволяє використовувати його як основну полімерну матрицю для розробки біопластичних матеріалів, у той час як ліпіди використовуються для надання гідрофобності та пластичності/еластичності. Таким чином побічні продукти сільськогосподарського виробництва вводяться у цикл виробництва та нові ланцюжки обробки біопластиків, що просувають економіку замкнутого циклу між агропродовольчим та полімерним секторами. Крім того, побічні продукти сільськогосподарського виробництва можуть бути використані для надання біодеградабельності пластмасам на нафтовій основі або для збільшення швидкості біодеградабельності синтетичних пластмас, як це спостерігається при включенні відходів картопляної шкірки до рецептур композицій поліетилену та поліпропілену [273], а також при додаванні їх до складу композицій ПВС [274].

Однак поряд з наявністю широкого комплексу корисних властивостей у порівнянні з найбільш широко використовуваними нафтохімічними пластиками, ПЛА характеризується низькою паро- та газо-непроникністю [263, 264], що значно обмежує сферу його застосування. Задля усунення вищезгаданих недоліків ПЛА використовують різні напрями його функціональної модифікації іншими біопластиками або наповнювачами органічної та неорганічної природи.

Суміші ГК та ФК і ПЛА цікаві через їх потенційну можливість застосування як біомедичні каркаси або пакувальні матеріали для їжі, чутливої до окислення. В сучасних наукових публікаціях наведено результати дослідження поліконденсації L-молочної кислоти, яку проводили при 150 °C у присутності ГК (0,01 мас. %), що призвело до 93 % виходу гібридного полімеру з молекулярною масою $6,4 \times 10^5$ г/моль [195].

Гібридна модифікація ГК дозволила підвищити термічну стабільність поліестерної матриці ПЛА, при цьому температура склування і температура топлення були знижені, хоча такі міцностні характеристики, як подовження при розриві і пластичність, підвищились. Також спостерігалось покращення антиоксидантної активності та властивостей поглинання радикалів. Також гібридна модифікація ГК дозволила значно покращити гідрофільність поліестерної плівки, при цьому загальний вміст фенолів склав 0,075 мкмоль/г плівки, а водопоглинаюча її здатність мала значення на рівні 90,65 %.

Доведено, що ГК також можуть бути дериватизовані для підвищення їх сумісності при одержанні гібридних композицій на основі ПЛА. Наприклад, в статті кількість амідних груп була збільшена шляхом амідування ГК з використанням додециламіну в присутності карбонілдіімідазолу як зв'язуючого агента (ГК-амід-1) [196] або аніліну в присутності каталізатора трихлориду фосфору (ГК-амід-2) [197].

Також була досліджена кінетика неізотермічної кристалізації ПЛА, яка показала, що амідні ГК, включені під час термопластичної обробки композицій ПЛА, можуть служити зародкоутворюючими агентами, які підвищують швидкість кристалізації ПЛА.

В статті [197]. встановлено, що при змішуванні розтопу отримували композиції ПЛА, які містять похідні ФК. Гібридна модифікація ФК дозволяє прискорити швидкість кристалізації ПЛА і покращити міцність ПЛА/ФК композитів.

При гібридній модифікації ФК діяли, як гетерогенні агенти зародження і посилювали тривимірний ріст сферолітичних кристалів у ПЛА. Механізм структуроутворення ПЛА – ФК композитів, запропонований для пояснення спостережуваних явищ, був пов'язаний з утворенням водневих зв'язків між $C=O$ в поліестерній матриці та залишками NH в похідних ФК.

В науковій статті [198] досліджені реологічні процеси композицій ПЛА – ФК, які показали збільшення модуля зсуву за рахунок гібридної модифікації ФК. Уявна в'язкість і термостабільність ПЛА/ФК композитів були значно вищі після

змішування. Реологічна поведінка вказує на високу міжфазну сумісність між ПЛА та ФК, щепленими *n*-фенілендіаміном. Механічні випробування показали, що ударна в'язкість композицій ПЛА – ФК, при вмісті 0,5 мас. % *n*-фенілендіаміном, була покращена практично в два рази, а руйнування при ударі призвело до характерного пластичного руйнування. Крім того, підвищувалась швидкість структуроутворення, при цьому кристалічність композицій ПЛА – ФК зросла з 4,9 % до 36,9 % у присутності *n*-фенілендіаміна. Цікаво, що *n*-фенілендіамін також впливав на механізм ферментативної деградації, збільшуючи K_m протеїнази К і дещо пригнічував деградацію.

Були дослідженні ПЛА/ФК композитів, що містять 0,1 мас. % систем ГК – бензгідразиду з підвищеним комплексом механічних характеристик, сферичні структури яких наведені на рис. 1.6 [199] .

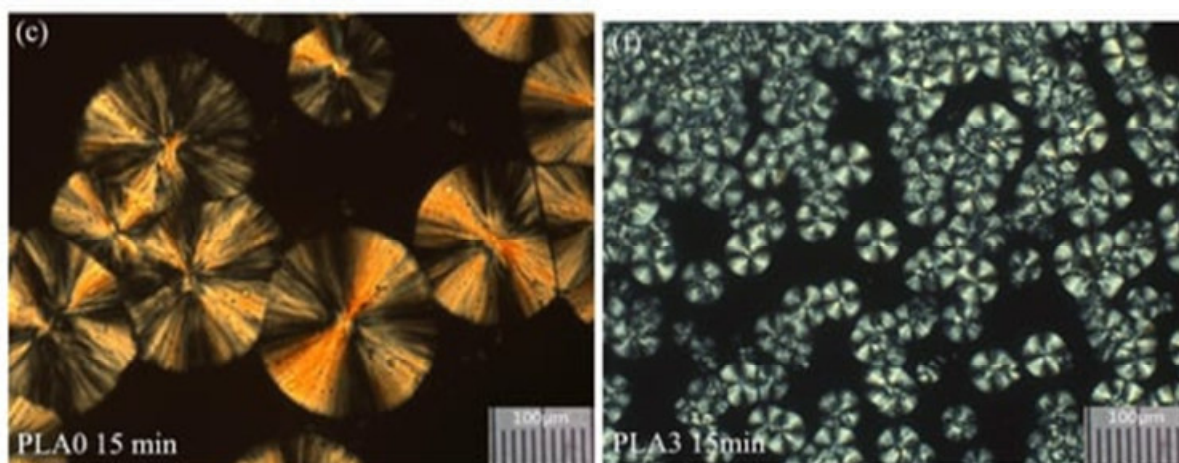


Рисунок 1.6 – Еволюція сферичних структур у ПЛА (с) і ПЛА – ФК композитах, що містять 0,1 мас. % ГК бензгідразиду (f)), розтоплених при 200 °С, а потім кристалізованих при 130 °С впродовж 15 хв., спостережених за допомогою поляризованої оптичної мікроскопії [199]

Просторова структура ПЛА/ФК композитів, що містять 0,1 мас. % систем ГК – бензгідразиду, була більш жорсткою. Міцність при розриві, модуль пружності, подовження при розриві та ударна міцність зросли відповідно на 6,38 %, 27,47 %, 28,75 % і 74,56 %. Однак за 0,1 % більша кількість ФК – бензгідразиду

призводила до погіршення властивостей одержуваних композитів. ФК – бензгідрозид ефективно діяв як структуроутворювач, при цьому швидкість кристалізації матриці ПЛА збільшувалась за рахунок модифікації 0,1 мас. % ФК – бензгідрозидом.

Спостерігалось підвищення ступеня кристалічності до 41,88 % (рис. 1.7), а температура кристалізації підвищилася з 97,2 до 116,4 °C при охолодженні з розтопу. ПЛА також був модифікований гібридним макромолекулярним нуклеатором на основі ФК – прищепленим кополімером полі(молочна кислота)-фульвокислота (ПЛА – ФК) [200, 201]. ПЛА – ФК синтезували з мономером молочної кислоти та ФК, як показано на рис. 1.8.

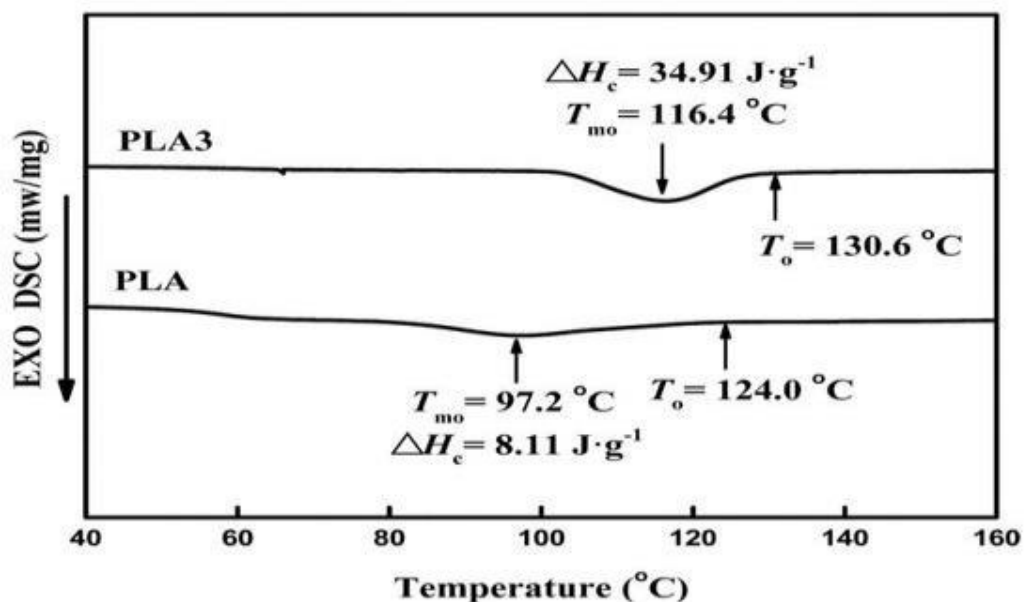


Рисунок 1.7 – Теплові характеристики гібридних ПЛА та ПЛА – ФК композитах, що містять 0,1 мас. % ГК – бензгідрозиду при охолодженні зі швидкістю 2 °C/хв [199].

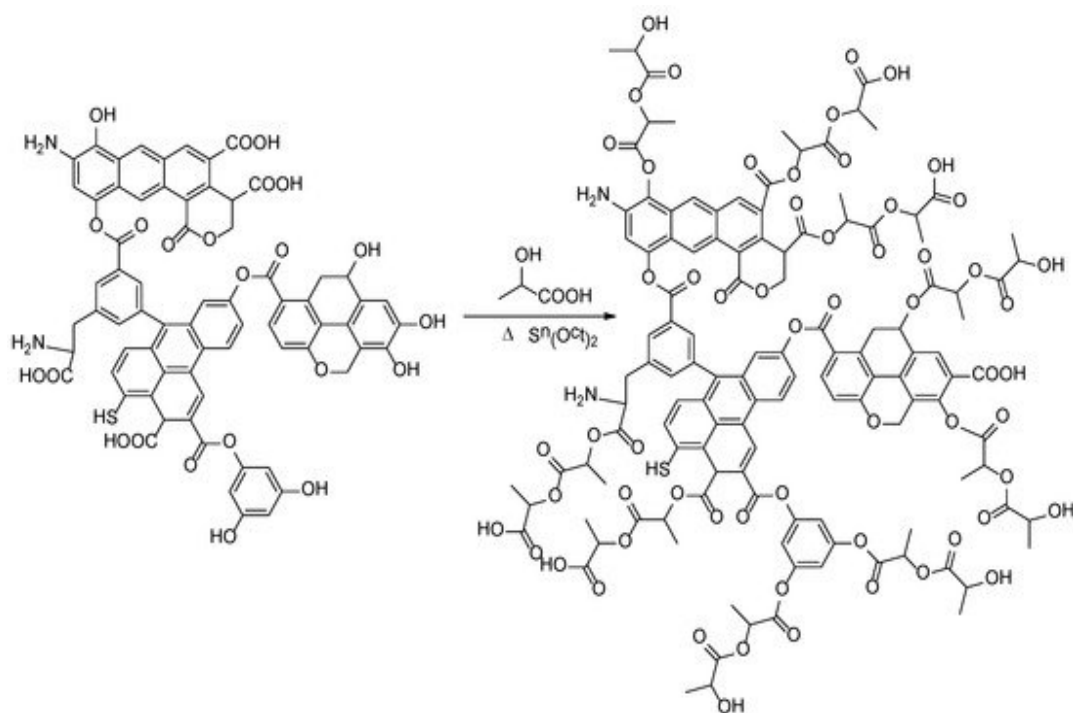
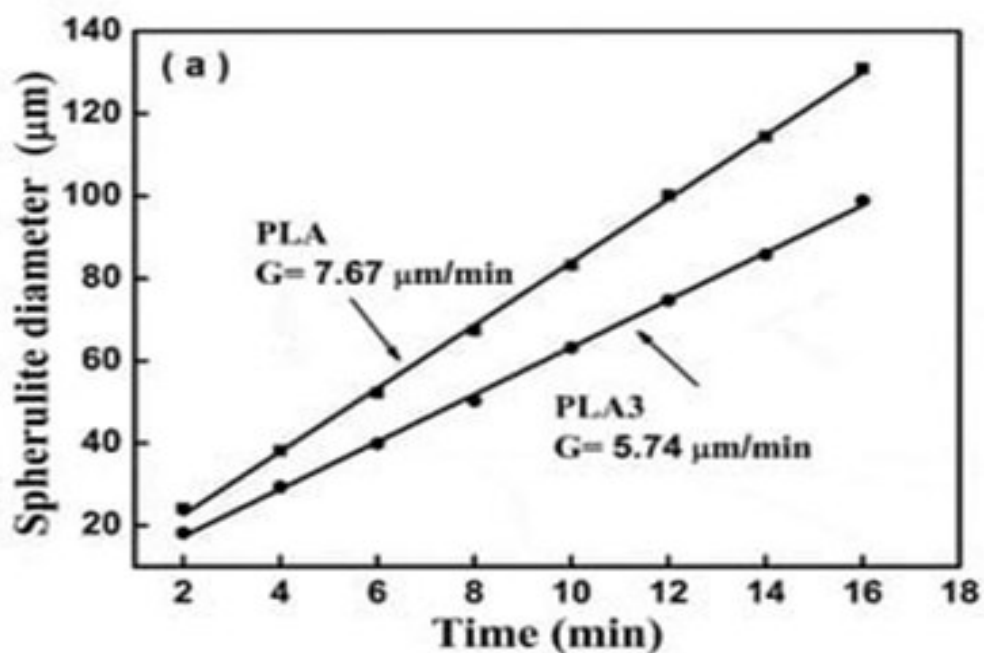


Рисунок 1.8 – Синтез кополімеру ПЛА – ФК

Отримані гібридні полімери мали молекулярну масу (M_w) близько 14300 г/моль та індекс полідисперсності (PDI) = 1,3(рис. 1.9).



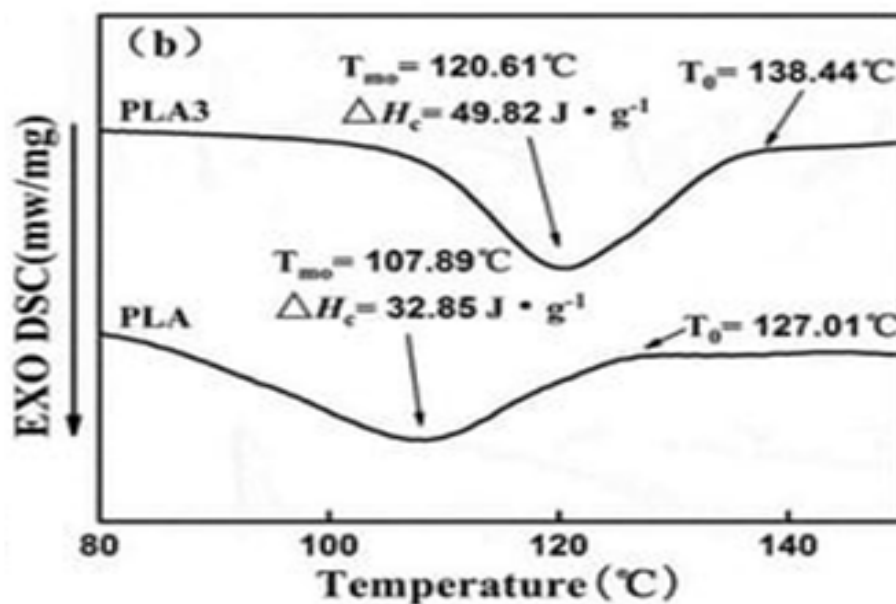


Рисунок 1.9 – (а) Швидкість росту сфероліту ПЛА і ПЛА – ФК композитів, що містять 0,5 мас. % ФК (PLA3) і (б) крива DSC охолодження ПЛА і ПЛА – ФК композитів, що містять 0,5 мас. % ФК (PLA3) [201]

Вузкий розподіл молекулярної маси означає, що прищеплені ланцюги ПЛА були досить короткими, а макромолекули ПЛА – ФК мали компакту квазісферичну структуру.

Наявність поліетерних компонентів покращила сумісність ФК з ПЛА матрицею. На ефект пластифікації ПЛА – ФК композитів вказують результати реологічного аналізу. Різні пластифікатори з низькою або високою молекулярною масою добре відомі для покращення пластичності, гнучкості та придатності до обробки ПЛА за рахунок збільшення кількості сегментів, які незалежно рухаються [148]. Пластифікація також може бути корисною для росту кристалів в аморфних ПЛА матрицях. Таким чином, додавання ФК до ПЛА сприяло не тільки структуроутворенню, але й швидкості неізотермічної кристалізації ПЛА – ФК композитів і покращувала їх термічну стабільність і міцність.

Вплив ФК на властивості ПЛА композитів може бути пов'язаний з кількістю макромолекулярної добавки. Це вплинуло не тільки на процес кристалізації, а й на теплотехнічні та механічні властивості композиту. В'язкість матриці ПЛА була покращена, а її міцність і жорсткість були збільшені.

Найкращі властивості мав зразок, що містить 0,5 мас. % ПЛА – ФК (PLA3). Значне збільшення пластичності та гнучкості було відзначено для ПЛА – ФК композитів.

Ударна в'язкість цього зразка була покращена майже на 200 % порівняно з чистим ПЛА. Це більше, ніж збільшення ударної міцності, викликане амідованими ФК (ФК-амід, ФК-бензгідразид або *n* -фенілендіамін). Однак, коли кількість ФК перевищувала 0,5 мас. %, механічні властивості сумішей поступово знижувалися. Ефект пояснюється агломерацією добавки в матриці ПЛА, що призвело до концентрації напруги.

Важливо відмітити, що гібридні полімерні біоактивні композитні матеріали - це матеріали, що складаються з органічної фази у вигляді полімеру та дисперсної біоактивної фази. Гібридні полімерні біоактивні нанокompозитні матеріали – це клас гібридних полімерних біоактивних композитних матеріалів, характерною рисою яких є нанометровий розмір їх структурних елементів.

У літературі для позначення цих матеріалів найчастіше використовують терміни «гібридні нанокompозити», «наногібриди», «наноструктурні композити» та ін. [318 – 320]. Органічна фаза ПЛА може захоплювати металовмісні частинки у своєрідну «пастку» - оксополімерну сітку або полімерну ланку [321,322]. В якості неорганічних сполук-попередників (прекурсорів) використовують оксиди кремнію, алюмінію, титану, цирконію, ванадія, молібдену, скла, глини, шаруваті силікати та цеоліти, фосфати та халькогеніди металів, оксихлорид заліза, графіт. Особливий інтерес представляють цеоліти (молекулярні сита), методи регулювання розмірів пір яких добре відомі [323 – 325]. Гібридні полімерні біоактивні нанокompозитні матеріали, як правило, виявляють синергізм властивостей вихідних компонентів, вони відрізняються підвищеною механічною міцністю та термостабільністю, забезпечують оптимальний теплоперенесення [326 – 328]. Ці матеріали мають хороші термохімічні, реологічні, електричні та оптичні властивості. Їх використовують як хроматографічні носії, мембранні матеріали, оптичні та магнітні матеріали, компоненти полімерних композицій, носії та каталізатори різних реакцій.

Гібридні полімерні біоактивні композитні матеріали активні полімери мають здатність впливати на фізіологічні процеси [323 – 325]. Фізіологічна реакція у відповідь може проявитися в зміні загального стану організму або окремих його біологічних систем (клітин, тканин, рідин, органів). Це може бути результатом впливу гібридні полімерних біоактивних композитних матеріалів безпосередньо на специфічні рецептори, на мембрани або органели клітин, водно-сольовий або гідрофільноліпофільний баланс рідин (кров, лімфа), мікробну флору, що присутня у здоровому або інфікованому організмі, та ін. Гібридні полімерні біоактивні композитні матеріали можна класифікувати за джерелами отримання та функціональної (фізіологічної) активності [323 – 325].

До природних гібридних полімерних біоактивних композитних матеріалів на основи біополімерів належать білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, ліпопротеїди та інші високомолекулярні продукти життєдіяльності тварин та рослинних організмів. Фізіологічну активність виявляють практично всі природні полімери, коли вони, будучи виділені з тварин або рослинних тканин одного організму, вводяться до іншого організму. Суміші ПЛА у вигляді гібридних полімерних біоактивних композитних матеріалів з гуміновими речовинами цікаві через їх потенційну можливість застосування як біомедичні каркаси для одержання адсорбентів забруднювачів та важких металів, антибактеріальних біоматеріалів, систем доставки ліків, сорбентів нафтовмісних природних, промислових і побутових вод та ін. [329 – 330],

Виходячи з того, що на сучасному етапі розвитку матеріалознавства струмопровідних речовин для мікро- та наноелектроніки актуальним є напрям, пов'язаний з використанням ефективних полімерних матеріалів та композитів, модифікованих різними органічними та неорганічними речовинами [316] та є данні про ефективне застосування полімерних матриць на основі ПЛА в різних електронних пристроях [332]. Так, був досліджуваний ефект впливу орієнтації ПЛА та обробки випалом на термічні та механічні властивості підкладок на основі ПЛА для виготовлення електронних схем з трафаретним друком [333].

Також було одержано органічні транзистори електрохімічної та польової дії при одержанні матеріалів субстрату методом центрифугування [334].

Вченими було розроблено полімерні підкладки на основі ПЛА, які одержували методом екструзії у вигляді органічних сонячних елементів з анодом та активним шаром, нанесеними методом глибокого друку [335]. В той же час, один із найважливіших аспектів, який слід враховувати при виготовленні елементів та вузлів електронних пристроїв з використанням полімерних матеріалів та композитів на основі ПЛА, пов'язаний з його поганою термостійкістю та задовільними механічними властивостями [336].

Через те, значного поширення знайшли суміші композитів на основі ПЛА з використанням різних органічних та неорганічних наночастинок, які дозволяють підвищити механічні властивості та надати специфічних характеристик за рахунок контролю їх розподілу в структурі суміші. Використання органічних та неорганічних наночастинок також може додатково покращити та стабілізувати структуру матеріалів та композитів на основі ПЛА [337, 338].

На сьогодні також широко використовуються матриці ПЛА з додаванням струмопровідних наноматеріалів, для виготовлення провідних підкладок для електронних пристроїв, наприклад відоме виробництво гнучкого електрода з L,D-ПЛА та одностінних вуглецевих нанотрубок (SWCN) [339] в якому було досліджено оптичні та діелектричні характеристики та показано гарні можливості для виготовлення сонячних елементів з нього.

Також вчені отримали провідну, гнучку та прозору плівку на основі ПЛА та срібних нанодротів (AgNW), яку можна використовувати як підкладку для оптоелектронних пристроїв [340].

Також активно розробляються полімерні композити на основі ПЛА та відходів кави [279, 280]. Побічні продукти переробки кави у вигляді наповненого ПЛА також пропонувалися як біосорбенти для очищення води [281 – 283] або як джерело харчових волокон та активні сполуки харчових інгредієнтів, включаючи хлорогенові кислоти та кофеїн [284 – 296].

На сьогодні існує значна кількість наукових досліджень кавового лушпіння як наповнювача у полімерних композиційних матеріалах на основі ПЛА [297 – 306]. У той же час, дослідження у напрямку ефективного використання кавової гущі як наповнювача для нових біодеградабельних композитних матеріалів на основі ПЛА наведено тільки в ряді статей [302, 307]. Так, у роботі [307] була продемонстрована можливість використання кавової гущі та лугу в якості посилюючого агента в біокомпозитах на основі сумішей полібутиратадипінтерефталату (РВАТ) і полігидроксивінілбутирату (PHBV), вченими були досліджені питання про погану міжфазну адгезію, яка в даний час перешкоджає ефективному застосуванню таких біодеградабельних композитів [296].

Для підвищення сумісності кавової гущі з різними біопластиками досліджено використання компатибілізаторів для підвищення міжфазної адгезії між натуральними наповнювачами та полімерними матрицями [308]. У наукових статтях [309, 310] вивчені біопластикові полімерні матриці наповнені відходами кавової гущі, але ці роботи мають більш науковий, ніж прикладний промисловий характер.

Фактично основна проблема одержання міцних біодеградабельних композицій ПЛА та кавової гущі – досягнення високої сумісності між біодеградабельним полімером та наповнювачем при його вмісті вище за 20 мас. % Таким чином, це створює можливості використання гумінових речовин бурого вугілля як компабілізаторів для розробки каванаповнених композицій ПЛА з покращеними фізико-хімічними, механічними, бар'єрними та біодеградабельними властивостями.

Загалом саме напрям застосування гумінових речовин бурого вугілля для гібридних біодеградабельних матеріалів виглядає найбільш перспективним з погляду їх специфічного впливу на процеси структуроутворення та комплекс властивостей в цих полімерних матеріалах.

1.5 Висновки за розділом 1

1. Дослідження напряму непаливного використання вугільних покладів в Україні та світі дозволило визначити наявність проблем відсутності промислових технологій раціонального неенергетичного використання бурого вугілля та його цінних похідних. На сьогодні лише невелика кількість цих корисних копалин використовуються для отримання таких цінних хімічних продуктів як монтан-віск і гумати, в той час, як його потенційна сировинна роль стосується багатьох галузей сучасної промисловості: медицина, сільськогосподарство, інфраструктурне будівництво, природокористування та ін. В той же час, наявні дослідження властивостей та характеристик гумінових речовин різної природи походження вказують на те, що вони характеризуються високим ступенем функціональної здатності до використання в широкому напрямку промисловості за рахунок наявності в хімічній будові багатьох різних функціональних груп: карбоксильних, фенольних та спиртових гідроксилів, карбонільних, хінонних, метоксильних, естерних, енольних, аміно-, амідо- і імідогруп, сульфо-, тіольно- і дисульфідних груп.

2. Структурний та функціональний комплекс властивостей гумінових речовин бурого вугілля робить їх дуже перспективним функціональним модифікатором гібридних біодеградабельних матеріалів за механізмом темплатного або матричного синтезу за рахунок різних міжмолекулярних взаємодій при створенні впорядкованих міжмолекулярних структур. Однак такий напрям в сучасній хімічній технології практично не досліджено, а тем більш технологічно не засвоєний.

3. Узагальнюючи особливості структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин бурого вугілля та їхніх похідних, відмічається, що вони характеризуються високим ступенем функціональної здатності за рахунок наявності значної кількості карбоксильних та гідроксифенольних груп визначає здатність гумінових речовин бурого вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до різноманітних груп

біодеградабельних матеріалів за рахунок зшивання по метилен гідроксильним групам з утворенням естерних зв'язків, координаційного зв'язування з аміногрупами з утворенням пептидних груп) -CONH-, зв'язування з відповідними іонними через систему водневих зв'язків та електростатичних зв'язків.

4. Серед сучасних балансових запасів мінерально-сировинної бази України значну частку складає буре вугілля. Однак, на сьогодні лише невеликі кількості цієї копалини використовуються для отримання таких цінних хімічних продуктів як монтан-віск і гумати, в той час, як його потенційна сировинна роль стосується багатьох галузей сучасної промисловості: медицина, сільське господарство, інфраструктурне будівництво, природокористування тощо. Показано, що саме використання бурого вугілля для одержання гумінових речовин та їхніх похідних представляє найбільш перспективну, як функціональних модифікаторів гібридних біодеградабельних матеріалів та композитів в рамках поєднання в них таких корисних характеристик, як антибактеріальність, антимікробність і біостійкість до мікроорганізмів при зберіганні здатності до біодеградації з ефектом відновлення та біоремедіації початкових екологічних показників ґрунту та земель.

5. Важливо відмітити значну перспективу використання гумінових речовин різної природи походження у процесах темплатного або матричного синтезу гібридних матеріалів та композитів, який засновано на тому, що будова полімеру, що утворюється, і (або) кінетика процесу визначаються іншими макромолекулами або матрицями, що знаходяться в безпосередньому контакті з молекулами одного або декількох мономерів або зростаючими ланцюгами. Не менш перспективними є отримання гібридних біополімерних матеріалів з використанням похідних вугілля у вигляді гумінових речовин, які володіють корисним комплексом різноманітних фізико-хімічних характеристик та специфічним впливом на процеси структуроутворення та комплекс властивостей в цих полімерних матеріалах. Загалом саме напрям застосування гумінових речовин вугілля для гібридних біодеградабельних матеріалів виглядає найбільш

перспективним з погляду їх специфічного впливу на процеси структуроутворення та комплекс властивостей в цих полімерних матеріалах.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Дослідження об'єктів дисертації відбувалось на кафедрах технології переробки нафти, газу та твердого палива і технології пластичних мас і біологічно-активних полімерів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Вибір зразків бурого вугілля для одержання гумінових речовин у вигляд ГК та ГР обумовлений використанням трьох єдиних діючих розрізів Морозівського родовища Дніпровського буровугільного басейну, з яких взято буре вугілля різного ступеня метаморфізму у кількості трьох різних проб. В таблиці 2.1 – 2.2 наведена характеристика вивчених в рамках дослідження зразків бурого вугілля згідно ДСТУ 4096–2002 [204], ДСТУ ISO 1928:2006 [205] та ISO 5073:2021 [206].

Таблиця 2.1 – Технічний аналіз бурого вугілля*

Зразок	Технічний аналіз, мас. %			
	W^a	A^d	S_t^d	V^d
1	16,8	48,7	2,50	29,1
2	8,1	8,3	1,87	43,7
3	30,6	36,7	4,00	43,7

* W_t^r – вологість на робочий стан, %; A^d – зольність на сухий стан, %; S_t^d – вміст загальної сірки на сухий стан, %; V^d – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %.

Таблиця 2.2 – Елементний аналіз бурого вугілля

Зразок	Елементний аналіз, мас. %				
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
1	80,83	4,48	1,29	2,50	10,9
2	68,10	4,57	1,35	1,87	24,11
3	60,71	4,87	1,30	4,00	29,12

* S_t^d – вміст загальної сірки на сухий стан; C_f^o – вихід нелеткого вуглецю на сухий безмінеральний стан, %; H^{daf} – вміст гідрогену на сухий беззольний стан, %; N^{daf} – вміст нітрогену на сухий беззольний стан, %; O_d^{daf} – вміст оксигену на сухий беззольний стан, %.

Як гібридні модифікатори використовували ГК та ГР вугілля, які одержували екстракцією вугілля пірофосфатом натрію у вигляді лужного розчину при проведенні подальшої екстракції гідроксидом натрію у вигляді 1 мас. % розчину. Також використовували осадженні ГР надлишком мінеральної кислоти і визначенні маси отриманого осаду [206].

На основі результатів вивчення сучасного стану потенціалу використання ГК та ГР само для модифікації біодеградабельних матеріалів та композитів, обрано три різних біодеградабельних водорозчинних полімерів (желатин, ПВС, агар-агар та ГПМЦ) та термопластичний ПЛА. Саме ці біодеградабельні полімерні матеріали мають високу спорідненість та сумісність з ГК та ГР бурого вугілля.

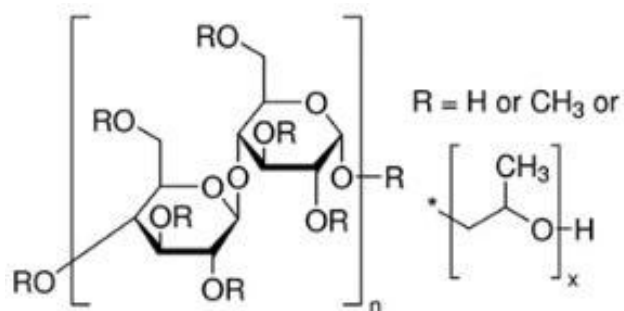
Для отримання гібридних біодеградабельних гідрогелів використовували желатин марки П-11, основні показники якості якого наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Показники якості желатину П-11

№	Назва індикатора	Характеристика і норма
1	Зовнішній вигляд	Зерна
2	Колір	Світло-жовтий
3	Запах	Відсутня
4	Смак	Без смаку
5	Розмір частинок, мм, не більше	10
6	Масова частка частинок менше 0,5 мм, мас. %, не більше	30
7	Тривалість розчинення, хв, не більше	25
8	Показник активності іонів водню у водному розчині желатину з масовою часткою 1 %, одиниці, <i>pH</i>	від 5 до 7
9	Масова частка вологи, %, не більше	16
10	Масова частка золи, %, не більше	2,0

При одержанні гібридних біодеградабельних плівок використовували полімер ПВС (Kuragay, Японія) марки «Mowiol 6-98». Ступінь гідролізу ПВС складає 98,4 мас. %, вміст твердої речовини ПВС складає 98,9 мас. %, а молекулярна маса ПВС складає (M_w) 150000 г/моль.

При одержанні гібридних біодеградабельних плівок використовували ГПМЦ марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США):



Як каталізатор зшивання гібридних екологічно безпечних біодеградабельних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 мас. %) згідно ДСТУ 908:2006 [202].

Агар-агар – рослинний аналог желатину, який добувають із морських водоростей. Використовували агар-агар торгівельної марки «Добрик» (Україна). Містить близько 1,5-4 мас. % мінеральних солей, 10 – 20 мас. % води та 70 – 80 мас. % полісахаридів, у складі яких виявлені D-і L-галактози, 3,6-ангідрогалактоз, пентози, D-глюкуронова та піровиноградна кислоти.

При одержанні гібридних біодеградабельних композитів та каванাপовнених композитів використовували полімер ПЛА екструзійної марки Terramac TP-4000 виробника Unitika (Японія). ПЛА— це біодеградабельна рослинна полімолочна кислота, яка проявляє покращені властивості розтопу, низьку кількість викидів CO_2 , ніж звичайні пластмаси, низьку горючість і відсутність викидів токсичних газів (наприклад, діоксинів, хлористого водню, NO_x або SO_x). Основні технологічні та фізико-механічні показники вторинного поліпропілену: ППР 3 – 5 г/10 хв; водопоглинання – 0,2 мас. %; межа міцності при згині – 108 МПа; ударна в'язкість – 66 кДж/м².

Виходячи з того, що в теоретичній частині доведено високу актуальність досліджень з функціональної модифікації органо- та каванাপовнених ПЛА композитів, також досліджено наповнювачі у вигляді відходів кавової гущі з сортів Робусти та Арабіки у співвідношенні 50:50 мас. %, зібрані в 8 різних кав'ярнях «Аромакава» міста Харкова та висушені до вологості 0,5 мас. %. Відходи кавової гущі мають поліфракційний склад в межах розміру частинок від 0,5 до 1 мм. За допомогою методів ІЧ-спектроскопії показано, що дослідження кавова гуща за своїм хімічним складом характеризується вмістом до 6 мас. мас. %

і більше кофеїну, алкалоїдів та їх супутників, вмістом до 1 мас. % хлорогенних кислот та їх похідних. У перерахунку на суху масу відпрацьована кавова гуща складається з полісахаридів (66 мас. %), переважно галактоманнанів (50 мас. %), арабіногалактанів (25 мас. %) та целюлози (25 мас. %) В таблиці 2.4 наведена характеристика відходів кавової гущі.

Таблиця 2.4 – Характеристика відходів кавової гущі бурого вугілля

Технічний аналіз, мас. %				
W^a	A^d	S^d_t	V^d	
11,29	1,77	0,02	84,41	
Елементний аналіз, мас. %				
C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^d_t	O^{daf}_d
54,58	7,00	2,27	0,02	36,13

Експериментально досліджено рослинні дисперсні наповнювачі, а саме деревне борошно, борошно хвої (подрібнена хвоя), подрібнене лушпиння гречки та вівса (технологічний відхід переробки круп), листяне борошно (дерево роду клен (лат. *Acer*)). Рослинні дисперсні наповнювачі мають поліфракційний склад в межах розміру частинок від 0,5 до 2 мм. В таблиці 2.5 наведена характеристика рослинних дисперсних наповнювачів.

Таблиця 2.5 – Характеристика рослинних дисперсних наповнювачів

Наповнювач	$\rho_{нас}$, кг/м ³	ρ_y , кг/м ³	V_0 , %	S_{num} , м ² /г
Гречане лушпиння	0,49	0,67	27	0,68
Вівсяне лушпиння	0,27	0,48	45	0,75
Деревне борошно	0,17	0,21	20	1,20
Борошно хвої	0,20	0,32	37	0,92
Кавові відходи	0,43	0,52	40	2,0

* $\rho_{нас}$,- насипна густина; ρ_y , - густина після ущільнення, V_0 – доля пустот; S_{num} - питома поверхня.

Для порівняння ефективності використання рослинних дисперсних наповнювачів та відходів кавової гущі в біодеградабельних полімерних композитах з траціційними вторинними полімерами, експериментально

досліджено вторинний поліпропілен, вибір якого обумовлений тим, що він не вимагає складних методів підготовки, так як вироби, що виготовляються з цих полімерів, не зазнають значних впливів в умовах експлуатації внаслідок своєї конструкції і призначення (товари з коротким життєвим циклом), а також їх домінуючою часткою в загальному обсязі вторинних термопластичних полімерів. Основні технологічні та фізико-механічні показники вторинного поліпропілену: ППР – 5 г/10 хв; водопоглинання – 0,2 мас. %; міцність при вигині – 80 МПа; ударна в'язкість – 22 кДж/м².

Для оцінки ефективності непаливного використання похідних бурого вугілля у вигляді рідких продуктів (смоли бурого вугілля), експериментально досліджено бітум нафтовий дорожній марки БНД 60/90 з температурою спалаху у відкритому тиглі 260 °С, температурою розм'якшення (за методом кільця і кулі) 48 °С. Основні властивості ПМБ наведено в таблиці 2.6 згідно ДСТУ EN 1426:2018 [355], ДСТУ EN 1427:2018 [356], ДСТУ EN 12593:2018 [357], ДСТУ 8859:2019 [358], ДСТУ Б В.2.7-81-98 [359], ДСТУ Б В.2.7-89-99 [360] ДСТУ 8859:2019 [361].

Таблиця 2.6 – Характеристика вихідних сполук ПМБ

Індекс	БНД 60/90	Модифікатор (КІС)	Пластифікатори				
			Гудрон виготовляють із західноукраїнських олій	Гудрон виробляють з орховицької олії	Залишковий екстракт олії вибіркової обробки	Дистильційний екстракт олії селективного очищення	Смола бурого вугілля після термодеструкції
Пенетрація при 25 °С, м×10 ⁻⁴	62	–	98	112	–	–	–
Температура розм'якшення (кульково-кільцевий метод), °С	47	97 – 186	43	38	–	–	–
Пластичність, м×10 ⁻²							
при 25 °С	75	–	15	>100	–	–	–
при 0 °С	6	–	–	–	–	–	–
Зміна властивостей після нагрівання							
Температура крихкості, °С	-15	–	–	–	–	–	–

Продовження табл. 2.6.

Індекс	БНД 60/90	Модифікатор (КІС)	Пластифікатори				
			Гудрон виготовляють із західноукраїнських олій	Гудрон виробляють з орховицької олії	Залишковий екстракт олії вибіркової обробки	Дистиляційний екстракт олії селективного очищення	Смола бурого вугілля після термодеструкції
Температура спалаху, визначена у відкритому горщику, °С	235	–	–	–	–	–	–
Зміна ваги після нагрівання, %	0,2	–	–	–	–	–	–
Залишкове проникнення, %	50	–	–	–	–	–	–
Зміна температури розм'якшення, °С	4	–	–	–	–	–	–
Адгезія до скла, %	46	–	–	–	–	–	–
Низькотемпературна адгезія, %	38	–	–	–	–	–	–
Масова частка парафінів, мас. %	5,1	–	–	–	–	–	–
Розчинність в органічних розчинниках, %	99,9	–	–	–	–	–	–
Індекс проникнення	-1,0	–	–	–	–	–	–
Густина, кг/м ³	–	–	–	–	987,3	985,7	1048,0
В'язкість, мм ² /с							
при 50 °С	–	–	–	–	128,4	115,4	–
при 80 °С	–	–	–	–	–	–	33,08
Температура замерзання, °С	–	–	–	–	–	–	42
Молекулярна вага, г/моль	–	820	–	–	–	–	–

Як пластифікатор модифікованого бітуму використовувався ряд сполук з відносно високим вмістом нафти на ароматично-нафтової основі (табл. 2.6), зокрема:

- гудрони із західноукраїнської та орховицької нафти, відібраних на західноукраїнських НПЗ;
- дистиляційний екстракт селективного очищення фурфуролом та залишковий екстракт селективного очищення виробництва ВАТ «Укртатнафта»;
- смола після буровугільної термодеструкції;

- трансмісійне масло марки SAE-140.

Груповий хімічний склад бітуму аналізували по типу структури згідно процедури методу Маркуссона [362] (Таблиця 2.7).

Таблиця 2.7 – Груповий аналіз і тип вихідної структури бітуму

Тип будови	Груповий склад, мас. %				Співвідношення	
	Карбени, карбоїди та механічні домішки	Асфальтени (A)	Смоли (R)	Масла (O)	$A / (A+R)$	$A / (O+R)$
I тип – гель	–	> 25	< 24	> 50	> 0,50	> 0,35
II тип – зол	–	< 18	> 35	≤ 47	< 0,34	< 0,22
III тип – зол-гель	–	21 – 23	30 – 34	45 – 49	0,39 – 0,49	0,25 – 0,30

Технічні параметри сировини та продукції визначали згідно зі стандартними процедурами (таблицю 2.6). Величина низькотемпературної адгезії, яка характеризує залежність адгезії бітуму від великого перепаду температур, визначали за розробленою методикою [254].

2.2 Методи отримання гібридних біодеградабельних матеріалів

Усі дослідженні гібридні біодеградабельні матеріали одержано на кафедрі технології пластичних мас і біологічно-активних полімерів.

Гібридні біодеградабельні матеріали у вигляді гідрогелів з желатину та ГК одержували експериментально наступним чином: одержували 10 мас. % розчин желатину в дистильованій воді при температурі 90 – 100 °C, потім розчини желатину змішували з ГК, в яких концентрація останньої становила 0, 5, 10 і 15 мас. %.

Гібридні біодеградабельні матеріали одержували експериментально у вигляді плівок на основі ПВС методом поливу розчинів ПВС з концентрацією 10 мас. %, до яких додавали різну кількість ГК: 5, 10, 15 мас. %.

Гібридні біодеградабельні матеріали одержували експериментально у вигляді плівок на основі ГПМЦ отримували методом поливу розчинів ГПМЦ при

концентрації 2 мас. % шляхом розчинення полімеру у масовому співвідношенні 2:100 ГПМЦ:дистильована вода при нагріванні до 90 – 100 °С. Після цього додавали до отриманих розчинів ГПМЦ 1,5 мас. % каталізатора зшивання – лимонну кислоту. Для аналізу властивостей були отримані розчини ГПМЦ при різних концентраціях ГК (5, 10, 15 мас. %).

Композитні матеріали одержували експериментально методом екструдювання попередньо підготовлених ПЛА та ГР в одношнековому лабораторному екструдері при температурі 170 – 200 °С і швидкості обертання валка 30 – 100 об/хв. Співвідношення L/D екструдера становить 25 для підвищення однорідності розподілу ГР у готових композиціях.

Лабораторна установка, призначена для отримання полімерно модифікованих бітумів (ПМБ), показана на рис. 2.1. ПМБ готували наступним чином. Необхідну кількість бітуму нагрівали до 110 °С. Потім додавали модифікатор і пластифікатор у необхідній кількості та перемішували протягом 1 год при $Re = 1200$.

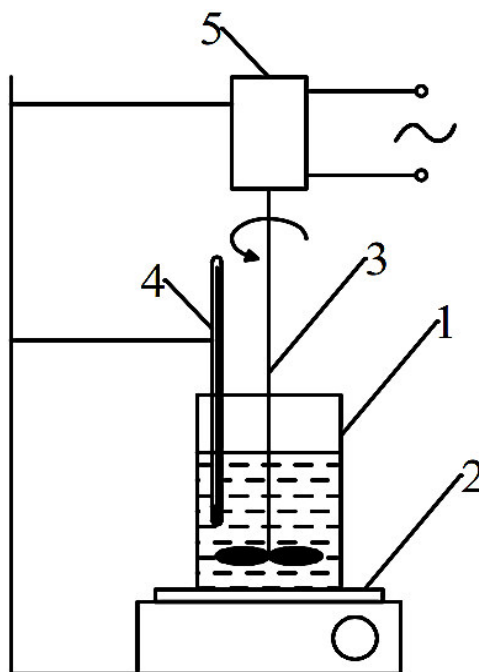


Рисунок 2.1 – Лабораторна установка для отримання ПМБ: 1 – посудина; 2 – електронагрівач; 3 – мішалка; 4 – термометр; 5 – електродвигун.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Методи дослідження будови, структури, якісних і кількісних характеристик похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів

Для проведення технічного та елементного аналізу вугілля використовували стандартні методи досліджень [204, 205]. Згідно стандарту ISO 5073:2021 [206] проводили визначення загального виходу ГК та виходу вільних ГК. Сутність методу полягає в одноразовій екстракції ГК з аналітичної проби вугілля після видалення бітумів 1 мас. % розчином гідроксиду натрію при нагріванні, подальшому осадженні ГК надлишком соляної кислоти і визначенні маси отриманого осаду. Визначення толуольного екстракту вугілля здійснювали в апараті Сокслет. Процес екстракції тривав від 2 до 6 годин.

Для визначення структури та морфології похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів використано мікроскопічні дослідження, які виконувалися за допомогою цифрового мікроскопу Digital Microscope HD color CMOS Sensor (Китай). Морфологія ГР вугілля визначалось за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ) із використанням мікроскопа ТЕМ.

Елементний склад ГК визначали за допомогою аналізатора CHNS (Carlo Erba EA-1108 CHNS-O, Campbell Micro-analytical Laboratory, Нова Зеландія). Вуглець, водень, азот і сірка були отримані безпосередньо за результатами аналізу. Вміст кисню розраховували за різницею після врахування виходу золи бурого вугілля та похідних матеріалів.

Для визначення структури похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів використано метод рентгенівського флуоресцентного мікроаналізу (XRF) із енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDS) за допомогою системи «BrukerXFlash 5010». Для визначення міжплощинних відстаней кристалічної решітки використовують модель дифракції рентгенівських променів по Бреггу, коли умовою

конструктивної дифракції (появи піку на рентгенівській дифрактограмі) є співвідношення [220]

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

де d – міжплощинна відстань;

θ – кут між пучком рентгенівського променя та кристалічною площиною;

λ – довжина хвилі рентгенівського променя;

n – ціле число.

Основні хімічні групи в похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів визначено за смугами поглинання ІЧ-спектрів, які знімали на ІЧ-спектрофотометрі «Nicolet 380» (США).

Ступінь кристалічності гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів визначали методом диференційно скануючу калориметрію (ДСК) проводили на термоаналітичній системі «Mettler TA 3000» фірми «Mettler Toledo» (Німеччина). Швидкість нагріву та охолодження становила 10 К/хв. Важливі теплові характеристики зразків, включаючи T_m , ентальпію плавлення (ΔH_f) і відносний відсоток кристалічності (X_c), виділені з отриманих ДСК-кривих. Значення X_c розраховані за формулою [246]

$$X_c = \Delta H_f \cdot (1 - \omega H) / \Delta H_{f0} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де ωH – це вагова частка ГК у висушеній надмолекулярній системі ПВС – ГК;

ΔH_{f0} – теоретична ентальпія топлення для 10 % кристалічного ПВС, що дорівнює 138,6 Дж/г [254].

Термостійкість та теплові ефекти перетворення гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів визначено за кривими ДТА (диференційно термічного аналізу), які отримано на дериватографі Q-1500 D

фірми «МОН» (Угорщина) в атмосфері повітря. Похибка вимірювання становила 0,1 %.

Морфологія похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів за рівнем питомої поверхні з точністю ± 10 % була виміряна методом БЕТ (BETN: Brownauer, Emmett and Teller) шляхом адсорбції газоподібного азоту при температурі 196 °C згідно ISO 9277. Зразки готували шляхом дегазації впродовж однієї години при кімнатній температурі (25 – 30 °C) і тиску 0,01 мм рт.ст. Зважування зразків проводили з точністю до 0,00001 г.

Для дослідження процесів структуроутворення в гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалах проведено кондуктометричні дослідження полімерних розчинів з використанням комбінованого TDS-метра HM digital COM-100 (США). Питому електропровідність μ^{pe2} (мкС/см) розчинів визначали шляхом занурення приладу до фіксації постійного значення вимірюваного показника μ^{per} .

Характеристики кислотно-основних поверхневих властивостей похідних вугілля та гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів та наповнювачів визначено методом потенціометричного вимірювання водних суспензій кавової гущі, ГР або полімерів за методикою А.П.Нечипоренка [212] проводили при кімнатній температурі (20 – 25 °C) за допомогою портативного рН-метра PH-200 Waterproof Professional Series pH/Temp Meter (США) з точністю вимірювання водневого показника $\pm 0,001$ рН. Відповідно до процедури досліджували закономірність зміни значень рН суспензії часом τ . До потенціометричної комірки зі скляним і хлоридсрібним електродами додали 10 см³ дистильованої кип'яченої води з рівнем рН 6,8 – 7,0. Після стабілізації потенціалу скляного електрода (через 2 – 3 хв при безперервному перемішуванні магнітною мішалкою) додавали партію кавової гущі, ГР або полімерів масою ($\sim 0,2$ г). Вимірювання рівня рН водних суспензій pH_0 проводили кожні 5 секунд впродовж першої хвилини контакту між кавовою гущею, ГР або полімером і водою і через кожну хвилину впродовж наступних

5 хвилин. За положенням екстремумів на побудованому графіку залежності рівня рН суспензії від часу t оцінили миттєву поверхневу реакцію, що вказує на тип активних центрів, що домінують на поверхні. За допомогою графіка визначили також значення рН у рівноважному стані $pH_{\text{сусп}}^p$.

Для визначення структури бітумів визначено їх ступінь зшивання в ході дослідження піддавали екстракційної обробки в апараті Грефе.

Морфологія та розмір часток похідних вугілля визначено методом динамічного розсіювання світла (Zetasaizer NanoZS, Malvern), який використовували для вимірювання розміру наночастинок у ГР, водні дисперсії колоїдних поліелектролітних ГР з концентраціями від $3 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ г/мл для ГР.

2.3.2 Методи дослідження технологічних та реологічних характеристик гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів

Для визначення основних технологічних та реологічних характеристик гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів та бітумів використано метод визначення часу гелеутворення гідрогелів фіксували по втраті липкості згідно [207], умовну в'язкість відповідно до ISO 2431 [208] на віскозиметрі ВЗ-4 (об'єм 50 см^3 , діаметр сопла 4 мм) та показник плинності розтопу (ППР) згідно ISO 1133 за допомогою приладу ПРТ-М при 190°C та навантаженні 2,16 кгс.

Технологічні температурні характеристики гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів оцінено по температурним інтервалам топлення і деструкції, які визначали згідно ISO 3146 на лабораторному латунному диску розміром діаметр 50 мм товщина 19 мм з боковим отвором під термометр діаметром 9 мм (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Латунний диск для визначення температурних інтервалів плавлення і деструкції полімерів

Температурні інтервали топлення і деструкції фіксували візуально [209].

Для визначення густини гібридних композитів використовували гідростатичний метод згідно ISO 1183-1, що застосовується для вимірювання густини зразка полімеру об'ємом не менше 1 см³.

2.3.3 Методи дослідження експлуатаційних характеристик гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів

Для визначення стійкості гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів до різних середовищ використано наступні методи дослідження. Визначення водопоглинання зразків гібридних плівок у холодній воді проводили за ISO 62:2008 [210]. Використовували прискорений метод визначення коефіцієнту дифузії D_m [207]. Зразки гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР (паралелепіпед зі сторонами 10x15x5 мм) зберігали в робочих харчових рідких середовищах: чай, кава, вода, миюча рідина, кипляча вода і кока-кола. Було проведено 20 паралельних експериментів для кожного складу в кожному обраному рідкому середовищі, вимірювання проводилися через рівні інтервали часу (через 1,7, 14, 28, 30, 40 діб у рідкому середовищі). Коефіцієнт дифузії визначено за формулою

$$D_m = \frac{tg^2\alpha \cdot \rho_T}{2 \cdot (C_s - C_1)}, \quad (2.3)$$

де α – кут краплі робочої рідини на поверхні зразку гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів;

ρ_T – густина робочої рідини, $г/см^3$;

C_s – концентрація робочої рідини в момент насичення, $г/см^3$;

C_1 – початкова концентрація робочої рідини, $г/см^3$;

Для встановлення стікості до умов дії посудомийних машин розроблених гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при одержанні посуду з них, проведено випробування у воді з температурою 100 °С за наступною програмою:

- занурення зразків у воду з температурою 100 °С;
- залишення зразків до зменшення температури води до 25 °С;
- сушка на повітрі;
- зважування;
- повтор з початку.

Виходячи з того, що посуд з полімерних матеріалів з додаванням кавової гущі має витримувати 40 циклів миття й подачі кави чи чаю [308], контрольними точками обрано 10, 20, 40, 60, 80, 100 циклів експериментів за програмою. У посудомийній машині гібридні біодеградабельні наповнені композити на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГР3 в них та різному вмісті кавової гущі разом з іншим посудом милися за циклом з температурою 75 °С та сушкою у машині, загальний час циклу – 55 хвилин, тип ПАР -аніонний.

Для визначення комплексу міцностних характеристик гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів використано наступні методи. Міцностні властивості гібридних плівок визначали згідно ISO 527-2 на розривній машині РД-200М. Для кожної гібридної плівки встановлювали відносне подовження при розриві (%) та міцність при розриві(МПа). Дослідження ударної

в'язкості та руйнівної напруги при вигині зразків без надрізу при температурі 20 °C проводили на маятниковому копрі згідно ISO 180 та ISO 178, відповідно.

Для виміру ступенів біодеградації використовували метод, описаний в ISO 846 [213]. Підготували агар-агар, якій не містить харчових речовин, і розливали в чашки Петрі. Зразки гібридних біополімерних матеріалів у вигляді плівок піддаються стерилізації шляхом занурення в 70 % етиловий спирт впродовж 1 хв, після чого висушували в повітрі 72 ч. Потім зразки гібридних біополімерних матеріалів у вигляді плівок розміщували на поверхню чашки Петри, зверху наносили суспензію життєздатних грибкових спор (консорціум видів *A. niger*, *P. funiculosum*, *P. variotii*, *A. terreus*, *A. pullulans*, *P. ochrochloron* в кількості 10⁶ спор в мл для кожного виду) в кількості 100 мкл. Дані види мікроорганізмів є специфічними для росту на біодеградабельних пластиках і живуть в природних біоценозах. Зразки гібридних біополімерних матеріалів у вигляді плівок інкубували в термостаті впродовж 6 місяців при температурі 29 °C і відносній вологості $\geq 90 \%$ і зважували кожен місяць. При визначенні біодеградабельності гібридних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР, як контрольні зразки використовувалися полімерні плівки товщиною 1 мм. Дослідження на біодеградацію проводили у модельній системі: використовували контейнери, що заповнювалися 150 грамами польової землі. Зразки полімерних плівок гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР відомої маси розміром 15*15 мм у марлевих конвертах поміщали у контейнери із землею на глибину 1 см. Контейнери промарковані із зазначенням складу дослідного зразка та його маси. Контейнери інкубували за температури 65 °C з підтримкою вологості на постійному рівні шляхом регулярного зрошення ґрунту з частотою 2-3 рази на тиждень. Експериментально встановлені 7 періодів експозиції зразків терміном 60 діб. Вилучені зразки промивали водопровідною водою, висушувалися при кімнатній температурі протягом доби і зважувалися для визначення залишкової маси.

Втрату маси зразками визначали за формулою

$$\Delta m = \frac{m_B - m}{m_B} \cdot 100, \quad (2.4)$$

де m_B – маса вихідного зразка гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР, г;

m – маса зразка гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР після перебування у контейнері, г.

Для оцінки ефективності виготовлення компонентів мікроелектроніки з гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів виконано вимірювання на предмет коефіцієнта передачі Т та коефіцієнта стоячої хвилі по напрузі КСВН, яке проведено на автоматизованому скалярному аналізаторі спектру Р2-65 у діапазоні частот 26–37,5 ГГц.

Для оцінки ефективності виготовлення мембран з гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів виконано оцінку селективності концентрації іонів металів у водних розчинах на оптико-емісійному спектрометрі PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Німеччина) високої роздільної здатності з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Для оцінки ефективності виготовлення біологічно-активних гідрогелів з гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів виконано визначення волого-ліпідного балансу шкіри з використанням професійного аналізатора вологості та жирності шкіри Belulu Skin Checker (Японія). Вимірювали волого-ліпідний баланс в області навколо очей до та після нанесення трансдермальних біологічно активних гідрогелевих матеріалів впродовж 15 хвилин у п'яти жінок віком 23-35 років. Ступінь набрякання гібридних гідрогелів Q розраховували за формулою

$$Q = 100 \cdot \left(\frac{m_1 - m}{m} \right), \quad (2.5)$$

де m_1 – маса набряклого зразка, г;

m – маса зразка до витримування у водному розчині, г.

Адгезійні властивості бітумних композитів визначалися за двома методиками:

- методика визначення зчеплення в'язучого з поверхнею мінерального матеріалу. Якість зчеплення оцінюють візуально за ступенем збереженості плівки бітумного в'язучого на зернах щебню після його кип'ятіння в дистильованій воді;
- за методикою визначення крайового кута змочування [7,8].

2.4 Методи статистичної обробки експериментальних даних

В даній роботі, для отримання окремих показників властивостей об'єктів дослідження, які об'єктивно відображають результати здійснених при експериментальному вимірюванні, використовуються первинні методи статистичної обробки експериментальних даних [214–216]. В рамках проведення паралельних експериментів, використовували вибірковою середньою величиною, яка розраховується за формулою наступного вигляду [214]

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.6)$$

де x_i – значення показника i -го зразка;

n – число зразків у вибірці.

Для отримання точних результатів вимірювань та їх достовірності, використано 10 паралельних вимірювань для кожного зразка [215].

Визначення аналітичної форми статистичних залежностей здійснювалося регресійним аналізом на основі метода найменших квадратів за допомогою ліцензійної комп'ютерної програми Microsoft Excel. При цьому визначалися наступні випадки:

- 1) Для побудови залежності $y=f(x)$ визначалося результати n експериментів у вигляді вибіркової сукупності $((x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n))$;

- 2) Для залежності $z = f(x, y)$ - вибірка $((x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), \dots, (x_n, y_n, z_n))$;
- 3) Для залежності $v = f(x, y, z)$ - вибірка $((x_1, y_1, z_1, v_1), (x_2, y_2, z_2, v_2), \dots, (x_n, y_n, z_n, v_n))$.

Загальний вид ліній регресії (лінійна, ступенева) характеризувався розположенням експериментальних точок та фізичних особливостей аналізуємих процесів.

Для оцінки адекватності отриманих аналітичних залежностей використовувався коефіцієнт детермінації

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}, \quad (2.7)$$

де y_i – реальні значення y у кожному спостереженні;

$\hat{y}_i$ – значення, передбачені визначеною лінією регресії залежностей;

$\bar{y}$ – середнє за всіма реальними значеннями y_i .

R^2 показує, наскільки умовна дисперсія визначених залежностей відрізняється від дисперсії реальних значень y . Якщо цей коефіцієнт близький до 1, то умовна дисперсія залежностей досить мала і ймовірно, що лінія регресії залежностей непогано описує дані. Якщо R^2 значно менший за 1, наприклад, менше 0,5, то, з великою часткою впевненості залежність не відображає реальні дані.

2.4 Висновки за розділом 2

1. При одержанні гібридних матеріалів з гуміновими речовинами бурого вугілля (включно гумінові кислоти (ГК) та сухий залишок гумінових речовин ГР) використовували такі сировинні матеріали: вугілля різного ступеня метаморфізму, гумінові речовини з бурого вугілля, харчовий желатин марки Р-11 (Україна), ПВС марки «Mowiol 6-98» (Kuraray, Японія), ГПМЦ марки Walocel™

виробництва Dow Corning (США), полімер молочної кислоти – ПЛА екструзійної марки Terramac TP-4000, вторинний поліпропилен, бітум нафтовий дорожній марки БНД 60/90, відходи кавової гущі, рослинні дисперсні наповнювачі, а саме деревне борошно, борошно хвої (подрібнена хвоя, сосни і ялини, а також їх дрібні гілки діаметром 5-6 мм), подрібнене лушпиння гречки та вівса (технологічний відхід переробки круп), листяне борошно (дерев роду клен (лат. *Acer*)).

2. Дослідження будови, якісних і кількісних характеристик гумінових речовин вугілля вугілля здійснено методами технічного (W^a , A^d , S_t^d , V^{daf}), елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S_t^d , O^{daf} , HA^{daf}_f , HA^{daf}_t), хімічного (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , SO_3), спектрального (ІЧ-спектрофотометр «Nicolet 380»), ТЕМ мікроскопічного (мікроскоп Selmi EMV-125), динамічного розсіювання світла (установка Zetasaizer NanoZS, Malvern) аналізів.

3. Дослідження будови та структури гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля здійснювали методами віскозиметрії, кондуктометрії (кондуктометр TDS-метрі НМ digital COM-100), потенціометричного титрування (рН-метра РН-200 Waterproof Professional Series рН/Temp Meter), ДТА-ТГ (дериватограф Q-1500 D), ДСК (термоаналізатор «Mettler TA 3000» фірми «Mettler Toledo») та рентгеноструктурного (дифрактометр «BrukerXFlash 5010») аналізів.

4. Фізико-механічні, експлуатаційні та біодеградабельні властивості гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля визначались згідно діючих ДСТУ та міжнародних стандартів ISO: водопоглинання (згідно ISO 62:2008), комплекс міцностних характеристик (ударна в'язкість (згідно ISO 527-2), межа міцності при згині (згідно ISO 180) та міцність на розтяг (згідно ISO 178)), ступеня набрякання, комплекс технологічних характеристик (густина (згідно ISO 1183-1), показник плинності розтопу (згідно ISO 1133), температура топлення (згідно ISO 3146)), біодеградабельність та антибактеріальність (згідно ISO 846 та ДСТУ EN 14995:2018), сорбційні, електричні властивості (з використанням автоматизованого скалярного

аналізатору спектру Р2-65 у діапазоні частот 26–37,5 ГГц), селективні (PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Німеччина)) та інші.

5. Теоретичні методи дослідження узагальнення, систематизації та класифікації були використанні для класифікації сировинної бази бурого вугілля. Обробка експериментальних даних та визначення математичних залежностей для різних складів гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля виконано із застосуванням методів математичної статистики із залученням програмних пакетів Microsoft Office Excel.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПОХІДНИХ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ТА ОЦІНЦІ ЇХ ПОТЕНЦІАЛУ НЕПАЛИВНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

На основі аналізу сучасного стану розвитку технологій використання похідних вугілля в Розділы 1 було встановлено безумовно високий сировинний потенціал для неенергетичного використання бурого вугілля при одержанні вуглелужних реагентів гумінових кислот та речовин, воску, металургійного коксу, вилучення рідкісних та розсіяних елементів. Фактично буре вугілля, завдяки особливостям структури, природним сорбційним та іонообмінним властивостям, наявності великої кількості біологічно активних гумінових речовин представляють високу цінність як сировина для імплементації принципів Європейської зеленої угоди в рамках переробки в матеріали технологічного, екологічного, сільськогосподарського, побутового та іншого призначення. Тому основною гіпотезею дослідження виступає припущення, що наявність специфічного функціонального складу у гумінових речовин бурого вугілля дозволяє виступати їм гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів. Через це постає актуальною розробка комплексних технологічних основ в напрямі непаливного застосування ресурсів бурого вугілля та його похідних для гібридної модифікації полімерів. Для того в рамках запропонованих в роботі досліджень вирішити наступні задачі:

- дослідити сировинну базу бурого вугілля в аспекті встановлення сучасного стану та перспектив непаливного напрямку його використання в Україні;
- провести дослідження якісних і кількісних характеристик похідних вугілля задля визначення потенціалу їх гібридної функціональності стосовно широкого кола матеріалів;
- дослідити фізико-хімічні особливості гібридної модифікації гумінових речовин вугілля гідрогелів, біоплівки та композитних матеріалів;

- встановити особливості формування властивостей гідрогелів, біоплівки та композитних матеріалів в рамках гібридної модифікації гуміновими речовинами вугілля;

- розробити технологічні основи технологій використання гумінових речовин бурого вугілля для одержання гібридно-модифікованих матеріалів.

В цьому розділі дисертації проведено аналіз родовищ, показників якості та маркування бурого вугілля України в аспекті встановлення перспектив про необхідність пошуку та розробки неенергетичних методів його використання у вигляді похідних – ГК та ГР як гібридних модифікаторів в процесі одержання біодеградабельних матеріалів.

3.1 Формування класифікаційного розподілу сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних

Для формування класифікаційного розподілу сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних проаналізовано мінімальні та максимальні значення показників якості згідно українських та міжнародних стандартів. В вітчизняній практиці достатньо довго мав місце якісний кваліфікаційний розподіл бурого вугілля:

- вугілля бурого кольору та матовим відблиском на зламі, називають щільним бурим;

- вугілля, яке легко кришиться до стану порошку, класифікували як землісте буре; щільне, майже чорне вугілля, яке блищить як смола, називали смолистим бурим; рослинну масу, що легко розшаровується на шари, називали паперовим бурим вугіллям або дізодилом;

- вугілля, яке важко відрізнити від торфу, називали торфовим бурим.

Така класифікація відображала фактично ступінь метаморфізму та не враховувала конкретні кількісні показники. Результатом повноцінного класифікаційного розподілу має стати визначення конкретної долі бурого вугілля сировинної бази України, яке за своїми характеристиками може буде віднесене до

групи непаливного використання. В табл. 3.1 та 3.2 наведено мінімальні, максимальні значення показників якості бурого вугілля.

Таблиця 3.1 – Значення вологи, зольності та мінеральної маси бурого вугілля*

Показник	Мінімальне значення	Максимальне значення
$W_t^r, \%$	26,1	60,7
$W^a, \%$	4,6	35,4
$W_t^{raf}, \%$	23,4	57,7
$W_{max}^{af}, \%$	10,2	38,2
$A^a, \%$	9,1	28,6
$A^d, \%$	10,1	33,3
$A^r, \%$	4,9	20,2
$MM^a, \%$	10,5	32,2
$MM^d, \%$	11,6	35,1

* W_t^r – вологість на робочий стан, %; W^a – вологість на аналітичний стан, %; W_t^{raf} – волога на робочий беззольний стан, %; W_{max}^{af} – максимальна вологоємність, %; A^r – зольність на робочий стан, %; A^a – зольність на аналітичний стан, %; A^d – зольність на сухий стан, %; MM^a – вміст мінеральної маси на аналітичний стан, %; MM^d – вміст мінеральної маси на сухий стан, %

Таблиця 3.2 – Значення сірки, виходу летких речовин, виходу смоли напівкоксування, показника відбиття вітриніту та теплоти згоряння*

Показник	Мінімальне значення	Максимальне значення
$S_t^a, \%$	1,16	4,91
$S_t^d, \%$	1,10	5,41
$V^{daf}, \%$	42,8	68,7
$T_{s,k}^{daf}, \%$	4,7	21,8
$R_{o,max}, \%$	0,45	0,71
$R_{o,r}, \%$	0,42	0,66
$Q_s^{daf}, \text{МДж/кг}$	20,63	30,94
$Q_s^{af}, \text{МДж/кг}$	12,74	27,79
$Q_s^{mmf}, \text{МДж/кг}$	2	32,87
$Q_i^r, \text{МДж/кг}$	1009	6572

* S_t^a – вміст загальної сірки на аналітичний стан, %; S_t^d – вміст загальної сірки на сухий стан, %; V^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %; $T_{s,k}^{daf}$ – вихід смоли напівкоксування, %; $R_{o,max}$ – максимальний показник відбиття вітриніту, %; $R_{o,r}$ – довільний показник відбиття вітриніту, %; Q_i^r – нижча теплота згоряння на робочий стан, МДж/кг; Q_s^{af} – найвища теплота згоряння на вологий беззольний стан, МДж/кг; Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, МДж/кг; Q_s^{mmf} – найвища теплота згоряння на сухий безмінеральний стан, МДж/кг; Q_i^r – нижча теплота згоряння на робочий стан, МДж/кг.

Нижче наведені відомі та розроблені [93, 97 – 99] формули для розрахунку деяких показників якості бурого вугілля для формування класифікаційного розподілу сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних [93]

$$W_t^{raf} = W_t^r \cdot \frac{100}{100 - A^r}, \quad (3.1)$$

$$w_{max}^{af} = \frac{100 - Q_s^{af}}{Q_s^{daf}}, \quad (3.2)$$

$$MM^a = 1.08 \cdot A^a + 0.55 \cdot S_t^a, \quad (3.3)$$

$$MM^d = \frac{100}{100 - W^a}, \quad (3.4)$$

$$R_{o,max} = \frac{1}{1.05 \sqrt{V^{daf}/29.63}}, \quad (3.5)$$

$$R_{o,r} = \frac{R_{o,max}}{1.07}, \quad (3.6)$$

$$Q_s^{af} = 1.459 \cdot Q_s^{daf} - 17.36, \quad (3.7)$$

$$Q_s^{mmf} = \frac{100 - A^d}{100 - MM^d}, \quad (3.8)$$

Згідно ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» буре вугілля має лише одну марку «Б» та характеризується наступними показниками якості (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Класифікаційні характеристики бурого вугілля згідно ДСТУ 3472:2015

Вид вугілля		Буре
Марка вугілля		Буре
Класифікаційні показники	Середній довільний показник відбиття вітриніту, $R_{o,r}$, %	Менше ніж 0,4
	Вихід летких речовин на сухий беззольний стан, V^{daf} , %	Від 50 до 70 вкл.
	Вища теплота згоряння на вологий беззольний стан, Q_s^{af} , МДж/кг	Менше ніж 24
Познака	Марка	Б
	Група	

Аналізуючи наведені у табл. 3.3 дані, можна стверджувати, що згідно ДСТУ 34725:2015 буре вугілля повинно мати значення середнього довільного показника відбиття вітриніту менше ніж 0,4 %, вихід летких речовин на сухий беззольний стан від 50 до 70 %, а також значення вищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан менше ніж 24 МДж/кг.

Перша міжнародна кодова система бурого вугілля була регламентована в стандарті ISO 2950:1974 «Brown coals and lignites — Classification by types on the basis of total moisture content and tar yield». Стандарт поширюється на буре вугілля і лігніти і встановлює їх класифікацію за типами на основі двох параметрів: вміст загальної вологи робочого палива, розрахований на беззольний стан (W_t^{raf}), і вихід смоли напівкоксування на сухий беззольний стан (T_{SK}^{daf}). За першим параметром вугілля розділено на 6 класів, а за другим параметром всередині кожного класу виділено по 5 груп.

Тип бурого вугілля позначається двозначним кодовим числом, в якому перша цифра означає номер класу, а друга цифра – номер групи (табл. 3.4). Міжнародна класифікація вугілля в пластах була розроблена для характеристики вугільних родовищ і не призначалася для використання у внутрішній і міжнародній торгівлі, а також у промисловості.

Таблиця 3.4 – Кодові числа бурого вугілля згідно ISO 2950:1974

Група		Кодові числа					
T_{SK}^{daf}	Номер						
Більше 25	4	14	24	34	44	54	64
Більше 20 до 25 вкл.	3	13	23	33	43	53	63
Більше 15 до 20 вкл.	2	12	22	32	42	52	62
Більше 10 до 15 вкл.	1	11	21	31	41	51	61
10 та менше	0	10	20	30	40	50	60
Номер класу		1	2	3	4	5	6
W_t^{raf} , %		20 та менше	Більше 20 до 30 вкл.	Більше 30 до 40 вкл.	Більше 40 до 50 вкл.	Більше 50 до 60 вкл.	Більше 60 до 70 вкл.

У табл. 3.5 наведені характеристики вугілля низького рангу Міжнародної класифікації вугілля в пластах.

Таблиця 3.5 – Вугілля низького рангу за Міжнародною класифікацією вугілля в пластах

Найменування	$R_{o,r}$, %	Q_s^{af} , МДж/кг
Орто-лігніт	<0,6	<15
Мета-лігніт	<0,6	15–<20
Суббітумінозне вугілля	<0,6	20–24

Відповідно до загальної концепції вугіллям низького рангу вважаються вугілля з $Q_{s,v}^{af} < 24$ МДж/кг та $R_{o,r} \geq 0,6$ %. Вугілля з $R_{o,r} \geq 0,6$ % повинно класифікуватися за показником Q_s^{af} (МДж/кг), причому максимальна вологоємність може бути замінена на загальну вологу робочого палива або вологу в пласті, оскільки результати визначення максимальної вологоємності вугілля низького рангу погано відтворюються.

На основі Міжнародної класифікації вугілля в пластах розроблений і затверджений стандарт ISO 11760:2005 «Classification of coals», який представляє собою дещо спрощений варіант класифікації вугілля в пластах. У табл. 3.6 наведено розподіл вугілля низького рангу згідно ISO 11760:2005.

Таблиця 3.6 – Вугілля низького рангу згідно ISO 11760:2005

Найменування	$R_{o,r}$, %	W_{max}^{af} , %
Лігніт С	<0,4	$35 < W_{max}^{af} < 75$
Лігніт В	<0,4	≤ 35
Суббітумінозне вугілля А	$0,4 \leq R_{o,r} < 0,5$	Не регламентується

Відповідно до ASTM D388–12 «Standard Classification of Coals by Rank» вугілля низького рангу поділяється на суббітумінозне і лігніти. Класи і групи вугілля встановлюють на основі наступних параметрів: вихід нелеткого вуглецю на сухий безмінеральний стан (C_f^o , %), вища теплота згоряння на вологий

безмінеральний стан ($Q_{s,V}^{mmf}$, МДж/кг) і вихід летких речовин на сухий безмінеральний стан (V^o , %).

У таблиці 3.7 наведено розподіл вугілля низького рангу згідно ASTM D388-12. Враховуючи наявність достатньої кількості класифікацій бурого вугілля у світі є доцільним маркувати його наявні поклади згідно цих класифікацій. Це по-перше, дасть можливість оцінити спроможність української та міжнародних класифікацій адекватно маркувати вітчизняне буре вугілля, а по-друге, дозволить визначитись зі шляхами його раціональної переробки.

Таблиця 3.7 – Вугілля низького рангу згідно ASTM D388–12

Клас	Група	Класифікаційний параметр							Співливість
		$C_f^o, \%$		$V^o, \%$		$Q_{s,v}^{mmf}, \text{МДж/кг}$			
		$\geq$	$<$	$\geq$	$<$	$\geq$	$<$		
Суббітомінозне вугілля	subA	Не нормується				24,418	26,743	Відсутня	
	subB					22,09	24,418		
	subC					19,30	22,09		
Лігніт	ligA	Не нормується				14,65	19,30	Відсутня	
	ligB					-	14,65		

Важливо провести маркування наявних покладів бурого вугілля згідно з вітчизняними та світовими класифікаціями, які наведені вище. Дані про запаси і показники бурого вугілля України взяті з даних Державного науково-виробничого підприємства «Державний інформаційний геологічний фонд України» та видобувних підприємств України: АТ "Шахтоуправління" Покровське ", ПАТ «ДТЕК Павлоградвугілля». Запаси бурого вугілля України для одержання його похідних оцінені з використанням української та міжнародних класифікацій бурого вугілля.

В табл. 3.8 наведено розроблений класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України для одержання його похідних (тис. т) згідно класифікації ISO 2950:1974.

Таблиця 3.8 – Класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України (у чисельнику) для одержання його похідних (тис. т) згідно ISO 2950:1974¹

Номер групи	Номер класу						Всього за групою
	1	2	3	4	5	6	
4	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$
3	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{14004,1}{5235,8}$	$\frac{4668,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{18672,1}{5235,8}$
2	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{167531,0}{5265,7}$	$\frac{120591,2}{2423,6}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{288122,2}{7689,3}$
1	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{12966,8}{0,0}$	$\frac{8558,1}{0,0}$	$\frac{841804,4}{123292,6}$	$\frac{1081171,5}{162934,2}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{1944500,8}{286226,8}$
0	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{336099,3}{0,0}$	$\frac{259,3}{0,0}$	$\frac{1037,3}{0,0}$	$\frac{4668,0}{29,1}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{342063,9}{29,1}$
Всього за класом		$\frac{349066,1}{0,0}$	$\frac{8817,4}{0,0}$	$\frac{1024376,8}{133794,1}$	$\frac{1211098,7}{165386,9}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{2593359}{299181}$

В табл. 3.9 наведено розроблений класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України для одержання його похідних (тис. т) згідно Міжнародної класифікації вугілля в пластах [220].

Таблиця 3.9 – Класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України для одержання його похідних (тис. т) згідно Міжнародної класифікації вугілля в пластах

Найменування	Балансові запаси, тис т	
	<i>A+B+C1</i>	<i>C2</i>
Орто-лігніт	3890,0	59,8
Мета-лігніт	256483,2	15946,3
Суббітумінозне вугілля	1760631,4	170293,8
Всього	2021004,6	186299,9
Нерозподілене вугілля	572354,4	112881,1

¹ У чисельнику – кількість (тис. т) бурого вугілля категорії *A+B+C1*, у знаменнику – кількість (тис. т) бурого вугілля категорії *C2*.

Розроблений класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України для одержання його похідних (тис. т) згідно Міжнародної класифікації вугілля в пластах свідчить, що більшість відноситься до суббітумінозного та нерозподіленого вугілля [223].

В табл. 3.10 наведено розроблений класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля низького рангу України для одержання його похідних (тис. т) згідно ISO 11760:2005 [221].

Таблиця 3.10 – Класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля низького рангу України для одержання його похідних (тис. т) згідно ISO 11760:2005

Найменування	Балансові запаси, тис. т	
	<i>A+B+C1</i>	<i>C2</i>
Лігніт С	0,0	0,0
Лігніт В	0,0	0,0
Суббітумінозне вугілля А	2242218,2	292958,0
Нерозподілене вугілля	351140,8	6223,0

Розроблений класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України для одержання його похідних (тис. т) згідно ASTM D388–12 наведено в табл. 3.11.

Таблиця 3.11 – Класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля низького рангу України для одержання його похідних (тис. т) згідно ASTM D388–12

Клас	Група	Балансові запаси, тис. т	
		<i>A+B+C1</i>	<i>C2</i>
Суббітумінозне вугілля	subA	133039,3	6941,0
	subB	21784,2	0,0
	subC	4668,1	59,8
Лігніт	ligA	0,0	0,0
Всього		159491,6	7000,8
Нерозподілене вугілля		2433867,4	292180,2

Аналізуючи наведені дані, можна зробити висновок що згідно ДСТУ 3472:2015 в Україні не існує покладів бурого вугілля. Ця обставина спровокована

недосконалістю цього стандарту, а саме тому, що класифікація розроблялася для маркування кам'яного вугілля та антрациту, а буре вугілля маркувалося по остаточному принципу.

Крім того, в Україні вкрай обмежено даних, щодо значення середнього довільного показника відбиття вітриніту бурого вугілля, тому його значення ($< 0,4 \%$) використано лише для визначення границі для кам'яного вугілля, значення середнього довільного показника вітриніту якого було вдосталь.

В протилежність українському стандарту ДСТУ 3472:2015 міжнародна кодова система бурого вугілля ISO 2950:1974 дозволяє повністю розподілити наявні поклади українського бурого вугілля. Встановлено, що найбільша кількість бурого вугілля розташовано у 4, 5 класах 1 групи, тобто характеризується такими показниками якості: $W_t^{raf}=40-60 \%$; $T_{s,K}^{daf}=10-15 \%$.

Дані, наведені в табл. 3.9 – 3.11 свідчать, що Міжнародна класифікація вугілля в пластах, ISO 11760:2005 і ASTM D388–12 не спроможні повністю розділити наявні поклади бурого вугілля в Україні. Згідно цих класифікацій в Україні переважно існує суббітумінозне вугілля, а поклади лігніту дуже обмежені.

На рис. 3.8 наведені дані, щодо видобутку бурого вугілля в Україні в період з 2011 по 2020 роки.

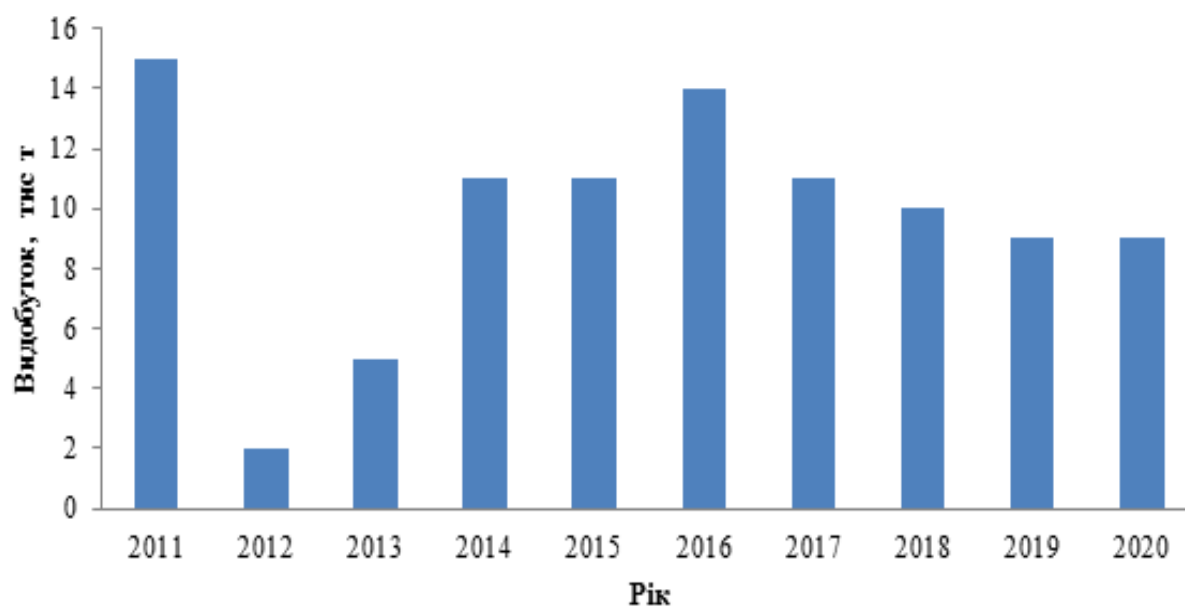


Рисунок 3.8 – Видобуток бурого вугілля в Україні з 2011 по 2020 рік

За період 2011-2020 рр. видобуток бурого вугілля скоротився більш ніж на 20 % і наразі існує тільки три діючих розрізів Морозівського родовища Дніпровського буровугільного басейну.

На сьогодні напрями переробки бурого вугілля в Україні включають три основні напрями:

- технології, призначення яких – підвищення якості вугільної продукції для задоволення потреб теплових електростанцій, побутових споживачів, а також цементної та металургійної промисловості шляхом підвищення якісних характеристик продуктів переробки (збагачення та брикетування, пиловугільне та водовугільне паливо). Суть даних технологій у тому, що в переробці вугілля немає змін на молекулярному рівні. Макромолекула вугілля не піддається деструкції, і перетворення відбувається завдяки зміні деяких фізичних властивостей вугілля. Згідно даних видобувних підприємств України ці технології використовують для 75 % видобутого бурого вугілля;

- технології, що забезпечують отримання продукції з новими споживчими характеристиками, що дозволяють виробляти продукти переробки з зовсім іншим ціновим діапазоном шляхом термічного впливу (коксування, напівкоксування, газифікація та отримання похідних синтез-газу – метанолу, аміаку, моторного

палива та ін., а також гідрогенізація). Даний вид технологій полягає у досяжності різних ступенів деструкції органічної речовини при її перетворенні. Шляхом, зазвичай, фізичного на органічну масу вугілля відбувається руйнація молекул. На початку з лабільних зв'язків, а після і по лінії вуглець-вуглець. Напівкоксування і коксування поєднує незворотні процеси розкладання речовини, що нагрівається з виділенням низькомолекулярних продуктів і конденсації з утворенням твердих високовуглецевих речовин. При газифікації, на відміну процесів коксування, відбувається повне руйнування органічної речовини. Продукти газифікації CO та H_2 можуть бути спрямовані на синтез різних органічних сполук. Згідно даних видобувних підприємств України ці технології використовують для 20 % видобутого бурого вугілля [223];

- технології не паливного призначення, спрямовані на виробництво гірського воску, гуманних препаратів, адсорбентів, одержання цінних похідних у вигляді полімерів, гуминових речовин та ін. Дані технології засновані на можливості виділити з вугільної речовини різні його складові в залежності від їх розчинності в різних розчинниках і таким способом одержати речовини, що мають не паливне застосування. Для сучасної України це стосується здебільшого отримання гірського воску. Згідно даних видобувних підприємств України ці технології використовують для 2 % видобутого бурого вугілля.

Враховуючи той факт, що видобуток бурого вугілля в Україні з 2011 по 2020 роки коливався від 2 до 15 тис т на рік, а прогнозний потенціал видобутку вугілля підприємствами буровугільного комплексу на період до 2047 р. складає поряд 24 000 тон на рік [223, 224], пошук та розробка неенергетичних методів його використання є дуже перспективним науковим та практичним завданням – рис. 3.2.

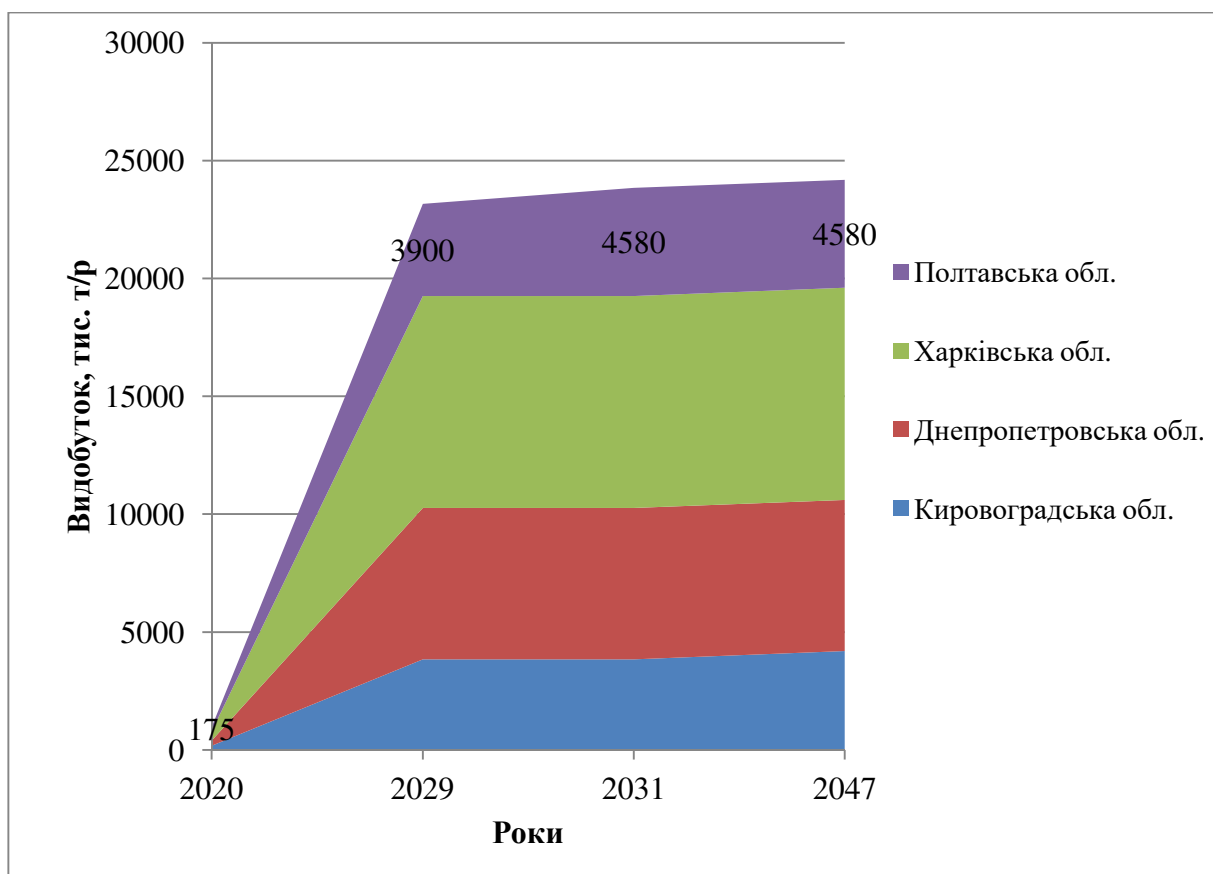


Рисунок 3.2 – Потенціал видобутку вугілля підприємствами буровугільного комплексу на період до 2047р.

Таким чином, важливо відзначити, що проведений аналіз родовищ, показників якості, сучасних напрямів переробки та потенціалу видобутку бурого вугілля України показує, що тільки 2 % сучасного бурого вугілля переробляються в рамках технологій непаливного використання та переробки з метою одержання корисних речовин та матеріалів. В той же час, саме неенергетичне та непаливне використання копалин бурого вугілля відноситься до найбільш перспективних напрямів розвитку в рамках реалізації Стратегія низьковуглецевого розвитку України до 2050 року, оскільки дозволяє отримувати товарну продукцію, що користується підвищеним попитом, вартість якої значно перевищує вартість вихідної сировини. Також цей напрям повністю відповідає Європейській зеленій угоді, прийнятій у 2019 року Європейською Комісією в рамках мети ЄС щодо досягнення кліматичної нейтральності до 2050 року, до якої Україна приєдналася в 2021 році. Все це дає змогу зробити висновок про необхідність пошуку та розробки неенергетичних методів використання бурого вугілля, що є дуже

перспективним науковим та практичним завданням в рамках розробки промислових технологій раціонального непаливного використання ресурсів бурого вугілля для одержання новітніх та модифікації існуючих матеріалів.

3.2 Оцінка потенціалу непаливного застосування похідних бурого вугілля та їх здатності до гібридної модифікації

Виходячи з того, що в розділі 3.1 показано, що найбільш актуальні технології непаливного використання бурого вугілля стосується напрямів, спрямованих на одержання воску, гуманних препаратів, адсорбентів, одержання цінних похідних у вигляді смол, ГР та ін., проведено оцінка саме найбільш перспективних з цих напрямів. Досліджено напрямки використання бурого вугілля з одержання та використання його рідких та твердих похідних для модифікації бітумних та полімерних матеріалів для покращення комплексу їх властивостей – рис. 3.3

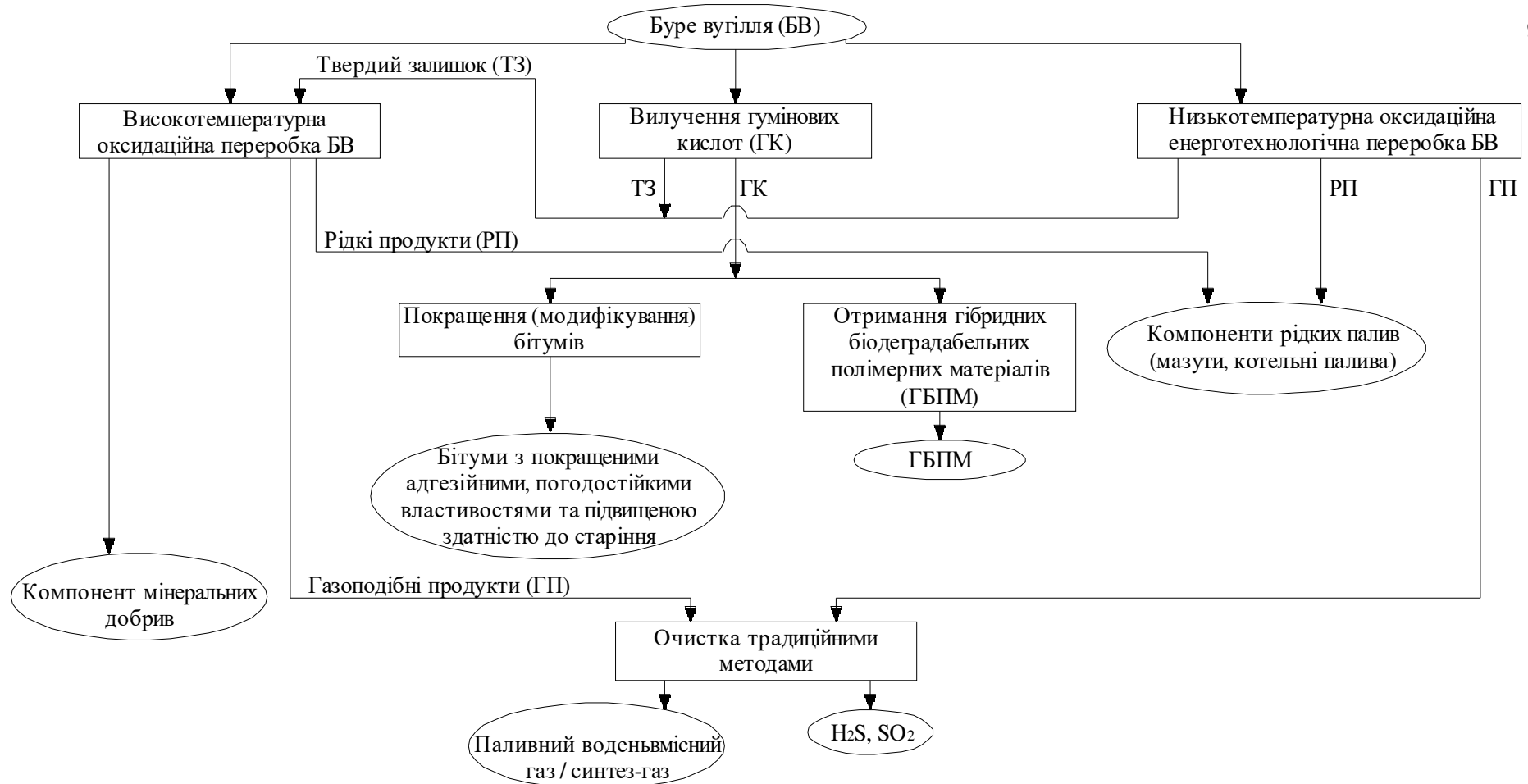


Рисунок 3.3 – Основні напрями переробки і раціонального використання низькоякісних ресурсів бурого вугілля України та взаємозв’язку між ними

Виходячи з вищевикладеного та враховуючи низьку відносну в'язкість гудрону при розкладанні, проведені експериментальні дослідження щодо використання цього гудрону як пластифікатора бітумів на нафтовій основі.

Для досліджень використовували бітуми, модифіковані кумаронінденовою смолою (KIC). Встановлено, що додавання KIC до бітуму дозволяє значно підвищити температуру розм'якшення бітумів і суттєво покращити адгезійні властивості. Навпаки, додавання KIC помітно погіршує пластичні властивості бітуму (пенетрацію і пластичність).

Модифіковані бітуми можуть містити добавки, такі як агенти проти старіння та вогнезахисні складові, для контролю твердості можуть додаватися нафтові смоли, каніфолі, смоли терпену, кумаронові смоли, фенолітові смоли, ароматичні вуглеводневі смоли, аліфатичні вуглеводневі смоли і гідрогенізовані продукти цих смол. Тому для покращення цих властивостей полімермодифікованих бітумів (ПМБ) запропоновано використовувати гудрон, що утворюється внаслідок розкладання органічних речовин бурого вугілля.

Варто відзначити, що смола бурого вугілля після термодеструкції за ціною помітно доступніші найпоширеніших промислових полімерних добавок (наприклад, типу каучуків та полімерів).

Для отримання ПМБ використовували товарний бітум БНД 60/90 для дорожнього будівництва виробництва. KIC використовувався як модифікатор отримують із хімічного продукту коксування вугільної шихти, характеристика якого залежить від складу та якості вугілля [354].

Для оцінки впливу показників смоли бурого вугілля після термодеструкції (зокрема температури розм'якшення) на властивості дорожнього бітуму досліджено серію зразків ПМБ з температурою розм'якшення 52 °C. Результати представлені в таблиці 3.12. Отримані результати дозволяють стверджувати, що зростання ступеня полімеризації (температури розм'якшення) смол підвищує адгезію ПМБ, у тому числі при низьких температурах.

Таблиця 3.12 – Залежність властивостей ПМБ від температури розм'якшення КІС

Індекс	Значення						
Умови отримання ПМБ							
Вміст бітуму, мас. %	100,0	88,0	91,9	92,7	93,3	93,6	95,0
Вміст КІС, мас. %	0,0	12,0	8,1	7,3	6,7	6,4	5,0
Температура розм'якшення КІС (кульково-кільцевий метод), °С	–	97	120	128	135	140	186
Молекулярна маса КІС, г/моль	–	680	760	765	810	830	–
Характеристика ПМБ							
Температура розм'якшення ПМБ (кульково-кільцевий метод), ° С	47	52	52	52	52	52	52
Пластичність при 25 °С, м×10 ⁻²	75	45	46	38	36	33	21
Пенетрація при 25 °С, м×10 ⁻⁴	62	53	51	37	38	37	25
Адгезія до скла, %	46	77	85	100	100	100	100
Низькотемпературний	38	70	74	97	98	100	100

Для приготування ПМБ з хорошими адгезійними властивостями необхідно використовувати КІС з температурою розм'якшення не нижче 128 – 140 °С. З іншого боку, складно (з технологічної точки зору) отримати КІС з такою температурою розм'якшення з бурого вугілля.

Крім того, з підвищенням температури розм'якшення ПМБ погіршуються пластичні властивості (знижується пенетрація і пластичність). Тому для подальших досліджень використовували КІС з температурою розм'якшення 135 °С. Результати досліджень наведено в таблиці 3.13 щодо того, як пластифікатори впливають на властивості отриманих ПМБ. Кількість нафтового пластифікатора (табл. 3.15), (зразки 3 – 7) вибирали однаковою (8 мас. %). Для порівняння пластифікатора, отриманого з бурого вугілля (зразок 2) з найкращим пластифікатором нафтового походження (зразок 3), склад зразка 2 був обраний таким, щоб його температура розм'якшення відповідала температурі розм'якшення зразка 3 (52 °С). Таблиця 3.13 показує, що ПМБ без додавання

пластифікатора (зразок 1) був отриманий з використанням КІС, але не відповідає вимогам за індексом пенетрації.

Таблиця 3.13 – Вплив природи пластифікатора на властивості ПМБ

№ зразка	Пластифікатор	Склад купажу, мас. %			Основні характеристики отриманих ПМБ		
		Бітум	КІС	Пластифікатор	Температура розм'якшення °С	Пенетрація при 25 °С, $\text{м} \times 10^{-4}$	Адгезія до скла, %
1	–	93,0	7,0	0	52	38	100
2	Смола бурого вугілля термодеструкції	84,0	7,0	9,0	52	62	100
3	Гудрон з західноукраїнських олій	85,0	7,0	8,0	52	60	93
4	Залишковий екстракт вибіркової обробки олій	85,0	7,0	8,0	49	55	84
5	Гудрон з Орховицької олій (Україна)	85,0	7,0	8,0	52	40	78
6	Трансмісійне масло SAE 140	85,0	7,0	8,0	46	65	51
7	Дистиляційний екстракт селективного очищення	85,0	7,0	8,0	47	61	48

Додавання пластифікатора в ПМБ в більшості випадків зменшує точки розм'якшення, погіршує адгезію та збільшує проникнення. Визначено, що смоли термодеструкції бурого вугілля та гудрону із західноукраїнської нафти найбільш ефективно підвищують пенетрацію і найменше сприяють зниженню температур розм'якшення та пластичності. Властивості зразків 2 і 3 фактично відповідають запропонованим вимогам. Характеристики зразків ПМБ 2 та 3 наведені в таблиці 3.14. Вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2007 відповідають зразкам з використаним ПМБ з КІС, так і ПМБ на основі комерційної добавки. Зразок 2 ПМБ може бути використаний для виробництва шламового ущільнення. Обидва бітуми мають позитивні властивості старіння – мінімальну зміну температури розм'якшення та залишкового проникнення. Зразок 3 ПМБ демонструє трохи кращі показники пластичності (пластичність і еластичність при 25 °С). З іншого боку, зразок 2 ПМБ має дещо кращі експлуатаційні властивості при низьких температурах (пластичність при 0 °С, температура крихкості). Слід зазначити, що адгезія, в

тому числі при низьких температурах, вища для зразка 2 ПМБ . Це означає, що КІС є ефективним модифікатором нафтового бітуму.

Таблиця 3.14 – Характеристики ПМБ

Індекс	Стандарт на бітум БМП 60/90–52 згідно ДСТУ БВ.2.7.-135:2007	Фактичні значення	
		Зразок 2	Зразок 3
Однорідність	Однорідний	Однорідний	Однорідний
Пенетрація при 25 °С, м·10 ⁻⁴	61-90	62	63
Температура розм'якшення (кульково-кільцевий метод), °С	≥ 52	52	52
Пластичність, м·10 ⁻²			
при 25 °С	≥ 25	26	36
при 0 °С	≥ 5,0	6	5
Еластичність при 25 °С, %	≥ 50	52	54
Температура крижкості, °С	≤ -15	-16	-15
Температура спалаху, визначена у відкритому горщику, °С	≥ 230	236	236
Зміна властивостей після нагрівання:			
Зміна температури розм'якшення, °С	≤ 6	5	5
Залишкове проникнення, %	≥ 60	61	62
Адгезія до скла, %	≥ 75	100	93
Низькотемпературна адгезія, %	-	82	74
Поведінка під час зберігання:			
Різниця температур розм'якшення, °С	≤ 8	8	8
Різниця проникнень при 25 °С, м·10 ⁻⁴	≤ 30	22	25

Груповий склад в'язучих зразків 2 та 3 ПМБ наведено в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15 – Груповий аналіз в'язучих зразків 2 та 3 ПМБ

Компонент	Вихідний бітум (не модифікований)	Зразок 2 ПМБ	Зразок 3 ПМБ
Карбени, карбоїди та механічні домішки	0,6	0,4	0,5
Асфальтен	25,3	22,0	23,4
Смоли	24,2	35,8	33,1
Олії	49,9	41,8	43,0
Структура	Гель	Зол-гель	Зол-гель
A / (O+R)	0,34	0,30	0,28
A / (A+R)	0,51	0,41	0,37

Результати ДТА аналізу для зразків 2 та 3 ПМБ представлені на рис. 3.4 і 3.5, відповідно. Найменша втрата маси спостерігається для зразка 3 ПМБ (рис. 3.4), тому цей тип в'язучого можна використовувати при високих температурах. Використання зразку 2 ПМБ при високих температурах (вище 100 – 150 °С) небажано, оскільки при цьому спостерігається значна втрата маси (0,13 %). ДТА свідчить про те, що найглибший ендотермічний ефект спостерігається для зразку 2 ПМБ в межах 20 – 100 °С (рис. 3.5), що вказує на його вищу термічну стабільність порівняно зі зразком 3 ПМБ та вихідним бітумом. Отже, модифікацію бітуму КІС рекомендується застосовувати при низьких температурах, наприклад для емульсійної технології, а використання його в асфальті на бітумній основі буде дуже ефективне за рахунок вищої термостійкості.

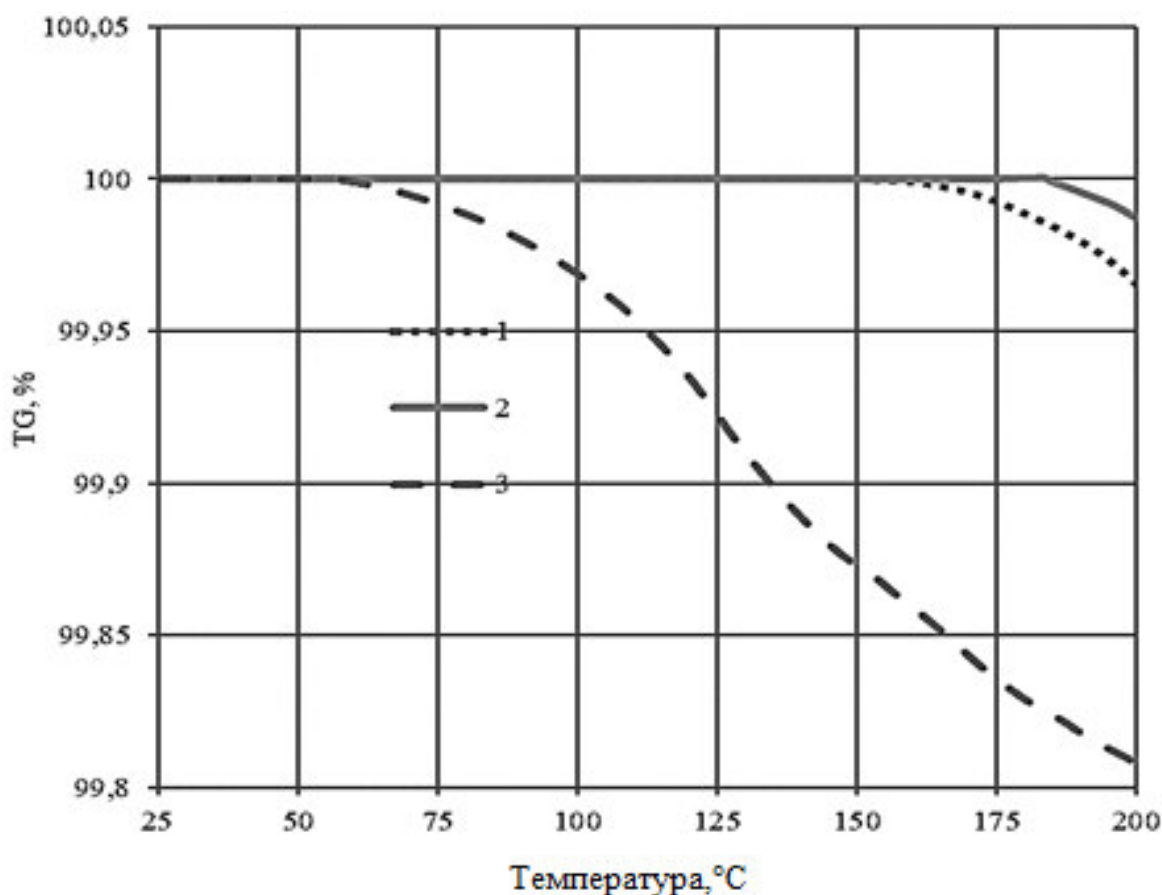


Рисунок 3.4 – Втрати маси від температури: 1 – вихідний бітум;
2 – зразок 3 ПМБ ; 3 – зразок 2 ПМБ

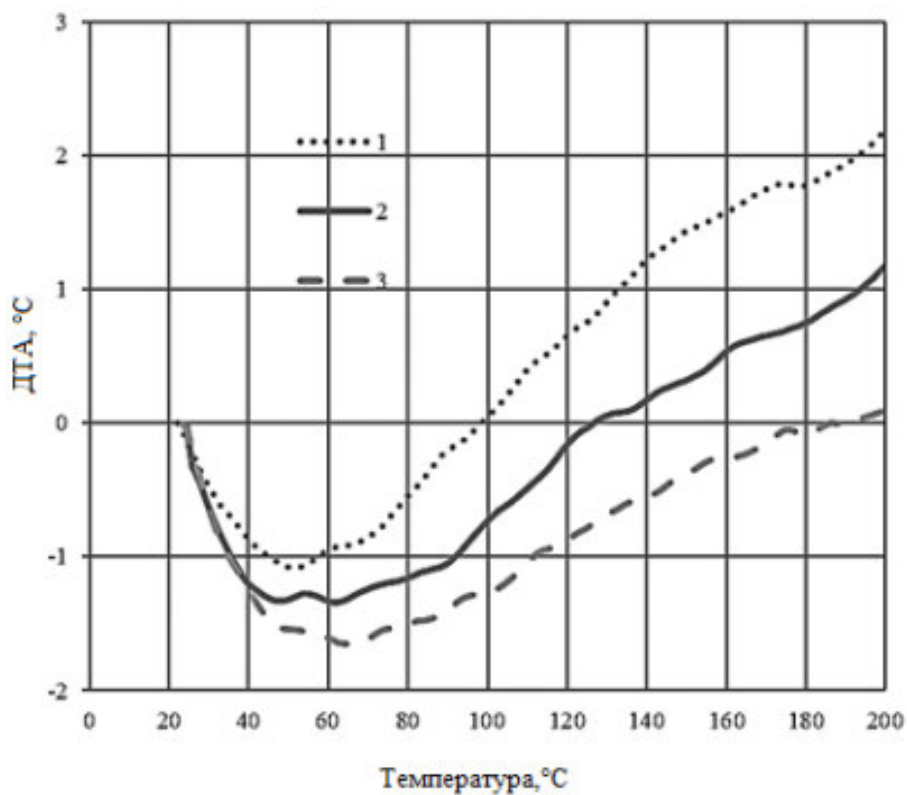


Рисунок 3.5 – ДТА в потоці повітря (1 – вихідний бітум; 2 – ПМБ II; 3 – ПМБ I)

Наведемо аналіз адгезійних властивостей ПМБ за методикою визначення зчеплення в'язучого з поверхнею мінерального матеріалу (рис. 3.6 – 3.9).



Рисунок 3.6 – Зразки №1, 2, 3 без додавання смоли бурого вугілля після термодеструкції

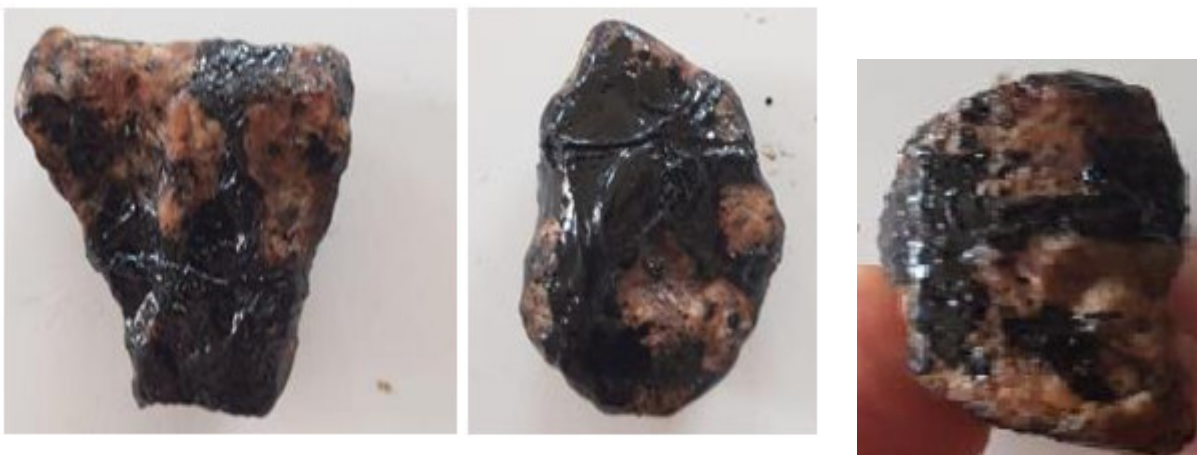


Рисунок 3.7 – Зразки №1, 2, 3 з додаванням 5 мас. % смоли бурого вугілля після термодеструкції



Рисунок 3.8 – Зразки №1, 2, 3 з додаванням 7 мас. % смоли бурого вугілля після термодеструкції

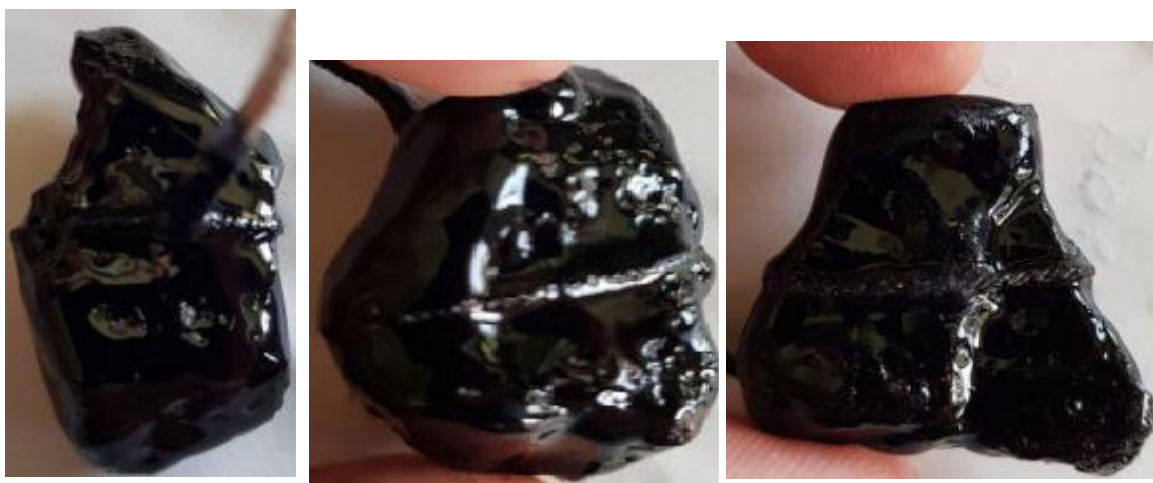


Рисунок 3.9 – Зразки №1, 2, 3 з додаванням 12 мас. % смоли бурого вугілля після термодеструкції

Результати дослідів приведені нижче у вигляді графіку (рис. 3.10) [354].

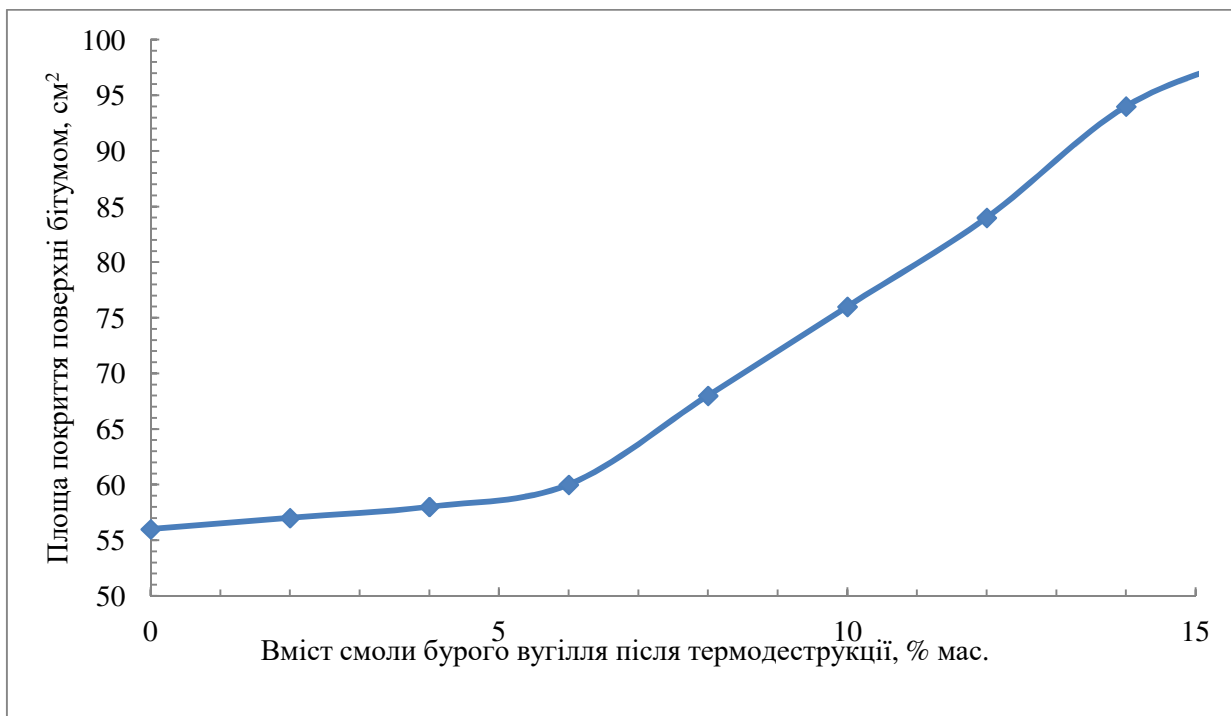


Рисунок 3.10 – Відношення вмісту смоли бурого вугілля після термодеструкції у бітумі до площі покриття поверхні бітумом

З графіку видно, що в діапазоні концентрацій смоли бурого вугілля після термодеструкції у бітумі від 1 до 6 мас. % площа покриття поверхні бітумом підвищується не суттєво з 55 до 60 см², однак при подальшому вмісту смоли бурого вугілля після термодеструкції у бітумі збільшенні з 6 до 14 мас. % відбувається різке зростання ефективності адгезії з 60 до 94 см². Загалом, результати лабораторних досліджень довели перспективність використання смоли бурого вугілля після термодеструкції для модифікації дорожніх бітумів для підвищення їх адгезійних властивостей.

Проведено експеримент по визначенню крайового кута змочування бітума зі смолою бурого вугілля після термодеструкції та з відомими адгезійними добавками на чорному граніті, червоному граніті та склі у кількості 0,75 мас. % до маси наважки бітуму (рис.3.11 – 3.13).

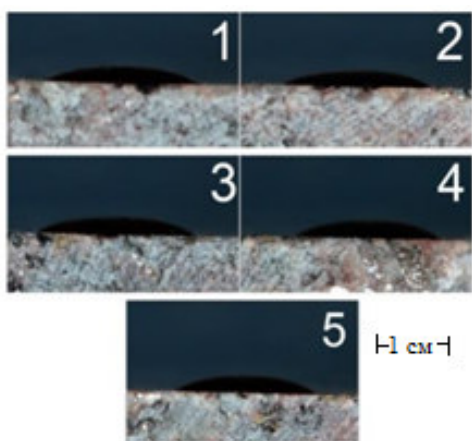


Рисунок 3.11 –Краплі досліджуваних зразків на червоному шліфованому граніті №1

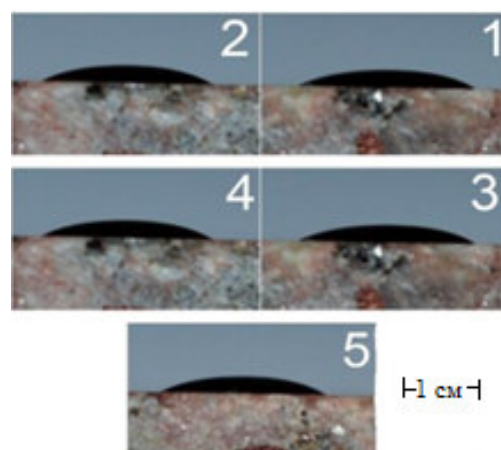


Рисунок 3.12 – Краплі досліджуваних зразків на червоному шліфованому граніті №2

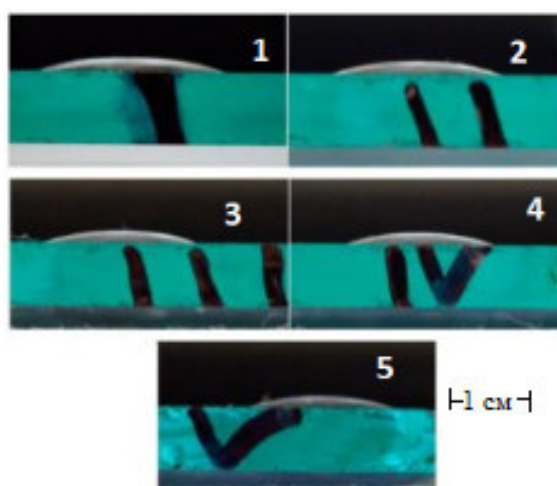


Рисунок 3.13 – Краплі досліджуваних зразків на склі

Досліджували зразок № 1 – бітум марки БНД 60/90 з додаванням фосфатидного концентрату, № 2 – бітум марки БНД 60/90 з додаванням смоли бурого вугілля після термодеструкції, № 3 – бітум марки БНД 60/90 90 з додаванням окисненого фосфатидного концентрату з оксидом кальцію, № 4 – бітум марки БНД 60/90 90 з додаванням окисненого фосфатидного концентрату з діетилентриаміном, № 5 – бітум марки БНД 60/90 90 з додаванням окисненого фосфатидного концентрату з хлорним вапном. Результати визначень крайового кута змочування бітуму з адгезійними добавками на червоному граніті, та склі наведені у таблиці (табл. 3.16).

Таблиця 3.16 – Результати визначень крайового кута змочування

Зразок	№1	№2	№3	№4	№5
Скло	15°	17°	18°	17°	19°
Червоний граніт №1	25°	25°	26°	29°	26°
Червоний граніт №2	26°	24°	24°	25°	25°

Надалі бітумні модифікати смолами бурого вугілля після термодеструкції досліджено у концентраціях 3 %, 4 %, 5 %, 6 % від загальної маси бітуму та виміряно крайовий кут змочування отриманих зразків на червоному граніті та склі: 1 – концентрація смоли бурого вугілля після термодеструкції 6 %, 2 – концентрація смоли бурого вугілля після термодеструкції 5 %, 3 – концентрація смоли бурого вугілля після термодеструкції 4 %, 4 – концентрація смоли бурого вугілля після термодеструкції 3 %, 5 – чистий бітум марки БНД 60/90 (рис. 3.14 – 3.15).

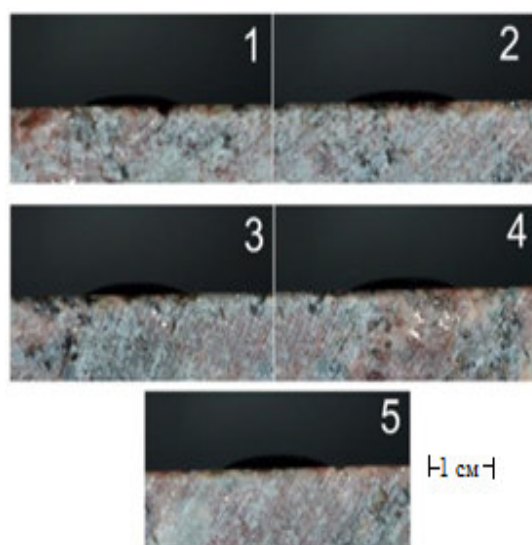


Рисунок 3.14 – Краплі досліджуваних зразків на червоному шліфованому граніті

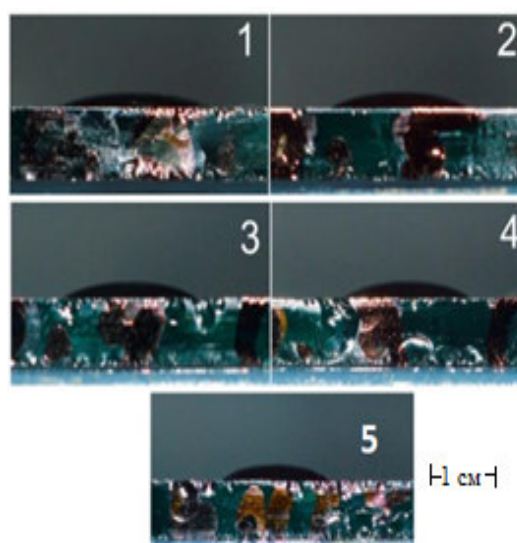


Рисунок 3.15– Краплі досліджуваних зразків на склі

Результати визначень крайового кута змочування бітуму зі смолою бурого вугілля після термодеструкції у різних концентраціях на червоному граніті та склі наведені у таблиці 3.17).

Таблиця 3.17 – Результати визначень крайового кута змочування

Концентрація смоли бурого вугілля після термодеструкції, мас. %	3 %	4 %	5 %	6 %	Бітум вихідний
Червоний граніт	19°	20°	20°	19°	24°
Скло	24°	21°	20°	15°	28°

Досліджено величину адгезії бітуму зі смолою бурого вугілля після термодеструкції у різних концентраціях (табл. 3.18).

Таблиця 3.18 – Величина адгезії бітумів зі смолою бурого вугілля після термодеструкції у різних концентраціях

Концентрація смоли бурого вугілля після термодеструкції, мас. %	3 %	4 %	5 %	6 %	Бітум вихідний
Адгезія, %	65	92	93	98	30

Такж виміряні кути змочування добавок з вже відомою величиною адгезії на червоному граніті та склі (Рис. 3.16 – 3.17).

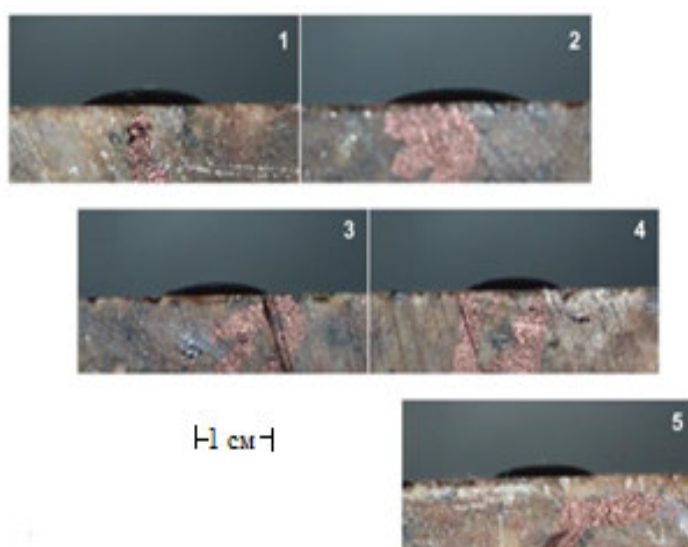


Рисунок 3.16 – Краплі досліджуваних зразків на червоному шліфованому граніті

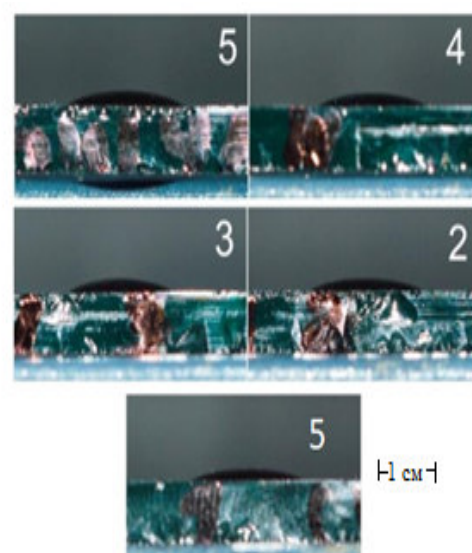


Рисунок 3.17 – Краплі досліджуваних зразків на склі

Як відомі добавки використані катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР) на основі поліамідоамінів і імідазолінів жирних кислот. Цей різновид ПАР широко використовується в асфальто-бетонному виробництві, забезпечуючи високу ступінь зчеплення бітумів з різними мінеральними матеріалами. Експериментально досліджено зразки наступного складу: 1 – бітум з добавкою ДАД-К преміум, 2 – бітум з добавкою ДАД-К, 3 – бітум з добавкою ДАД-КТ, 4 – бітум з добавкою ДАД-С, 5– чистий бітум. Результати визначень крайового кута змочування бітуму з адгезійними добавками на червоному граніті та склі наведені у таблиці (табл. 3.19).

Таблиця 3.19 – Результати визначень крайового кута змочування

Зразок	ДАД-К преміум	ДАД-К	ДАД-КТ	ДАД-С	Бітум вихідний
Червоний граніт	23	20	21°	23°	22°
Скло	15°	18°	22°	19°	21°

Відома величина адгезії бітуму та даних добавок наведена у таблиці 3.20.

Таблиця 3.20 – Величина адгезії

Зразок	ДАД-К преміум	ДАД-К	ДАД-КТ	ДАД-С	Бітум вихідний
Адгезія, %	92	82	92	78	30

Результати випробувань досліджуваних зразків бітумів, модифікованих відходами гумовим порошком та гумовою крихтою на предмет температури топлення та термостійкості впродовж 2 годин представлені в таблиці 3.21. З результатів аналізу даних таблиці 3.23 видно, що при підвищенні вмісту відходів гумової крихти у досліджених композиціях підвищується температура топлення та термостійкість впродовж 2 годин. Найбільш високі значення термо-фізичних характеристик досліджених ПМБ спостерігаються для зразків №4 та №7.

Таблиця 3.21 – Результати зміни теплофізичних властивостей ПМБ при додаванні смоли бурого вугілля після термодеструкції

Композиція, мас. %	Температура топлення, °С	Термостійкість впродовж 2 годин, °С
1. Нафтовий бітум	50	50
2. Відходи гумової крихти – 20 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	55	60
3. Відходи гумової крихти – 30 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	65	80
4. Відходи гумової крихти – 40 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	75	100
5. Відходи гумового порошку – 20 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	58	65
6. Відходи гумового порошку – 30 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	69	85
7. Відходи гумового порошку – 40 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	78	105

На комплекс технологічних, міцнісних та експлуатаційних властивостей розробленої ПМБ впливає технологічний процес її виробництва та її склад. Тому проведені дослідження щодо визначення раціонального складу ПМБ при додаванні смоли бурого вугілля після термодеструкції. Раціональний склад експериментально визначено за величиною ударної в'язкості (a , кгс/см^2) і ступення зшивання (X , %). Результати досліджень наведені в табл. 3.22.

Таблиця 3.22 – Властивості ПМБ з додаванням смоли бурого вугілля після термодеструкції

Композиція, мас. %	a , кДж/м^2	X , %
1. Нафтовий бітум	4	0,22 – 0,25
2. Відходи гумової крихти – 20 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	6,5	0,17 – 0,19
3. Відходи гумової крихти – 30 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	8,5	0,16 – 0,18
4. Відходи гумової крихти – 40 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	10	0,12 – 0,14
5. Відходи гумового порошку – 20 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	7,5	0,14 – 0,17
6. Відходи гумового порошку – 30 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	10,5	0,12 – 0,15
7. Відходи гумового порошку – 40 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	12	0,10 – 0,12

З таблиці 3.22 видно, що ПМБ № 4 та № 7 мають високі фізико-механічні властивості. Аналіз результатів експериментів показав, що досліджувані показники якості зразків композицій, до складу яких входять відходи гумового порошку мають підвищений комплекс, як термо-фізичних, так і фізико-механічних характеристик. Це пов'язано, очевидно, з тим, що в результаті термодеструкції гумового порошку процес набухання відбувається швидше, порівняно з гумовою крихтою розміром 2,5 – 4,5 мм. Однак процес деструкції та диспергування в обох випадках відбувається, природно, не повністю, а в обсязі набряклих гумових частинок знаходяться смоли та поліароматичні компоненти, що впливають на значення як термо-фізичних, так і фізико-механічних характеристик.

Таким чином, встановлено, що для ПМБ з 40 % мас гумового порошку та 5 мас. % смоли бурого вугілля після термодеструкції характерен підвищеним комплексом термо-фізичних і фізико-механічних характеристик.

Експериментально визначено вплив модифікації смоли бурого вугілля після термодеструкції на властивості гідроізоляційної ПМБ при сумісній модифікації з додаванням севилену по величині ударної в'язкості та усадки. Результати досліджень подано в табл. 3.23.

Таблиця 3.23 – Властивості ПМБ з додаванням севилену та смоли бурого вугілля після термодеструкції

Номер композиції	Склад композиції, мас. %	a , кДж/м ²	X , %
1	Нафтовий бітум – 62 Севілен – 2 Наповнювач – тальк – 36	4,1 – 4,4	0,2 – 0,24
2	Нафтовий бітум – 54 Севілен – 3 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 43	5,4 – 5,8	0,15 – 0,18
3	Нафтовий бітум – 48 Севілен – 4 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 48	6,5 – 6,9	0,11 – 0,13

З таблиці 3.23 видно, що у ПМБ № 2 і № 3 високі показники властивостей. Тому ці композиції можна рекомендувати як гідроізоляційний ПМБ.

Температура, вологість та вплив УФ-випромінювання є основними атмосферними факторами, що впливають на покриття ПМБ при тривалій експлуатації в атмосферних умовах. Для виявлення впливу атмосферних факторів на сукупність характеристик міцності ПМБ, модифікованих смолою бурого вугілля після термодеструкції проведено серію експериментальних досліджень з відтворення атмосферних факторів в лабораторних умовах. Покриття з ПМБ з додаванням смоли бурого вугілля після термодеструкції піддавались циклічному впливу температур від -15 до +40 °С. Час повного циклу складав 4 години, 2 години при температурі мінус 15 °С і 2 години при 40 °С. Кількість циклів, яку витримувало покриття з ПМБ оцінювали візуально.

В таблиці 3.24 наведені результати дослідження стійкості покриття з ПМБ до зміни температури.

Таблиця 3.24 – Стійкість ПМБ до зміни температур

Номер композиції	Зміна температури від мінус 15 до +40 °С, цикл	
	Вимоги	Дані експерименту
1	15	10
2	15	15
3	15	20

Вплив УФ- випромінювання визначено шляхом опромінення зразків ртутною лампою ПРК-2 з максимумом випромінювання лампи 435 нм, яка найбільш повно імітує сонячний спектр, впродовж 9 днів по 8 годин (для того, щоб відтворити УФ-опромінення впродовж 42 діб) при експериментальному визначенні впливу тимчасового УФ-опромінювання на міцність при розтягуванні. Одержано результати на композиціях №2 і №3 тому, що вони показали найвищий рівень зміни показників після впливу на зразки з ПМБ зміни температур. Результати експериментальних досліджень наведено на рис. 3.28.

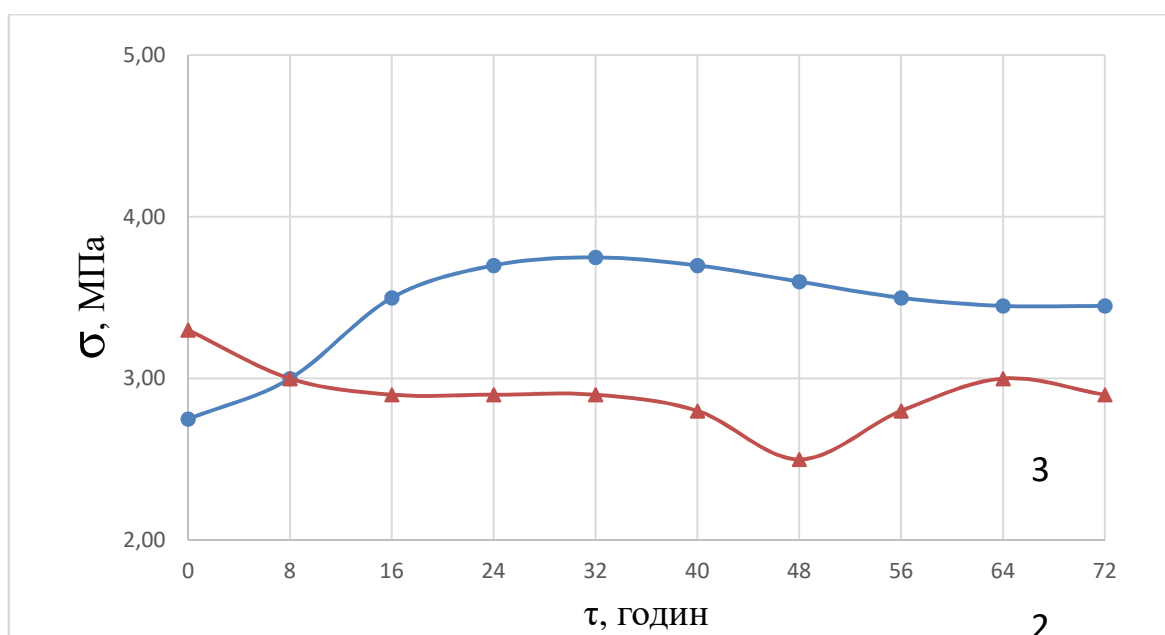


Рисунок 3.28 – Вплив УФ-опромінювання на міцність ПМБ при розтягуванні: 1 – композиція ПМБ №2; 2 – композиція ПМБ №3

У композиції ПМБ №2 після 16 годин опромінювання міцність впала на 10 %, а у композиції ПМБ №3 міцність збільшилася на 12 %, після 48 годин опромінювання.

Таким чином, УФ-опромінювання протилежно впливає на міцність композицій, що пов'язано з фізико-хімічними процесами, що протікають при фотодеструкції композицій, інтенсивність якої знижується при збільшенні вмісту севілену в ПМБ. Останнє пов'язано зі збільшенням вмісту більш високомолекулярного компоненту у вигляді севілену у ПМБ.

Також експериментально досліджено зміну ударної в'язкості ПМБ після впливу атмосферних факторів. Результати цих досліджень наведено в таблиці 3.25.

Таблиця 3.25 – Зміна ударної в'язкості до і після впливу атмосферних факторів

Номер композиції	Вплив УФ-випромінювання		Волога, 98 %	
	До впливу	Після впливу	До впливу	Після впливу
2	5,6	5,1	5,7	5,6
3	6,8	6,6	6,9	6,9

З таблиці 3.25 видно, що після впливу атмосферних факторів високі показники ударної в'язкості виявились лише у композиції ПМБ № 3. До впливу факторів значення показників складало 6,8 МПа, а після УФ-опромінювання – знизилось до 6,6 МПа, а після впливу вологи значення показника не змінилося.

Результати теплофізичних досліджень отриманих композицій ПМБ наведені в табл. 3.26.

Таблиця 3.26 – Теплофізичні властивості бітумно-полімерних композицій

№ композиції	Температура розм'якшення, °С	Теплостійкість впродовж 2 годин, °С
1	94	90
2	104	100
3	124	118

З таблиці 3.26 видно, що температура розм'якшення композиції ПМБ №1 складає 94 °С, композиції ПМБ № 2 – 104 °С, композиції ПМБ № 3 – 124 °С. Теплостійкість впродовж двох годин композиції ПМБ №1 склала 90 °С, композиції ПМБ №2 – 100 °С та композиції ПМБ №3 – 118 °С. Таким чином, за теплофізичними властивостями найкращою є композиція №3.

Узагальнюючи експериментальні результати дослідження напряму непаливного використання похідних бурого вугілля у вигляді рідких продуктів – смол бурого вугілля після термодеструкції для модифікації бітумних матеріалів варто відмітити помірність одержаних результатів в порівнянні з існуючими напрямками одержання ПМБ [256 – 259].

При модифікації бітумів первинними та вторинними полімерами вдається значно вище покращити їх адгезійні та експлуатаційні характеристик в порівнянні зі смолами бурого вугілля після термодеструкції.

Застосування смол бурого вугілля після термодеструкції набагато менш ефективно з приводу покращення еластичності, термостійкості та зниження крихкості бітумних композицій в порівнянні з застосуванням термопластичних та термоеластомерних модифікаторів при одержанні ПМБ [260, 261]. Тому подальші дослідження непаливного напряму застосування бурого вугілля присвячено

визначенню потенціальної гібридної функціональності гумінових речовин бурого вугілля відносно широкого кола матеріалів.

Виходячи з того, що здатність до гібридної модифікації гумінових речовин бурого вугілля пов'язана з наявністю в них певних функціональних груп та з їх специфічною морфологією, проведено експериментальні дослідження саме цих характеристик бурого вугілля.

Експериментально визначено різні форми сірки, такі як: загальна сірка (S_t^d); органічна сірка (S_o^d); піритна сірка (S_p^d); сульфатна сірка ($S_{so_4}^d$) з досліджених зразках бурого вугілля. Результати наведені в таблицях 3.27 – 3.29.

Таблиця 3.27 – Характеристика фракцій бурого вугілля зразка 1

Фракція, мм	W^{af} , мас. %	A^d , мас. %	V^{daf} , мас. %	Вміст сірки, %мас.			
				Загальна, S_t^d	Піритна, S_p^d	Органічна, S_o^d	Сульфатна, $S_{so_4}^d$
За 0,1	16,64	48,89	29,02	2,34	0,88	1,36	0,10
0,1 – 0,25	16,96	49,42	30,78	2,28	1,10	1,06	0,11
0,25 – 0,315	17,03	49,16	31,34	2,31	0,97	1,20	0,13
0,315 – 0,5	17,02	49,25	31,83	2,25	0,80	1,23	0,22
0,5 – 0,75	16,49	49,16	31,77	2,25	0,71	1,36	0,17
0,75 – 1,00	16,51	49,44	31,90	2,36	0,81	1,37	0,17
1,00 – 1,60	16,44	49,25	31,34	2,38	0,92	1,27	0,19
1,60 – 2,00	16,43	48,62	30,60	2,53	0,64	1,64	0,25

Таблиця 3.28 – Характеристика фракцій бурого вугілля зразка 2

Фракція, мм	W^{af} , %мас.	A^d , %мас.	V^{daf} , %мас.	Вміст сірки, %мас.			
				Загальна, S_t^d	Піритна, S_p^d	Органічна, S_o^d	Сульфатна, $S_{so_4}^d$
За 0,1	8,64	8,79	43,02	1,34	0,88	0,36	0,01
0,1 – 0,25	8,96	8,32	43,78	1,28	0,10	0,06	0,01
0,25 – 0,315	9,03	8,46	44,34	1,31	0,97	0,20	0,03
0,315 – 0,5	9,02	8,15	44,83	1,25	0,80	0,23	0,02
0,5 – 0,75	8,49	8,36	46,77	1,25	0,71	0,36	0,07
0,75 – 1,00	8,51	8,34	46,90	1,36	0,81	0,37	0,07
1,00 – 1,60	8,44	8,35	47,34	1,38	0,92	0,27	0,09
1,60 – 2,00	8,43	7,22	46,60	1,53	0,64	0,64	0,05

Таблиця 3.29 – Характеристика фракцій бурого вугілля зразка 3

Фракція, мм	W^{af} , %мас.	A^d , %мас.	V^{daf} , %мас.	Вміст сірки, %мас.			
				Загальна, S_t^d	Пирітна, S_p^d	Органічна, S_o^d	Сульфатна, $S_{so_4}^d$
За 0,1	30,64	36,89	43,02	4,34	1,88	2,36	0,10
0,1 – 0,25	31,96	36,42	43,78	4,28	2,10	2,06	0,11
0,25 – 0,315	32,03	36,16	43,34	4,31	1,97	2,20	0,13
0,315 – 0,5	32,02	36,25	43,83	4,25	1,80	2,23	0,22
0,5 – 0,75	31,49	35,16	44,77	4,25	1,71	2,36	0,17
0,75 – 1,00	31,51	36,44	44,90	4,36	1,81	2,37	0,17
1,00 – 1,60	31,44	35,25	45,34	4,38	1,92	2,27	0,19
1,60 – 2,00	31,43	36,62	44,60	4,53	1,64	2,64	0,25

В таблиці 3.30 – 3.31 наведена характеристика масової частки та вихіду вільних ГК та хімічний склад золи досліджених зразків бурого вугілля.

Таблиця 3.30 – Загальна масова частка та вихід вільних ГК

Зразок	$(HA)^{daf}_b$, %	$(HA)^{daf}_f$, %
1	87,60	79,44
2	49,66	44,27
3	82,94	75,30

Таблиця 3.31 – Хімічний склад золи бурого вугілля

Зразок	Хімічний склад, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	70,08	9,83	3,24	0,88	5,43	0,77	0,90	5,90
2	68,22	9,34	2,84	0,92	6,45	0,82	0,94	5,23
3	68,20	8,77	3,34	0,76	5,88	0,65	0,88	5,35

Необхідно зазначити, що зразки бурого вугілля дещо різняться, а саме:

- для зразка 3 характерен найбільший вміст аналітичної вологи на рівні 30,6 %, найменший для зразка 2 – 8,1 %;
- за зольністю найбільший рівень спостерігався для зразка 1 – 48,7 %, найменший для зразка 2 – 8,3 %;
- вміст загальної сірки коливався від 1,87 до 4,00 % в ряду зразків бурого вугілля 3>1>2;

- максимальний вихід летких речовин був характерний для бурого вугілля зразків 2 та 3 – 43,7 %.

Показники елементного аналізу та виходу ГК коливаються в залежності від виходу летких речовин:

- найбільший вміст вуглецю був у бурого вугілля зразка 1 – 80,83 %;
- вміст кисню для бурого вугілля зразків 2 та 3 був досить близький – 24,11 та 29,12 %, відповідно.

Елементний аналіз для всіх зразків ГК підсумовано в таблиці 3.32.

Таблиця 3.32 – Елементний склад (% *daf*), атомні співвідношення та вміст мінеральних речовин.

Зразок	C	H	N	O ^a	S	C/N	H/C	O/C	S/C	% MM ^b
ГК1	63,13	3,9	1,46	27,31	4,2	52,60	0,74	0,32	0,024	4,68
ГК2	58,20	3,70	3,80	31,17	3,13	17,90	0,76	0,40	0,020	2,36
ГК3	63,81	3,70	1,23	30,50	0,76	61,10	0,69	0,35	0,004	3,22

Отримані дані щодо елементного складу та атомних співвідношень можна порівняти з зареєстрованими значеннями для різних груп вугільних ГК [19]. Атомні співвідношення використовувалися для дослідження структурних змін ГК, оскільки це важливий показник ступеня ароматичної конденсації та зрілості ГК або їх похідних [20]. Встановлено, що співвідношення Н/С для ГК1 становить 0,74 трохи вище, ніж 0,69 для ГК2, що свідчить про те, що ГК2 має більше ароматичних частин у своїй хімічній структурі. Співвідношення О/С також є показником вмісту вуглеводів і карбонових кислот у ГК1 і ГК2 порівняно з ГК3; високе співвідношення О/С ГК2 свідчить про те, що гумінові похідні з цього бурого вугілля містили більшу частку О-алкілкарбоксильних функціональних груп, ніж ГК3. Співвідношення О/С для ГК1 і ГК3 має незначну різницю 0,32 і 0,35 відповідно, тоді як ГК2 має вищі значення О/С порівняно з ГК1 через збільшення кисневмісних функціональних груп. Порівнюючи співвідношення О/С похідних ГК, спостерігається прогресуюча тенденція до збільшення

апліфатичності від ГК1 до ГК2, що вказує на те, що ступінь ароматичності був нижчим у нітропохідних. Вміст N і співвідношення N/C для ГК2 є вищими, ніж ГК1. N як у ГК2, так і в ГК1 утворився в результаті біодеградації білка та інших азотистих прекурсорів у родовищах бурого вугілля.

Варто відмітити, що буре вугілля для усіх ГК дало червонуватий окрас, що вказує на присутність оксидів/гідроксидів заліза разом із глинистим матеріалом. У бурому вугіллі та його похідних виявлено деяку кількість сірки. Також можна ідентифікувати присутність неорганічних сульфідів або сульфатів та сірковмісних органічних сполук, такі як тіофен. Вміст сірки не сильно змінювався під час етапів окислення та екстракції, що вказує на те, що сірка була присутня у фракції, з якої отримані ГК1 та ГК2. Складна природа ГК обумовлює важкість використання їх елементного складу для створення структурних висновків, тому атомні співвідношення H/C і C/N використані вище для встановлення природи цих екстрактів і ступеня конденсації. Крім того, значення вологості, зола, мінеральна речовина (MM) і атомне співвідношення (H/C і O/C) вказують на природу бурого вугілля, що використовується для видобутку, з точки зору рейтингу вуглефікації. Зміна хімічного складу під час процесу екстракції показала зменшення співвідношення C/N за рахунок введення групи $-NO_2$ у регенеровані зразки ГК, що, у свою чергу, збільшило вміст азоту в них. Вміст азоту та відношення C/N можна порівняти з тими, що повідомляються в ГК ґрунту.

Проведено дослідження методом ІЧ-аналізу для визначення найбільш характерних функціональних груп ГК, отриманих із бурого вугілля – рис. 3.29. Серед найбільш характерних спектральних смуг ГК бурого вугілля слід відзначити:

- фенольні $-OH$ гідроксильні групи при $3380-3400\text{ см}^{-1}$;
- аліфатичні смуги $C-H$ при $2920-2940\text{ см}^{-1}$,
- симетричні ν_{COO} – карбоксильні та ν_{CO} (фенольні),
- ν_{OH} (аліфатичний) при 1100 см^{-1} ;
- NH_2 деформаційні при $1590-1650\text{ см}^{-1}$.

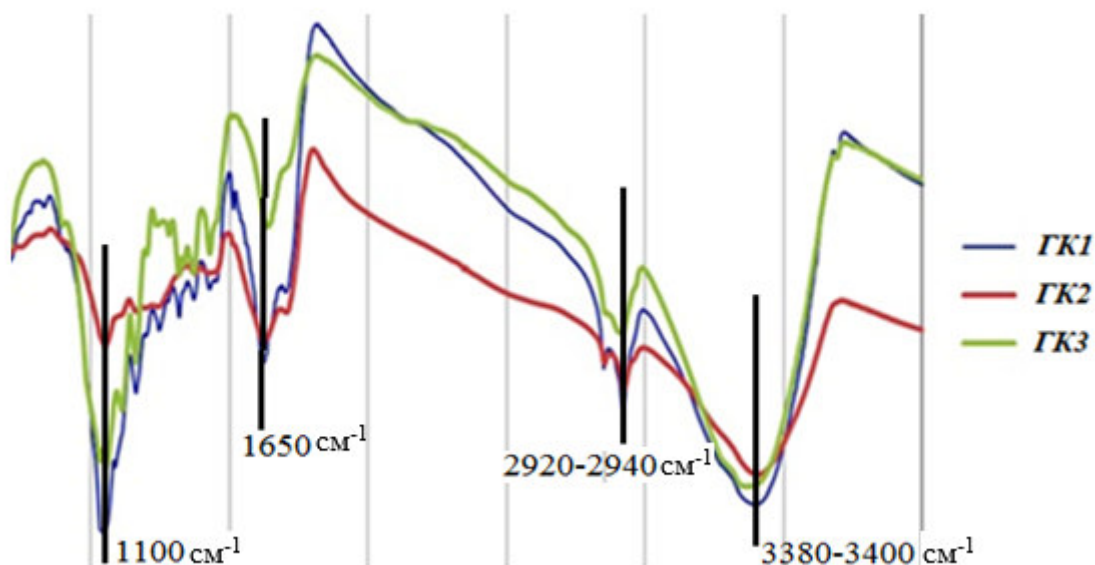


Рисунок 3.29 – ІЧ-спектри ГК з різних типів бурого вугілля

У табл. 3.31 представлені основні спектральні смуги трьох різних досліджених ГК бурого вугілля. Наявність реакційно-здатних функціональних груп є індикатором реакційної здатності гумінових речовин бурого вугілля в напрямі їх гібридної модифікації відносно різноманітних біодеградабельних матеріалів: біополімерів, похідних целюлози, біопластиків та композитів на їх основі. Групи, які здатні реагувати з амінними (основними) і карбоновими (кислотними) групами різноманітних біодеградабельних матеріалів є найбільш важливими.

Результати розрахунків визначення реакційно-здатних груп у ГК бурого вугілля за результатами ІЧ-спектроскопії наведені в таблиці 3.33.

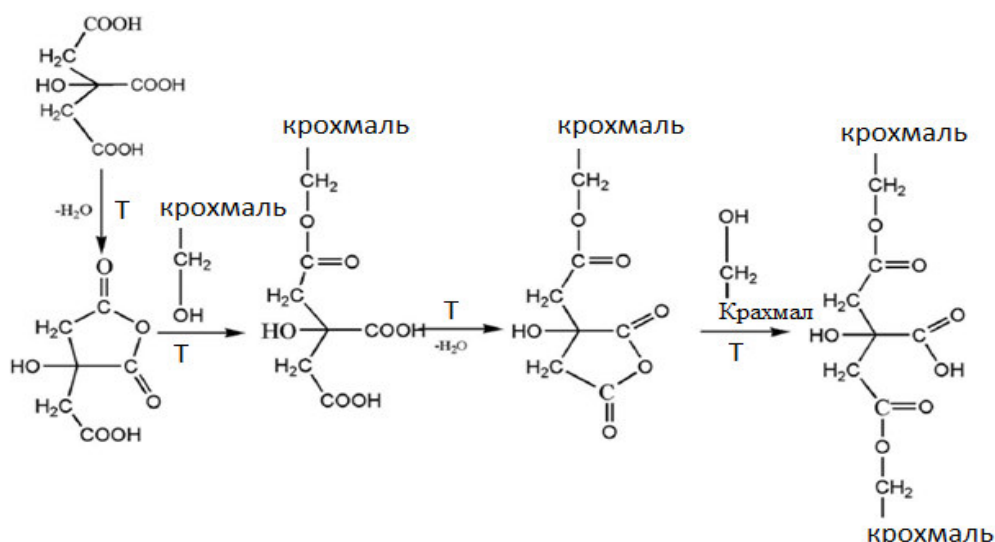
Таблиця 3.33 – Кількісне визначення реакційно-здатних груп у ГК бурого вугілля за результатами ІЧ-спектроскопії

Тип ГК	Карбоксильна група, %	Гідроксильна група, %	Фенольна група, %	Карбонільна група, %
--------	-----------------------	-----------------------	-------------------	----------------------

ГК1	$3,2 \pm 0,2$	$0,059 \pm 0,005$	$4,00 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,07$
ГК2	$2,5 \pm 0,3$	$0,133 \pm 0,007$	$2,86 \pm 0,08$	$2,0 \pm 0,10$
ГК3	$3,2 \pm 0,2$	$0,040 \pm 0,005$	$3,4 \pm 0,10$	$0,8 \pm 0,20$

Серед кисневмісних реакційно-здатних груп, які, як очікується, будуть знайдені в ГК бурого вугілля (карбоксильна, гідроксифенольна, гідроксильна, карбонільна, хінонова, естерна, ацетальна, лактона і етерна) саме карбоксильна та гідроксифенольна заслуговують на увагу не лише через суттєвий рівень присутності, але також завдяки їх значної реактивності відносно з широким колом з реакційно-здатних груп різноманітних біодеградабельних матеріалів. Карбоксильні групи зв'язуються з відповідними іонними точками різноманітних груп біодеградабельних матеріалів:

- зшивання по метилен гідроксильним групам (біодеградабельні полімери на основі целюлози, крохмалу, желатину та ін.) з утворенням естерних зв'язків :



- координаційно зв'язування з аміногрупами різноманітних біодеградабельних матеріалів (желатин, полікапролактон та ін.), як у випадку зв'язків -CONH- (пептидних груп):



Карбоксильні групи COO^- ГК бурого вугілля дуже цінні саме з приводу гібридного потенціалу ГК, оскільки вони є групами, які надають основні хімічні властивості ГК бурого вугілля і тому, що вони можуть утворювати електростатичні зв'язки, хоча важко визначити точки, в яких утворюються зв'язки між карбоксильними групами ГК бурого вугілля і різноманітними біодеградабельними матеріалами. Через структурну складність ГК бурого вугілля здається доцільним вважати, що зв'язки утворюються двополярним притяганням між ними не лише через полярність карбоксильної групи, але й через молекулярний обмін ГК бурого вугілля. Результатом цих зв'язків є, з одного боку, безліч точок зв'язування, що забезпечує стабільність різноманітних біодеградабельних матеріалів, отриманих в результаті взаємодії з ГК бурого вугілля. Експериментально визначено, що в аніонній формі карбоксильна група має більш резонансні структури, ніж у неіонізованій формі. Тому вона, як правило, буде в іонній формі, бо саме вона більше реагує з різноманітними біодеградабельними матеріалами.

Якщо структура, що містить карбоксильну групу, має подвійні зв'язки, кількість резонансних структур в іонній формі буде більшою, а отже, полярність і реакційна здатність також будуть більшими.

Коли зберігається кон'югація між подвійними зв'язками, яка в ГК бурого вугілля зберігається в ароматичній структурі, і якщо бічні ланцюги та реакційно-здатні бічні кон'юговані групи зі структурою, ці групи будуть високо реакційно-здатними.

Гідроксифенольні $-\text{OH}$ групи матимуть основні групи різноманітних біодеградабельних матеріалів як першу можливість для гібридної реакції через електростатичні зв'язки. Гідроксифенольні групи, які не є іонізованими (завдяки pH), також матимуть можливість скоординовано зв'язуватися з неіонізованими пептидними групами $-\text{CONH}-$ різноманітних біодеградабельних матеріалів та через водневі зв'язки фенольних груп з активними групами.

Хінонні групи є електроноакцепторними і відповідають за виробництво активних форм кисню. В структурі досліджених ГК вони відновлюються до

семіхінонів, які стабілізуються їх ароматичними кільцями і далі відновлюються до гідрохінонів, які є навіть більш стабільними (рис. 3.32) [51]:

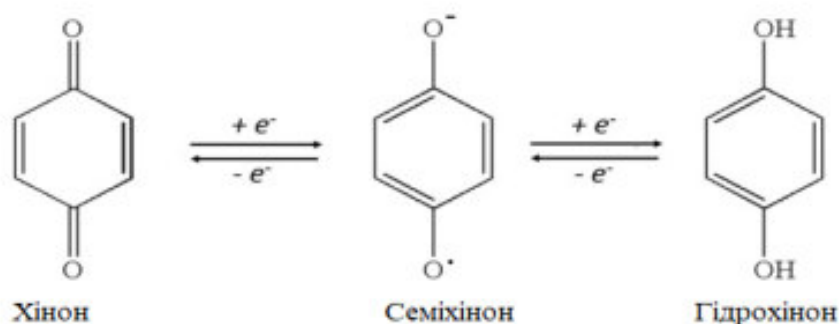


Рисунок 3.32 – Запропонований механізм відновлення хінонів в структурі досліджених ГК

Реакція гідроксильних груп з різноманітними біодеградабельними матеріалами не така важлива, як реакція фенольних і карбоксильних груп. Проте така реакція актуальна, якщо розглядати реакційну здатність між молекулярними агрегатами та можливість визначення модифікацій реакційно-здатних груп, відмінних від гумінокислот (спрямованих на отримання інших властивостей, наприклад, приєднання -O-SO₃H груп).

Карбонільні групи не мають важливої реакційної здатності щодо пептидних груп різноманітних біодеградабельних матеріалів. Тим не менше, завдяки молекулярним агрегатам, утвореним між двома макромолекулами, ці групи можуть мати значення щодо полярності (незважаючи на те, що вона низька) і кількості груп, яка, навіть якщо вона низька щодо основних груп (карбоксильних, фенольних і гідроксильних) набагато вище, ніж у інших присутніх груп (хіноні, естерні, ацетальні, лактоні і етерні).

У таких сполуках, як ГК бурого вугілля, однією з найважливіших властивостей молекулярної структури є полярність. Полярність значною мірою підвищує реактивність активних периферичних груп. Важливо відмітити властивість ГК до розчиння в нейтральних або лужних умовах. Ця властивість залежить від хімічного складу різних ГК та, відповідно, від їх походження.

Запропоновано механізм координації молекул ГК в залежності від умов середовища їх розчинення – рис. 3.33.

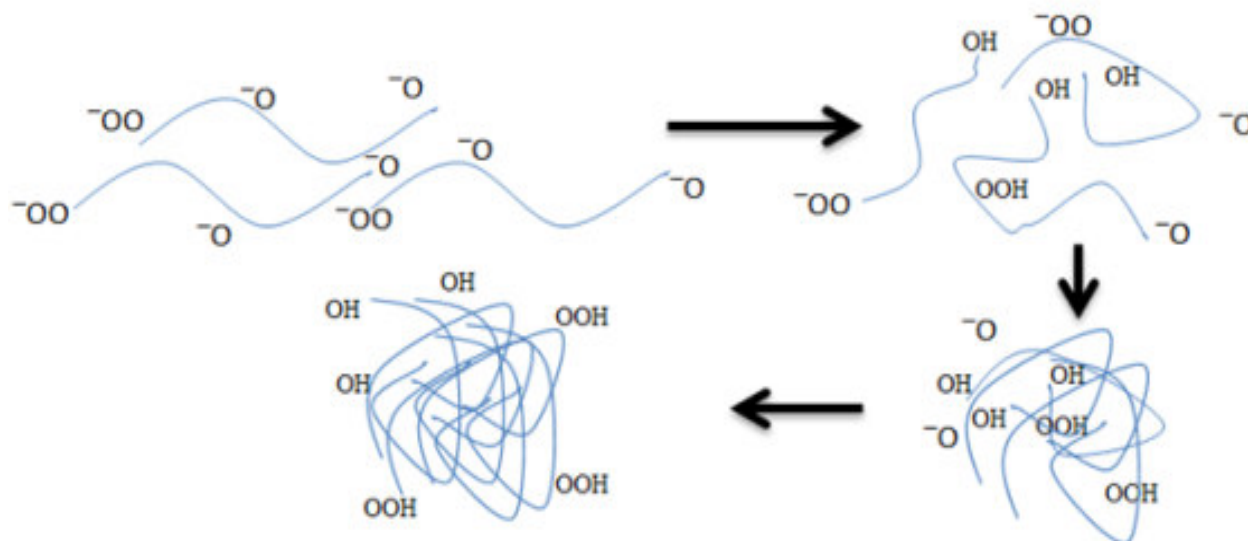


Рисунок 3.33 – Поведінка молекул ГК у лужних умовах та процес їх координації агрегації при зниженні рН

Фактично відбуваються наступні етапи координації ГК в залежності від зміни рН:

- лужний рН: відштовхування заряду;
- зниження рН: внутрішньомолекулярна агрегація ГК;
- зниження рН: міжмолекулярна агрегація ГК;
- кисле рН: опад ГК.

У лужному середовищі фенольні та карбоксильні групи депротонуються, і відштовхування цих негативно заряджених груп призводить до того, що молекули приймають розтягнуту конфігурацію. При зниженні рН функціональні групи протонуються, і ефект відштовхування мінімізується, змушуючи молекулу ГК приймати згорнуту та компактну структуру. На цьому етапі гідрофобні частини ГК знаходяться всередині структури, а гідрофільні частини знаходяться в контакті з водним середовищем.

Така поведінка відповідає за емульгійні характеристики ГК, їх міцелоподібну організацію та зниження поверхневого натягу. Ці молекули ГК утворюють агрегати на внутрішньомолекулярному рівні з подальшою

міжмолекулярною агрегацією і, зрештою, випаданням у осад. Експериментально встановлено, що рН пов'язаний не тільки з розчинністю, але й зі стабільністю водних суспензій ГК.

Навколо заряджених частинок утворюється дифузний подвійний електричний шар, який захищає їх і дозволяє системі стати розрядженою. Більше того, концентрація іонів визначає захист частинок ГК від заряду, який є більшим для систем з нижчою іонною силою, оскільки іонні види матимуть сильнішу взаємодію з електричним шаром, ніж з молекулами розчинника.

Оскільки ГК є слабким поліелектролітом, вони можуть існувати у воді як у вигляді розчинених молекул, так і в дисоційованій формі. Цей механізм відповідає розчинній фракції ГК. Нерозчинна фракція взаємодіє з навколишнім середовищем через поверхню та діє як іонообмінник, вивільняючи іони H^+ у розчин, тоді як аніони залишаються нерозчинними.

Така характеристика розчинних властивостей ГК свідчить про їх високий потенціал для гібридної модифікації водорозчинних полімерів. Саме через те, що більшість матеріалів з таких полімерів одержують в умовах їх розчинення в водному середовищі, виглядає дуже перспективним проведення процесів гібридної модифікації ГК за рахунок депротонування їх фенольних та карбоксильних груп та знаходження в активній формі відносно функціональних груп полімерів.

Таким чином, експериментально встановлено, що в ГК превалюють карбоксильна та гідроксифенольні групи, також в значній кількості присутні карбонільна та гідроксильна групи. Наявність фенольних гідроксильних $-OH$ та карбоксильних $COO-$ груп у кількості 2-4 мас. % визначають здатність гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів (біодеградабельних речовин) за рахунок таких механізмів: хімічної взаємодії за метилен гідроксильними групами з утворенням естерних зв'язків, координаційного зв'язування з аміногрупами з утворенням пептидних груп $-CONH-$, диполь-дипольної взаємодії з присутністю водневих зв'язків та конформаційних змін

Проведені експериментальні дослідження бурого вугілля для одержання з нього сухого залишку гумінових речовин (ГР) для використання як гібридних модифікаторів при одержанні композитних матеріалів. Для цього експериментально досліджено чотири різних режимів одержання ГР бурого вугілля з трьох типів бурого вугілля. В табл. 3.34 наведені умови виконання дослідження, а саме: порядок та визначення виходу толуольного екстракту та вільних ГК бурого вугілля. Варіант «0».

Таблиця 3.34 – Умови одержання ГР

Стадія	Варіант			
	0	1	2*	3*
1. Визначення толуольного екстракту				
1.1 Маса проби, г	17,216	26,736	14,823	10,234
1.2 Об'єм толуолу, см ³	150	230		
Стадія	Варіант			
	0	1	2*	3*
1.3 Умови екстракції	4 години в екстракційному апараті	1. Однократне нагрівання ~ 100 °С. 2. Впродовж 6 годин у сушильній шафі при 40 – 50 °С. 3. 18 годин при 20 – 22 °С. 4. Однократне нагрівання > 70 °С		4 години в екстракційному апараті
2. Визначення виходу вільних ГК				
2.1 Маса проби, г	3,646	22,752	26,37	26,227
2.2 Об'єм NaOH, см ³ (%)	100(1)	200(2)		
2.3 Кипіння на водяній бані, год	2			
2.4 Промивання. Об'єм NaOH, см ³ (%)	2×100(1)	2×165(2)		
2.5 Об'єм HCl, см ³ (%)	60(5)			
3. Визначення толуольного екстракту з ГК				
3.1 Маса проби, г	Не визначали			13,03
3.2 Об'єм толуолу, см ³				230
3.3 Умови екстракції				4 години в екстракційному апараті

* стадія 2 виконувалась до стадії 1

У таблиці 3.35 – 3.37 наведені показники виходу та якості досліджуваних зразків ГК з різних типів бурого вугілля. Усе вугілля, що залишилося після визначення виходу толуольного екстракту використовувалося для визначення виходу вільних ГК. При виконанні досліджень розраховували вихід продуктів, а також показники їх технічного та елементного аналізу.

Таблиця 3.35 – Вихід та якість досліджуваних зразків ГР з бурого вугілля №1

Варіант	Зразок	Вихід, %	Технічний аналіз, %		Елементний склад, %			
			W^a	A^d	C^d	H^d	$N^d + S^d_t + O^d_d$	
0	0.1	Толуольний екстракт	14,86	1,8	0,3	78,6	11,9	9,2
	0.2	Вугілля після толуольної екстракції	85,14	9,9	24,5	52,2	2,7	20,6
	0.3	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	41,00	11,2	3,9	57,4	3,8	34,9
	0.4	Вугілля після обробки NaOH (1 %)	59,00 ¹	12,3	30,4	46,0	3,3	20,3
1	1.1	Толуольний екстракт	5,32	2,0	0,1	79,6	12,4	7,9
	1.2	Вугілля після толуольної екстракції	94,68	10,4	22,1	54,8	3,6	19,5
	1.3	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	51,70	17,3	5,3	51,8	4,5	38,4
	1.4	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	48,30 ²	11,0	46,3	36,1	3,4	14,2
2	2.1	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	48,32	14,2	5,1	61,7	4,0	29,2
	2.2	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	51,68	11,8	41,3	42,9	4,0	11,8
	2.3	Толуольний екстракт	1,790	1,7	0,3	79,6	12,6	7,5
	2.4	Вугілля після толуольної екстракції	98,21 ³	13,5	42,0	45,5	4,2	8,3
3	3.1	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	47,39	14,1	5,0	61,8	4,1	29,1
	3.2	Вугілля після обробки NaOH(2 %)	52,61	11,6	41,0	43,0	4,0	12,0
	3.3	Толуольний екстракт	5,28	1,8	0,3	79,9	12,9	6,9
	3.4	Вугілля після толуольної екстракції	94,72 ⁴	13,4	42,3	45,7	4,3	7,7
	3.5	Толуольний екстракт з ГР бурого вугілля	0,48	Не визначали				

Таблиця 3.36 – Вихід та якість досліджуваних зразків ГР з бурого вугілля №2

Варіант		Зразок	Вихід, %	Технічний аналіз, %		Елементний склад, %		
				W ^a	A ^d	C ^d	H ^d	N ^d +S ^d _t +O ^d _d
0	0.1	Толуольний екстракт	15.55	1.7	0.4	77.7	21.9	10.2
	0.2	Вугілля після толуольної екстракції	86.23	9.7	22.5	51.2	2.4	19.6
	0.3	ГР бурого вугілля, HA ^{daf} _f	42.55	12.1	3.7	56.5	3.7	33.8
	0.4	Вугілля після обробки NaOH (1 %)	58.88	11.8	31.1	45.9	3.6	19.1
1	1.1	Толуольний екстракт	4.88	2.1	0.2	78.9	12.5	8.2
	1.2	Вугілля після толуольної екстракції	93.77	10.1	21.8	53.4	3.3	18.7
	1.3	ГР бурого вугілля, HA ^{daf} _f	52.55	18.1	5.4	52.2	4.7	37.2
	1.4	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	47.94	12.1	47.3	37.1	3.5	13.8
2	2.1	ГР бурого вугілля, HA ^{daf} _f	47.42	15.3	5.3	61.2	3.8	28.9
	2.2	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	52.22	11.9	42.5	43.8	3.9	12.2
	2.3	Толуольний екстракт	1.88	1.6	0.3	78.6	13.2	8.1
	2.4	Вугілля після толуольної екстракції	97.33	14.7	41.5	46.1	4.1	8.4
3	3.1	ГР бурого вугілля, HA ^{daf} _f	48.54	14.2	4.9	62.8	5.1	30.1
	3.2	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	53.44	11.2	42.0	44.0	3.8	11.9
	3.3	Толуольний екстракт	5.44	1.8	0.4	78.8	11.9	7.1
	3.4	Вугілля після толуольної екстракції	93.33	12.9	43.3	46.7	3.3	6.7
	3.5	Толуольний екстракт з ГК	0.46	Не визначали				

Таблиця 3.37 – Вихід та якість досліджуваних зразків гумінових речовин з бурого вугілля №3

Варіант	Зразок	Вихід, %	Технічний аналіз, %		Елементний склад, %			
			W^a	A^d	C^d	H^d	$N^d+S^d_t+O^d_d$	
0	0.1	Толуольний екстракт	15,55	1,72	0,2	77,2	12,5	9,1
	0.2	Вугілля після толуольної екстракції	86,22	9,8	22,5	51,2	1,7	18,5
	0.3	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	42,00	12,2	4,9	56,4	4,8	33,9
	0.4	Вугілля після обробки NaOH (1 %)	58,00	14,3	28,4	46,0	5,3	19,3
1	1.1	Толуольний екстракт	6,32	3,0	0,2	77,6	13,4	6,9
	1.2	Вугілля після толуольної екстракції	92,68	11,4	23,1	53,8	2,6	21,5
	1.3	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	53,70	18,3	6,3	52,8	5,5	37,4
	1.4	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	47,30	12,0	45,3	35,1	4,4	13,2
2	2.1	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	47,32	15,2	6,1	62,7	3,0	28,2
	2.2	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	52,68	12,8	42,3	43,9	5,0	12,8
	2.3	Толуольний екстракт	1,82	1,5	0,4	80,6	13,6	6,5
	2.4	Вугілля після толуольної екстракції	94,21	14,5	44,0	43,5	4,1	7,3
3	3.1	ГР бурого вугілля, HA^{daf}_f	46,90	13,1	4,0	60,8	5,1	28,1
	3.2	Вугілля після обробки NaOH (2 %)	51,33	12,6	42,0	42,0	3,0	11,0
	3.3	Толуольний екстракт	5,66	1,6	0,4	77,9	11,9	7,9
	3.4	Вугілля після толуольної екстракції	92,66	12,4	43,3	46,7	3,3	6,7
	3.5	Толуольний екстракт з ГК	0,46	Не визначали				

Аналізуючи отримані дані з табл. 3.35-3.37, можна зробити висновок, що досліджені способи дозволяють отримати ГР та толуольні екстракти, які мають дуже схожі якісні показники, але вихід цих продуктів різний. Очевидно, що дослідженні процедури екстракції ГК та ГР з бурого вугілля дозволяли одержувати матеріали зі значно різними властивостями, зокрема щодо вмісту мінералів, що відображалось як на зольності, так і на елементному складі (а саме Si, Al та Fe).

З'ясовано критичну точку в процедурах розділення, що найбільше впливає на склад і властивості ГР та ГК. При стандартній методиці концентрація NaOH

достатня для вимивання ГК і усунення алюмосилікатів. У варіанті 3 ГР бурого вугілля можна додатково видалити 0,48 % толуольного екстракту.

На рис. 3.33 наведені світлини екстракту та ГР бурого вугілля.



Рисунок 3.33 – Осаджені на паперовий фільтр ГР

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що досліджені зразки бурого вугілля дозволяють отримати ГР, які мають дуже схожі якісні показники, але вихід цих продуктів різний. З результатів експериментальних досліджень встановлено, що дослідженні ГК та ГР з різних типів бурого вугілля дозволяли одержувати матеріали зі значно різними властивостями, зокрема щодо вмісту мінералів, що відображалось як на зольності, так і на елементному складі (а саме Si, Al та Fe) – табл. 3.38.

Таблиця 3.38 – Вихід та якість досліджуваних зразків ГР з різних типів бурого вугілля

Зразок	Вихід, %	Технічний аналіз, %		Елементний склад, %		
		W^a	A^d	C^d	H^d	$N^d + S^d + O^d_d$
1	41,00	11,2	3,9	57,4	3,8	29,1
2	47,39	14,1	5,0	51,8	4,1	34,9
3	51,70	17,3	5,3	61,8	4,5	38,4

Для встановлення особливостей структури різних типів ГР бурого вугілля проведені рентгеноструктурні дослідження (рис. 3.34).

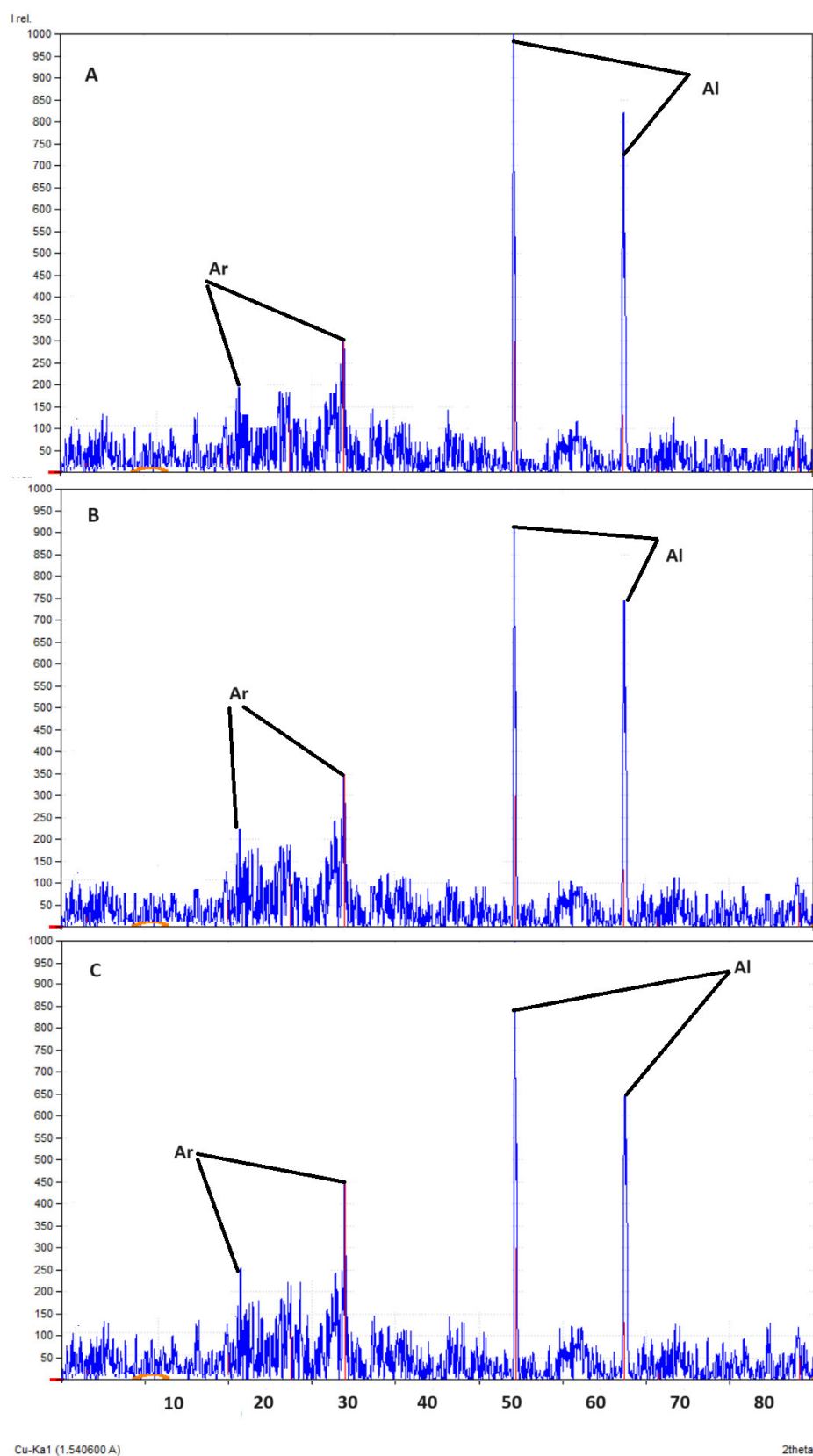


Рисунок 3.34 – Криві XRD: А – ГР1, Б – ГР2, В – ГР3, Al – аліфатичні структури вуглецю, Ar – ароматичні структури вуглецю

Згідно XRD-профілів досліджених зразків ГР присутні яскраво виражені піки при 27° , 38° , 55° та 67° , які відносяться до кристалічних структур гумінових речовин. Перші два піки при 27° та 38° можуть бути віднесені до більш конденсованих структура вуглецю в складі гумінових речовин у вигляді ароматичних структури, а піки при 55° та 67° пов'язані з наявністю в структурі гумінових речовин аліфатичного вуглецю. При дослідженні XRD-профілів різних зразків ГР встановлено, що в ряду $ГР1 < ГР2 < ГР3$ відбувається зростання кількості ароматичних структур в гумінових речовинах, що пов'язано зі збільшенням ступеню метаморфізму. В той же час, в аналогічному ряду ГР відбувається зменшення кількості аліфатичних структур, що свідчить про їх перетворення в ароматичні структури при поглибленні ступенів метаморфізму бурого вугілля. Таким чином, зроблено висновок, що при збільшенні ступеню метаморфізму бурого вугілля відбувається утворення більш кристалічних ароматичних структур в його похідних у вигляді гумінових речовин.

Виходячи з того, що одержані за методиками ГР 0,1,2 та 3 візуально представляли дуже дрібнодисперсні частинки, то проведено експериментальне дослідження для визначення їх розмірів методом DLS. Оскільки розмір частинок в дисперсійній системі залежить від концентрації [111], дослідження проводили з розчинами різних концентрацій – табл. 3.39.

Таблиця 3.39 – Характеристика наночастинок ГР бурого вугілля

Зразок ГР	C, г/мл	Розмір (стандартне відхилення $\pm$), нм	Полідисперсність(стандартне відхилення $\pm$)
1	$3,5 \times 10^{-4}$	270 ± 22	$0,93 \pm 0,07$
	$3,6 \times 10^{-5}$	52 ± 2	$1,00 \pm 0,04$
2	$3,6 \times 10^{-4}$	368 ± 240	$0,41 \pm 0,02$
	$6,4 \times 10^{-5}$	310 ± 120	$0,39 \pm 0,08$
3	$3,5 \times 10^{-4}$	380 ± 25	$0,94 \pm 0,07$
	$3,6 \times 10^{-5}$	60 ± 9	$1,00 \pm 0,01$

На рис. 3.35 – 3.38 наведено дані мікроскопічних досліджень різних зразків вихідного бурого вугілля, ГК та ГР.

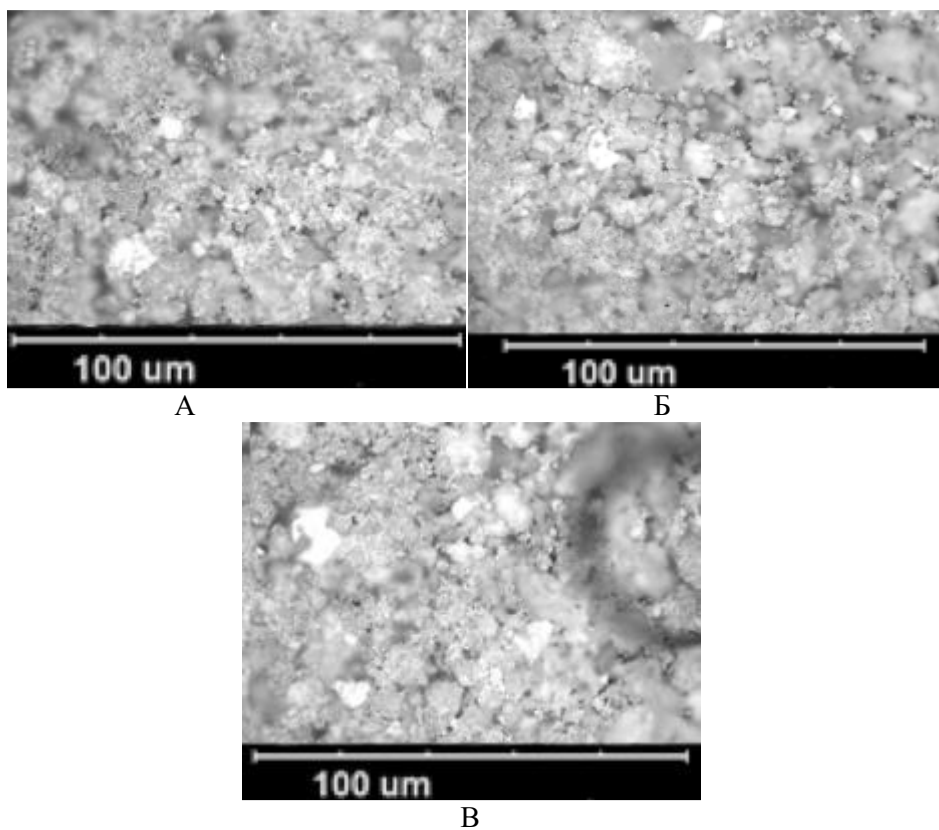


Рисунок 3.35 – Мікроскопічні дослідження ГР з різних типів бурого вугілля:
А – №1, Б – №2, В – №3.

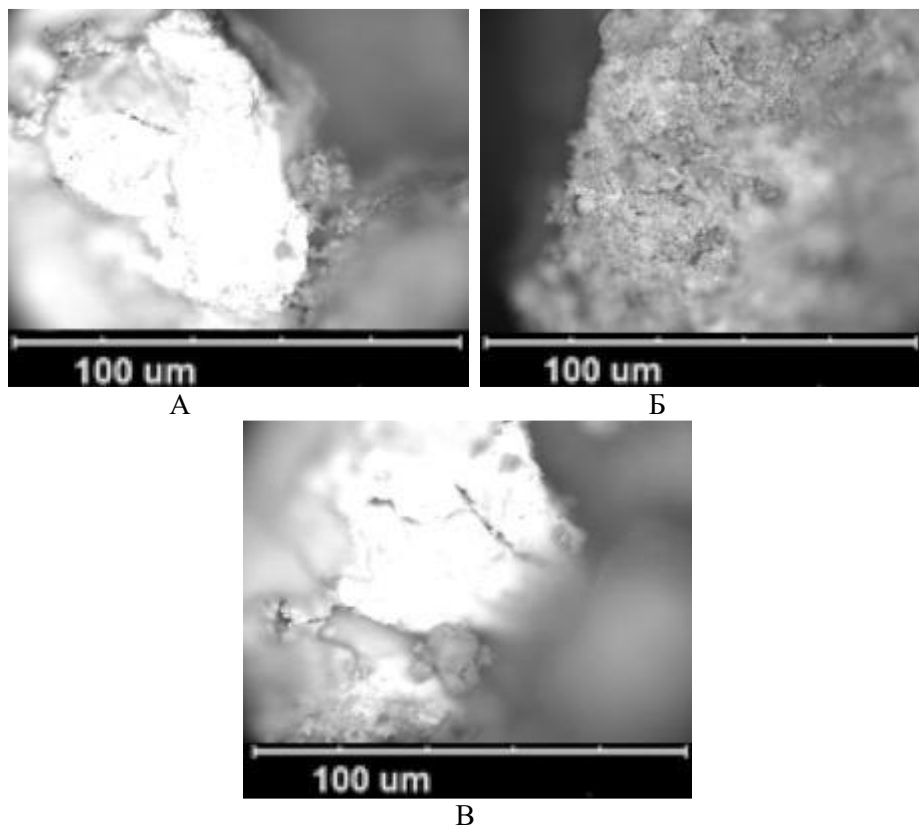


Рисунок 3.36 – Мікроскопічні дослідження ГК з різних типів бурого вугілля:
А – ГК1, Б – ГК2, В – ГК3.

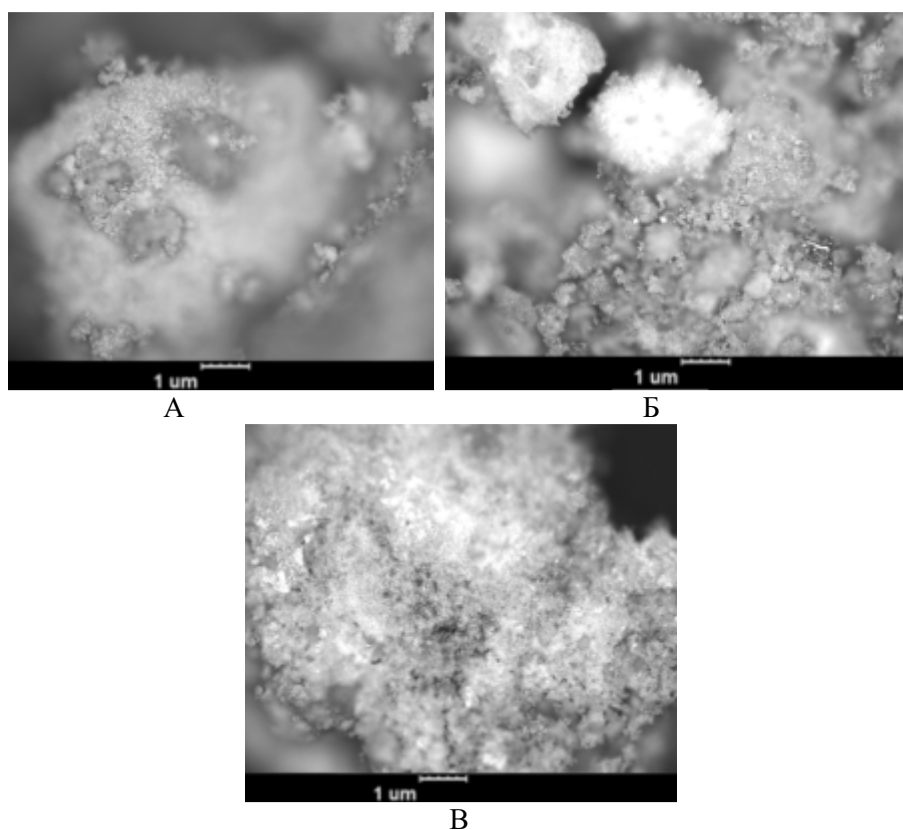


Рисунок 3.37 – Мікроскопічні дослідження ГК з різних типів бурого вугілля при збільшенні в 10000 разів: А – ГК1, Б – ГК2, В – ГК3.

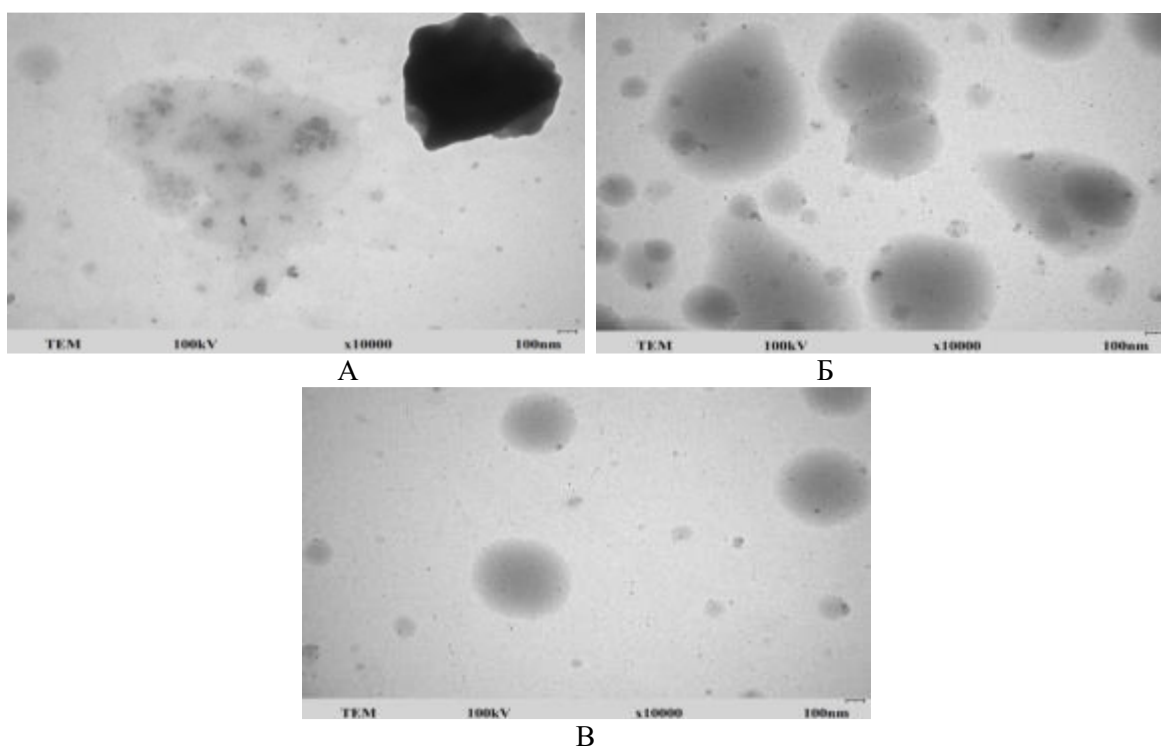


Рисунок 3.38 – Мікроскопічні дослідження ГР з різних типів бурого вугілля: А – ГР1, Б – ГР2, В – ГР3.

Спостережувані мікроструктури в зразках бурого вугілля, ГК та ГР в цілому не залежали від типу та умов одержання ГК та ГР і включали шари, волокна, короткі стрижні та асоціації пучків. Згідно з даних рис. 3.35, для досліджених типів бурого вугілля характерні частинки різної форми та розмірів (від 20 до 100 мкм). На рис. 3.35 показано мікроструктуру різних типів ГК з розміром частинок 1 – 25 мкм, які значно менші за частинки вихідного бурого вугілля. Важливо відмітити, що поверхні частинок різних типів ГК являються собою рихлу структуру в великою кількістю пор та неоднорідностей. Крім того, при аналізі структури ГК при збільшенні у 10000 разів, спостерігалися агреговані частинки с глобулярної структурою та неоднорідними порами на поверхні ГК (Рис. 3.36). Агрегація часток ГК пов'язана з слабкими межмолекулярними взаємодіями слабого типу (Ван-дер-Ваальсові зв'язки) або сильного типу, такі як перенесення заряду і водневі зв'язки [9, 10].

На підставі експериментального аналізу, встановлено, що для ГР, отриманих при чотирьох різних методах їх одержання, характерне полідисперсний розмір часток, який становить від 52 до 380 нм. Розподіл за розмірами в субмікронній області в розчинах усіх дисперсних часток ГР бурого вугілля є унімодально широким і, отже, полідисперсним виходячи зі значення PDI: значення індексу полідисперсності коливаються від 0,38 до 1,00 і залежать як від умов екстракції ГР бурого вугілля так і від їх концентрації.

Така характеристика гумінових речовин бурого вугілля свідчить про їх високу здатність до гібридної модифікації при створенні ефективних композитів при різному ступеню вмісті ГР за рахунок наявності нанорозмірної частини полідисперсної фази.

3.3 Висновки за розділом 3

1. Сформований класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних дає зробити висновок про необхідність пошуку та розробки неенергетичних методів його використання, що є дуже перспективним

науковим та практичним завданням в рамках розробки промислових технологій раціонального непаливного використання ресурсів бурого вугілля для одержання новітніх та модифікації існуючих матеріалів. Визначено, що на сьогодні напрями переробки бурого вугілля в Україні включають три основні напрями: технології, призначення яких – підвищення якості вугільної продукції для задоволення потреб ТЕЦ, ТЕС, побутових споживачів, а також цементної та металургійної промисловості шляхом підвищення якісних характеристик продуктів переробки; технології, що забезпечують отримання продукції з новими споживчими характеристиками; технології не паливного призначення, спрямовані на виробництво гірського воску, гуманних препаратів, адсорбентів. Проведений аналіз родовищ, показників якості та потенціал видобутку бурого вугілля України дає зробити висновок про необхідність пошуку та розробки неенергетичних методів його використання, що є дуже перспективним науковим та практичним завданням в рамках розробки промислових технологій раціонального непаливного використання ресурсів бурого вугілля для одержання новітніх та модифікації існуючих матеріалів.

2. Експериментально досліджено потенціал непаливного використання похідних бурого вугілля у вигляді рідких та твердих речовин. Проведено оцінку впливу модифікації смолою бурого вугілля після термодеструкції на властивості дорожнього бітуму. Встановлено, що раціональний склад для створення ефективних ПМБ з підвищеним комплексом термо-фізичних і фізико-механічних характеристик – 40% мас гумового порошку та 5 мас. % смоли бурого вугілля після термодеструкції. Але, загалом дослідження напряму непаливного використання похідних бурого вугілля у вигляді рідких продуктів – гудронових смол бурого вугілля після термодеструкції для модифікації бітумних матеріалів показали помірність одержаних результатів в порівнянні з існуючими напрямками одержання ПМБ.

3. Якісні, кількісні та спектроскопічні дослідження гумінових речовин бурого вугілля показали, що за рахунок наявності великої кількості різних функціональних груп в їх складі, такі гумінові похідні вугілля мають значну

функціональність виступати гібридним модифікатором. Встановлено, що фенольні гідроксильні –ОН та карбоксильних COO– груп у кількості 2-4 мас. % визначають здатність гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів (біодеградабельних речовин) за рахунок таких механізмів: хімічної взаємодії за метилен гідроксильними групами з утворенням естерних зв'язків, координаційного зв'язування з аміногрупами з утворенням пептидних груп -CONH-, диполь-дипольної взаємодії з присутністю водневих зв'язків та конформаційних змін.

4. На підставі аналізу гумінових речовин, одержаних з різних типів вугілля, експериментально встановлено їх нанодисперсність з розміром часток від 52 до 380 нм та індексом полідисперсності від 0,38 до 1,00. Встановлені хімічні та фізичні характеристики гумінових речовин бурого вугілля свідчать про їх високу функціональність при створенні ефективних біодеградабельних матеріалів різного типу та функціональної направленості: гідрогелів, плівок, композитів та композитних матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ ГІДРОГЕЛІВ: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА МАТЕРІАЛИ

На основі раніше проведених досліджень [225,226], було доведено високу актуальність використання гумінових речовин та ГК задля модифікації різних гідрогелевих композицій. Тому в рамках модифікації ГК гідрогелів досліджено фізико-хімічні особливості використання похідних вугілля в желатині та визначено найбільш важливі властивості гібридних матеріалів на їх основі.

4.1 Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гумінових кислот при одержанні гідрогелів

Методом ІЧ-аналізу проведені експериментальні дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в системах желатин, ГК1, та желатин–ГК1 та оцінки особливостей механізму гібридної модифікації ГК стосовно гідрогелів (рис. 4.1).

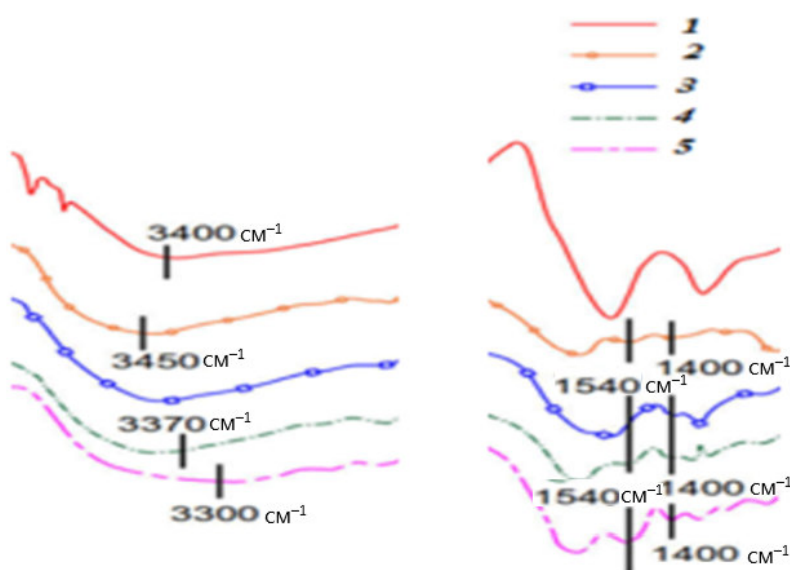


Рисунок 4.1 – ІЧ-спектри: 1 – ГК1, 1 – Желатин, 3 – Желатин +5 мас. % ГК1, 4 – Желатин +10 мас. % ГК1, 5 – Желатин +15 мас. % ГК1

У таблицях 4.1 та 4.2 наведено розподіл смуг у ІЧ-спектрах желатину та ГК1 відповідно.

Таблиця 4.1 – ІЧ-спектральні характеристики желатину

Хвильове число (cm^{-1})	Функціональні групи
νNH , νOH	3430
νNH	3060
$\nu\text{C=O}$, νNH	1650
νNH , $\nu\text{C-N}$, $\nu\text{C-C}$	1540
$\delta\text{C-N}$, δNH	1235
$\nu\text{C-O}$	1080

Таблиця 4.2 – ІЧ-спектральні характеристики ГК1

Область хвильового числа (cm^{-1})	Функціональні групи
3390	фенольних $-\text{OH}$ гідроксильних груп
2925	аліфатичних смуг C-H
1575	антисиметричний $\nu\text{COO-}$ карбоксильної солі
1380	симетричний $\nu\text{COO-}$ карбоксильної солі
1100	νCO (фенольний), νOH (аліфатичний)
1040	$\nu\text{C-N}$
1005	νCO
910	позафазний δCH (ароматичний)

Встановлено, що в ІЧ-спектрах вихідного розчину желатину та системи желатин+5 мас. % ГК подібні, що пов'язане зі значною кількістю желатину в зразку, через те його смуги перекривають характерні смуги ГК [234, 235].

Важливо наголосити, що у ІЧ-спектрі систем желатин+10 мас. % ГК смуга в діапазоні $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язків N-H та O-H , зсувається в бік більш низьких хвильових чисел (3270 cm^{-1}) [236]. Це можна пояснити взаємодіями H-зв'язків між карбонільними групами атомів ГК в залишках желатину, що додатково підтверджує взаємодію між ГК і желатином.

Крім того, смуги при 1653 , 1540 та 1400 cm^{-1} відповідно, пов'язані з валентними коливаннями $\nu\text{C=O}$ та νNH в первинних амідах та νNH , $\nu\text{C-N}$, $\nu\text{C-C}$ та валентними модами во вторинних амідах, зростають більш інтенсивно у ІЧ-спектрі в системі желатин+ 15 мас. % ГК [235, 236].

Більш детальну інформацію можна отримати, обчисливши другу похідну ІЧ-спектрів в діапазоні $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, що показано на рис. 4.2. Це дозволило розділити смугу первинного аміду на шість основних піків на 1693 , 1663 , 1658 , 1652 , 1630 і 1620 см^{-1} , пов'язаних з наявністю міжмолекулярних асоціацій: потрійна спіраль (1658 і 1663 см^{-1}), одинарна α -спіраль (1652 см^{-1}), β -листів (1620 см^{-1}), β -витки (1693 см^{-1}) і випадкової котушки (1630 см^{-1}) [237, 238]. У другій похідній системи желатин +10 мас. %

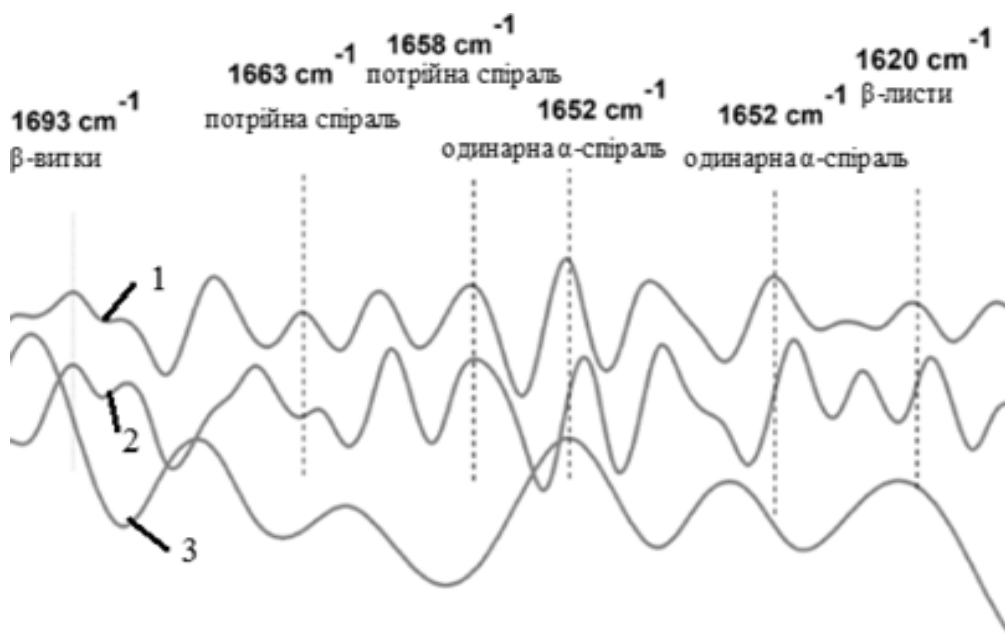


Рисунок 4.2 – ІЧ-спектри другої похідної: 1- Желатин +5 мас. % ГК1, 2 – Желатин +10 мас. % ГК1, 3 – Желатин +15 мас. % ГК1

В ІЧ-спектрах другої похідної ГК переважає пік невідпорядкованої структури, тоді як піки, пов'язані з потрійною спіраллю, більше не очевидні. Ці особливості свідчать про те, що желатин зазнає конформаційних змін через його взаємодію з ГК, що також підтверджується зсувом у бік нижчих хвильових чисел піків при 1693 та 1620 см^{-1} , пов'язаним із міжмолекулярними асоціаціями в желатиновій матриці. Зміни в другій похідній більш очевидні у зразку з найвищою концентрацією ГК – желатин +15 мас. % ГК, що підтверджує ключову роль ГК у модифікації структури желатину.

Примітно, що висока концентрація ГК призводить до випадкової організації спіралі, оскільки желатинові ланцюги не здатні встановлювати потрібні домені спіралі, типові для впорядкованої структури. На відміну від цього, друга похідна системи желатин +5 мас. % ГК свідчить про те, що спіральні структури набагато краще відновлюються, що вказує на те, що ГК діють через взаємодії водневого зв'язку з желатином, потенційно також покращуючи еластичні властивості полімерних гідрогелів.

Щоб дослідити, чи виникає селективна спорідненість між водою, ГК або желатином, відповідно, проведені рентгеноструктурні дослідження гібридної модифікації желатинових гідрогелів на желатинових плівках, що містять різну кількість ГК (15 мас. % і 45 мас. %). На рис. 4.3 показані XRD-профілі зразків желатину, систем желатин-ГК 5 мас. % та желатин-ГК 10 мас. %. В спектрі XRD желатину спостерігається гострий і широкий пік при 8° і 20° відповідно, що відноситься до частково кристалічної структури желатину. Примітно, що перший пік при 8° відноситься до впорядкованої потрібної спіральної кристалічної структури, тоді як другий при 20° підтверджує наявність α -спіралі желатину. Пік при 8° сильно зменшений у спектрі XRD зразка желатин-ГК 15 мас. %, що вказує на зменшення вмісту потрібних спіралей у зразку і, таким чином, на зміну вторинної структури желатину через наявності ГК. Також в спектрі XRD зразка желатин-ГК 15 мас. % присутні яскраво виражені піки при 27° , 38° , 55° та 67° , які відносяться до кристалічних структур ГК. Перші два піки при 27° та 38° можуть бути віднесені до більш конденсованих структура вуглецю в складі ГК у вигляді ароматичних структури, а піки при 55° та 67° пов'язані з наявністю в структурі ГК аліфатичного вуглецю. Подальші дослідження показали, що в спектрі XRD желатин – ГК 45 % пік при 8° лише трохи зменшений, що свідчить про те, що в цьому випадку конформація желатина краще зберігається після змішування з ГК.

Вплив ГК на кристалічну структуру желатинів гідрогелю при додаванні їх на рівні 15 мас. % проявляється у збільшенні інтенсивності піку потрібної спіралі желатину при 20° , а також, як показали розрахунки за формулою Шерера

(Таблиця 4.3), значному укрупненню середнього розміру нанокристалітів потрійної спіралі желатину до 8,3 нм. Додавання в желатинові гідрогелі більшої кількості ГК, навпаки, зменшує кількість нанокристалічних ділянок потрійної спіралі желатину до 2,6 нм, про що свідчить зниження інтенсивності піку 20°.

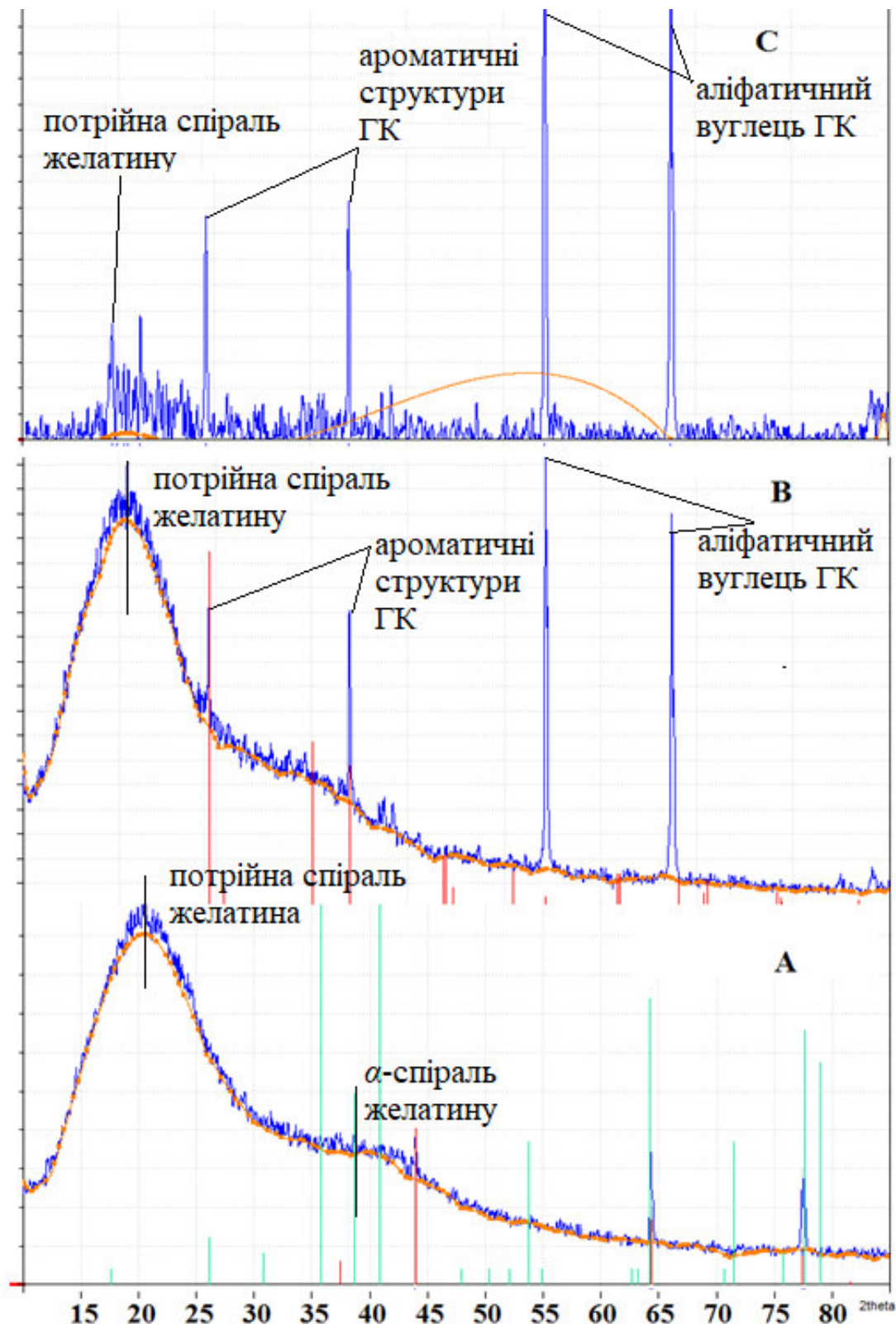


Рисунок 4.3 – Криві XRD: А – желатин, 2 – желатин+15 мас. % ГК, 4 – желатин +45 мас. % ГК

Таблиця 4.3 – Характеристика кристалічних структур з даних XRD- аналізу желатинових гідрогелів, модифікованих ГК

Sample	Потрійна спіраль			α -спіраль		
	2θ , °	Інтенсивність, од.	Розмір кристалів D , нм	2θ , °	Інтенсивність, од.	Розмір кристалів D , нм
Желатин	20,2	171	5,3	40,2	150	1,68
Желатин+15 мас. % ГК	20,1	213	8,3	40,5	130	1,21
Желатин+45 мас. % ГК	20,3	105	2,6	40,6	80	0,66

Фактично, у великих кількостях ГК впливають на вторинну структуру білка, запобігаючи організації ланцюгів желатину в домени потрійної спіралі та викликаючи утворення більш неупорядкованої організації. Вплив ГК на кристалічну структуру желатинів гідрогелю в частині α -спіралі проявляється у постійному зменшенні інтенсивності піку α -спіраліжелатину при 40° , що пов'язано зі зменшенням середнього розміру нанокристалітів α -спіраліжелатину з 1,68 до 0,66 нм.

Щоб дослідити, чи виникає селективна спорідненість між водою, ГК або желатином, відповідно, низькотемпературний аналіз ДСК проводили на желатинових плівках, що містять різну кількість ГК (15 мас. % і 45 мас. %). На рис. 4.4 показані криві ДСК, що свідчать про ендотермічний пік приблизно при 0°C для чистого желатину, пов'язаний з температурою топлення кристалізованої води [237, 238]. Натомість цього ефекту немає на ДСК-кривій чистої ГК, що свідчить про те, що молекули води обмежені тісними взаємодіями з частинами ГК, які запобігають їх кристалізації [240]. Фактично можна стверджувати, що спорідненість води до ГК має бути більшою, ніж до чистого желатину. Щоб підкреслити значну зміну кристалізаційної води через зміну концентрації ГК, був

підготовлений зразок, у якому концентрація ГК практично дорівнює концентрації желатину.

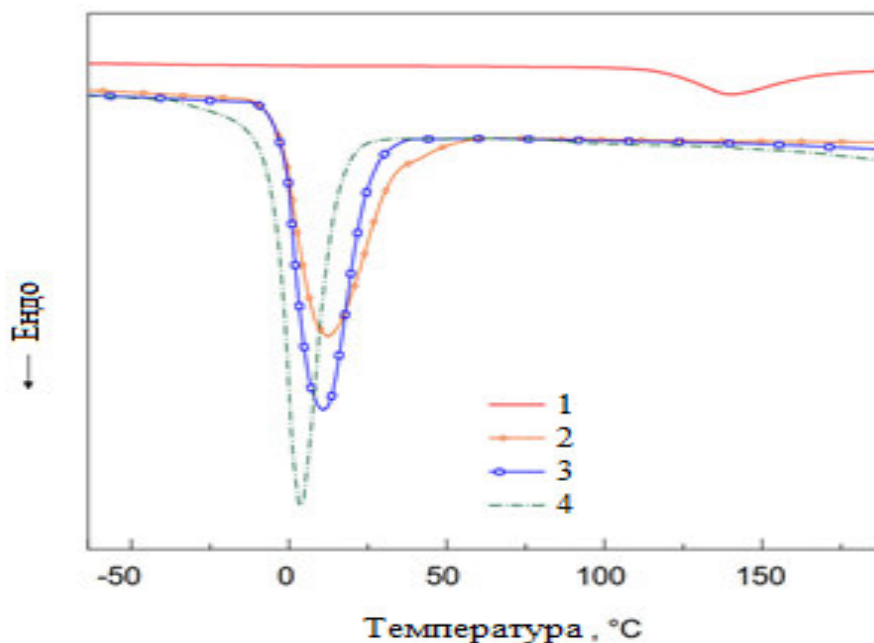


Рисунок 4.4 – Криві ДСК: 1 – ГК, 2 – желатин, 3 – желатин+15 мас. % ГК, 4 – желатин +45 мас. % ГК

У цьому аспекті можна спостерігати, що площа піків зменшується: на 6,2 % при вмісті 15 мас. % ГК та на 6,9 мас. % при 45 мас. % ГК, при цьому пікові температури зміщуються до нижчих значень за рахунок збільшення вмісту ГК у зразках. Це підтверджує, що при збільшенні кількості ГК вміст кристалізаційної води зменшується. Велика здатність ГК притягувати молекули води та взаємодіяти з ними повинна дозволити утворювати більшу кількість водневих зв'язків, підвищуючи щільність сітки водного гідрогелю желатину. При збільшенні вмісту ГК до 15 % мас встановлюються переважні зв'язки ГК з молекулами води, що запобігає їх координації з желатиновими ланцюгами. На основі цього можна зробити висновок, що в системах желатин–ГК при вмісті останньої більше за 15 % мас її молекули переважно взаємодіють з молекулами води та «секвеструють» їх, перешкоджаючи їх координації з ланцюгами желатину.

Нижче на рис. 4.5 наведено можливий варіант гібридного механізму модифікації желатину ГК, в якому наведені структури вихідних речовин та різних гідрогелей желатину при різному вмісті ГК, наведено на основі досліджень [238].

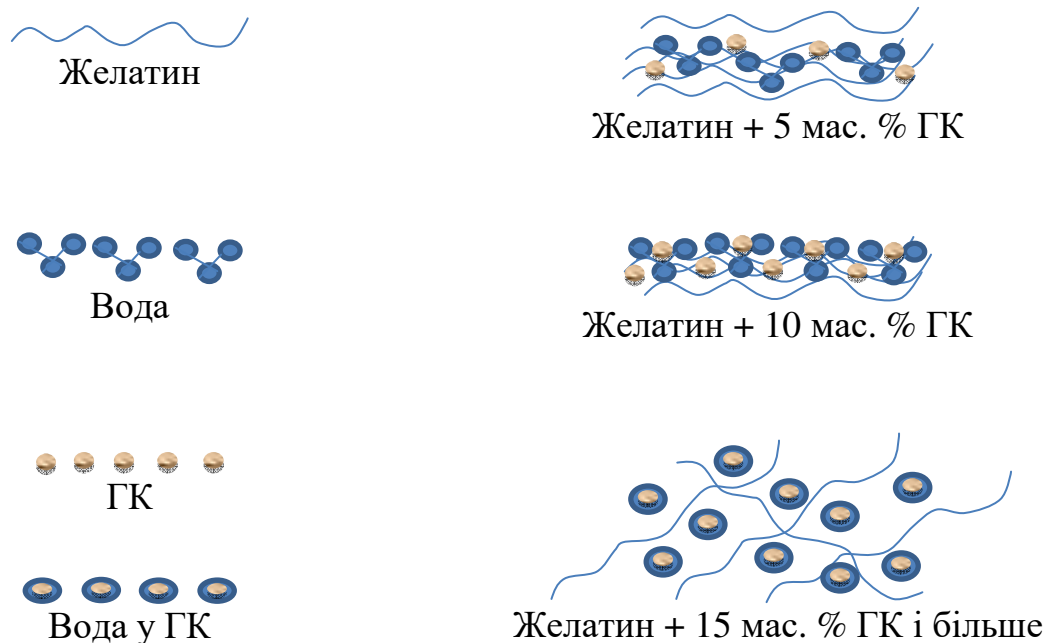


Рисунок 4.5 – Можливі структури вихідних речовин та гібридних гідрогелей желатину модифікованих ГК

Таким чином, визначені основи фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації ГК бурого вугілля гідрогелів желатину, яка відбувається за механізмом матричного синтезу, пов'язаного конформаційними змінами вторинної структури желатину, перебудовою первинних амідів в суміші желатину з ГК вугілля, що переважно взаємодіють з молекулами води та «секвеструють» їх, перешкоджаючи координації з ланцюгами желатину, при цьому желатин зазнає конформаційних змін через його взаємодію з ГК вугілля через систему водневого зв'язку з желатином.

На рисунках 4.6 – 4.8 зображено графічні залежності умовної в'язкості розчинів гідрогелю желатину від концентрації ГК в них, отриманої з різних зразків вугілля, та від часу експозиції. На рис. 4.9 – 4.11 наведено дослідження з

впливу показників ступеня метаморфізму бурого вугілля (V^d , C^{daf} , O^{daf}_d) різних зразків на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину [242].

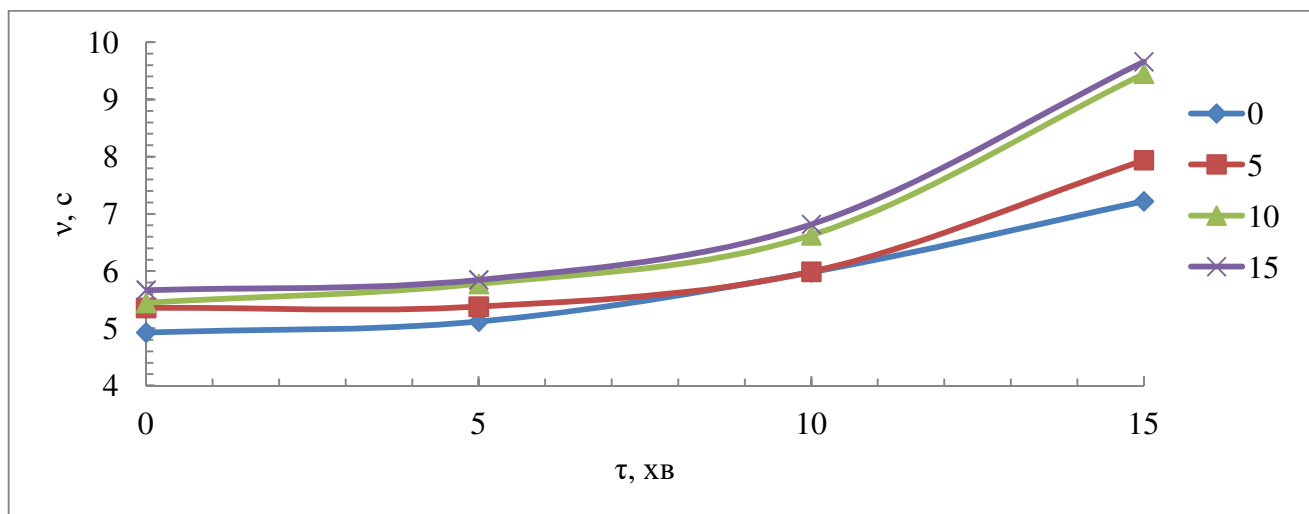


Рисунок 4.6 – Вплив вмісту ГК, отриманої зі зразка №1, на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину

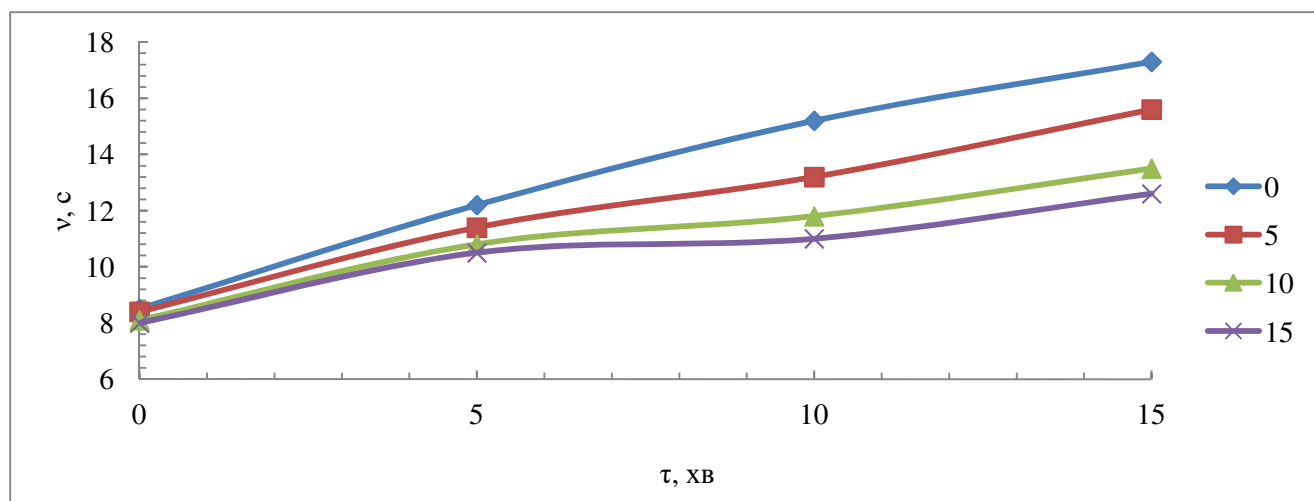


Рисунок 4.7– Вплив вмісту ГК, отриманої зі зразка №2, на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину

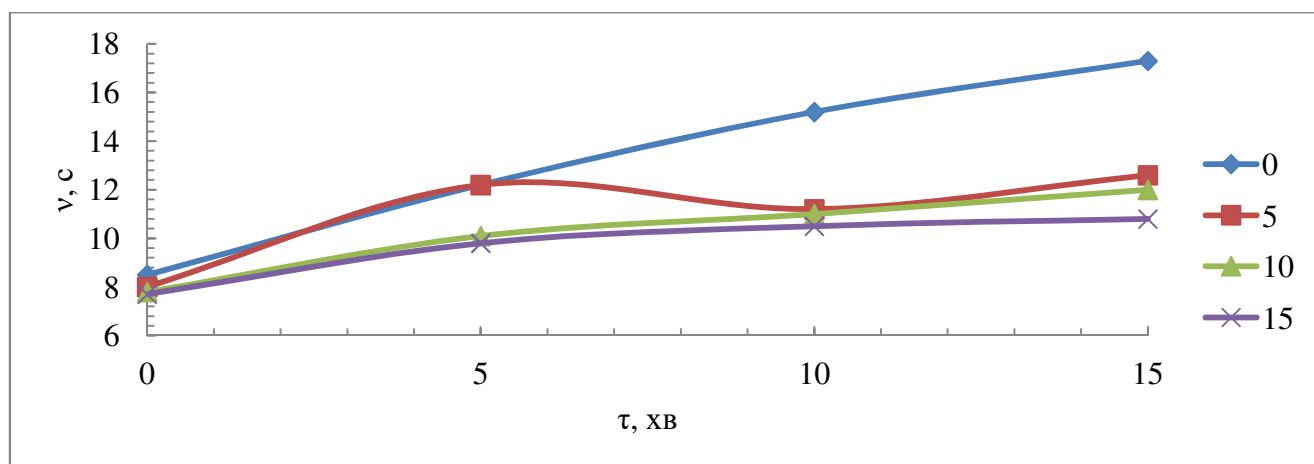


Рисунок 4.8 – Вплив вмісту ГК, отриманої зі зразка №3, на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину

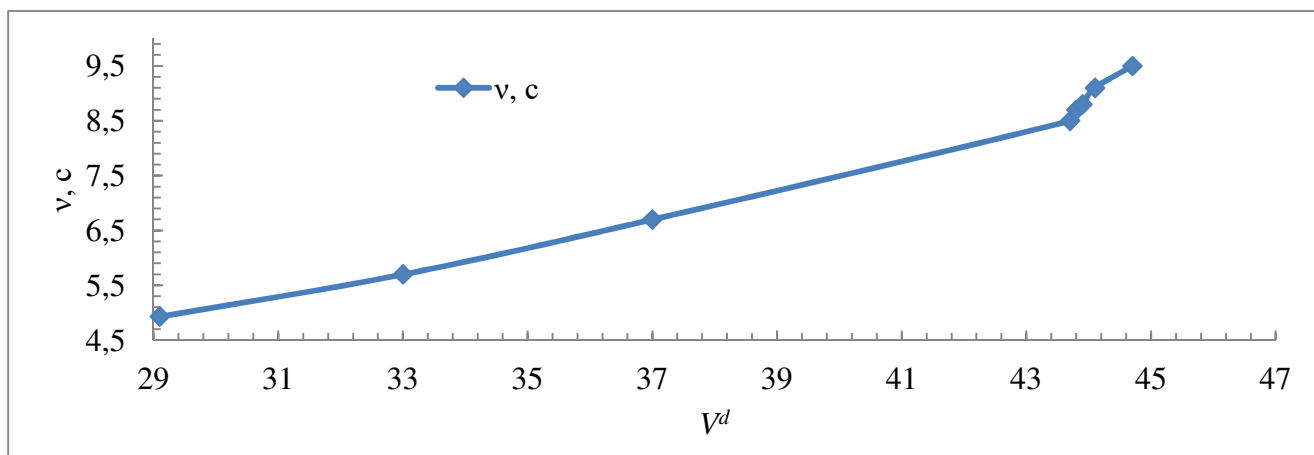


Рисунок 4.9 – Характеристика залежності умовної в'язкості розчинів желатину від виходу летких речовин у зразках бурого вугілля

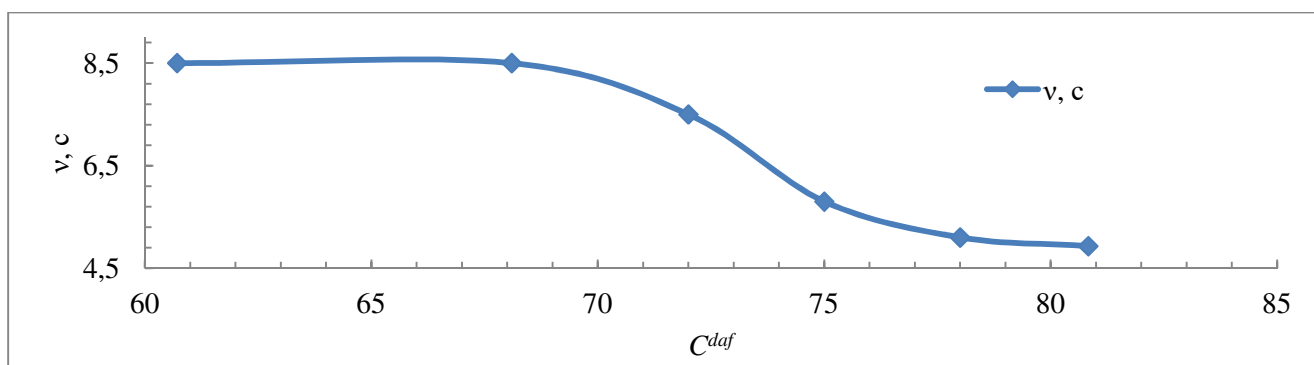


Рисунок 4.10 – Характеристика залежності умовної в'язкості розчинів желатину від вмісту вуглецю у зразках бурого вугілля

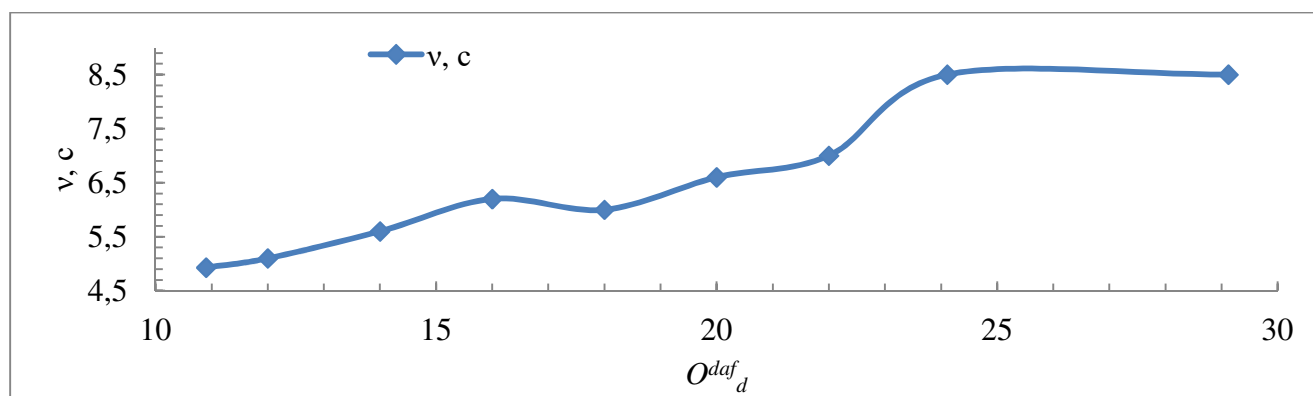


Рисунок 4.11 – Характеристика залежності умовної в'язкості розчинів желатину від вмісту кисню у зразках бурого вугілля

У таблиці 4.4 наведені результати вивчення впливу гібридної модифікації желатину і тривалості приготування розчинів желатину на їх в'язкість та фактори процесу (вміст ГК у суміші, тривалість, якість вихідного вугілля).

Таблиця 4.4 – Експериментальні та розрахункові значення умовної в'язкості розчинів желатину до та після їх модифікації ГК*

n	Умовна в'язкість, v, c (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					v^{reg}, c (розрахункові значення, Y_{ij}^{reg})		
		ГК, %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O_d^{daf} , %	$v_{1j}^{reg} = f(GK, \tau, V^d)$	$v_{2j}^{reg} = f(GK, \tau, C^{daf})$	$v_{3j}^{reg} = f(GK, \tau, O_d^{daf})$
1	4,93	0	0	29,1	80,83	10,90	4,88	4,91	4,89
2	5,36	5	0	29,1	80,83	10,90	5,35	5,37	5,8
3	5,45	10	0	29,1	80,83	10,90	5,44	5,46	5,47
4	5,67	15	0	29,1	80,83	10,90	5,68	5,71	5,69
5	5,12	0	5	29,1	80,83	10,90	5,11	5,13	5,14
6	5,38	5	5	29,1	80,83	10,90	5,39	5,41	5,40
7	5,78	10	5	29,1	80,83	10,90	5,79	5,77	5,78
8	5,85	15	5	29,1	80,83	10,90	5,83	5,85	5,86
9	5,98	0	10	29,1	80,83	10,90	5,99	5,97	5,98
10	5,99	5	10	29,1	80,83	10,90	6,3	5,98	5,99
11	6,63	10	10	29,1	80,83	10,90	6,6	6,64	6,63
12	6,82	15	10	29,1	80,83	10,90	6,8	6,81	6,82
13	8,5	0	0	43,7	68,10	24,11	8,7	8,4	8,5
14	8,4	5	0	43,7	68,10	24,11	8,0	8,47	8,4
15	8,1	10	0	43,7	68,10	24,11	8,3	8,0	8,1
16	8	15	0	43,7	68,10	24,11	9,6	8,2	8
17	12,2	0	5	43,7	68,10	24,11	12,5	12,3	12,2
18	11,4	5	5	43,7	68,10	24,11	11,8	11,5	11,4
19	10,8	10	5	43,7	68,10	24,11	10,6	10,7	10,8
20	10,5	15	5	43,7	68,10	24,11	10,4	10,0	10,5
21	15,2	0	10	43,7	68,10	24,11	10,3	15,0	15,2
22	13,2	5	10	43,7	68,10	24,11	13,6	13,2	13,2
23	11,8	10	10	43,7	68,10	24,11	11,9	11,5	11,8
24	11	15	10	43,7	68,10	24,11	11,2	10,8	11
25	8,5	0	0	43,7	60,71	29,12	8,7	8,4	8,5

26	8	5	0	43,7	60,71	29,12	8,0	7,7	8
27	7,8	10	0	43,7	60,71	29,12	44,3	8,0	7,8
28	7,7	15	0	43,7	60,71	29,12	8,6	8,3	7,7
29	12,2	0	5	43,7	60,71	29,12	12,5	12,2	12,2
30	12,2	5	5	43,7	60,71	29,12	11,8	12,5	12,2
31	10,1	10	5	43,7	60,71	29,12	10,1	10,4	10,1
32	9,8	15	5	43,7	60,71	29,12	10,4	10,1	9,8
33	15,2	0	10	43,7	60,71	29,12	15,3	15,0	15,2
34	11,2	5	10	43,7	60,71	29,12	11,6	11,3	11,2
35	11,0	10	10	43,7	60,71	29,12	10,9	10,9	11,0
36	10,5	15	10	43,7	60,71	29,12	47,2	10,9	10,5
37	17,3	0	10	43,7	60,71	29,12	17,3	17,0	17,3
38	12,6	5	10	43,7	60,71	29,12	12,6	12,3	12,6
39	12,0	10	10	43,7	60,71	29,12	11,9	11,6	12,0
40	10,8	15	10	43,7	60,71	29,12	11,2	10,9	10,8

*кількість експериментальних результатів $n = 40$.

У таблиці 4.5 наведені математичні залежності, які ототображають графічні залежності, наведені на рис. 4.9 – 4.11, а також їх статистична оцінка.

Таблиця 4.5 – Математичні залежності умовної в'язкості розчинів желатину*

№	Математична залежність	R^2
4.1	$\nu = 0,2445 \cdot V^d - 2,1855$	1,0000
4.2	$\nu = -0,1887 \cdot C^{daf} + 20,4970$	0,8682
4.3	$\nu = 0,2111 \cdot O_d^{daf} + 2,7978$	0,9292

*кількість експериментальних результатів $n = 40$.

З одержаних результатів дослідження впливу показників ступеня метаморфізму бурого вугілля (V^d , C^{daf} , O_d^{daf}) різних зразків на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину можна зробити висновки, що зі збільшенням виходу летких речовин та вмісту кисню у зразках бурого вугілля спостерігається зменшення умовної в'язкості розчинів. В таблиці 4.6 наведені математичні залежності, що описують графічні залежності, які наведені на рис. 4.7 – 4.12, а на рис. 4.10 – 4.12 – графічний зв'язок фактичного та розрахункового рівня умовної в'язкості систем желатин – ГК.

Таблиця 4.6 – Математичні залежності умовної в'язкості систем желатин-ГК

№	Математична залежність	Статистична оцінка
		R^2
4.4	$\nu = -4,98244 - 0,11185 \cdot HA + 0,31978 \cdot \tau + 0,33934 \cdot V^d$	0,841

4.5	$\nu = 25,62277 - 0,11185 \cdot HA + 0,31978 \cdot \tau - 0,24939 \cdot C^{daf}$	0,733
4.6	$\nu = 2,14487 - 0,11185 \cdot HA + 0,31978 \cdot \tau + 0,28304 \cdot O_d^{daf}$	0,774

*кількість експериментальних результатів n = 40.



Рисунок 4.12 – Взаємозв'язок фактичного та розрахункового рівня умовної в'язкості у системах желатин – ГК1 відповідно математичної залежності (4.4)

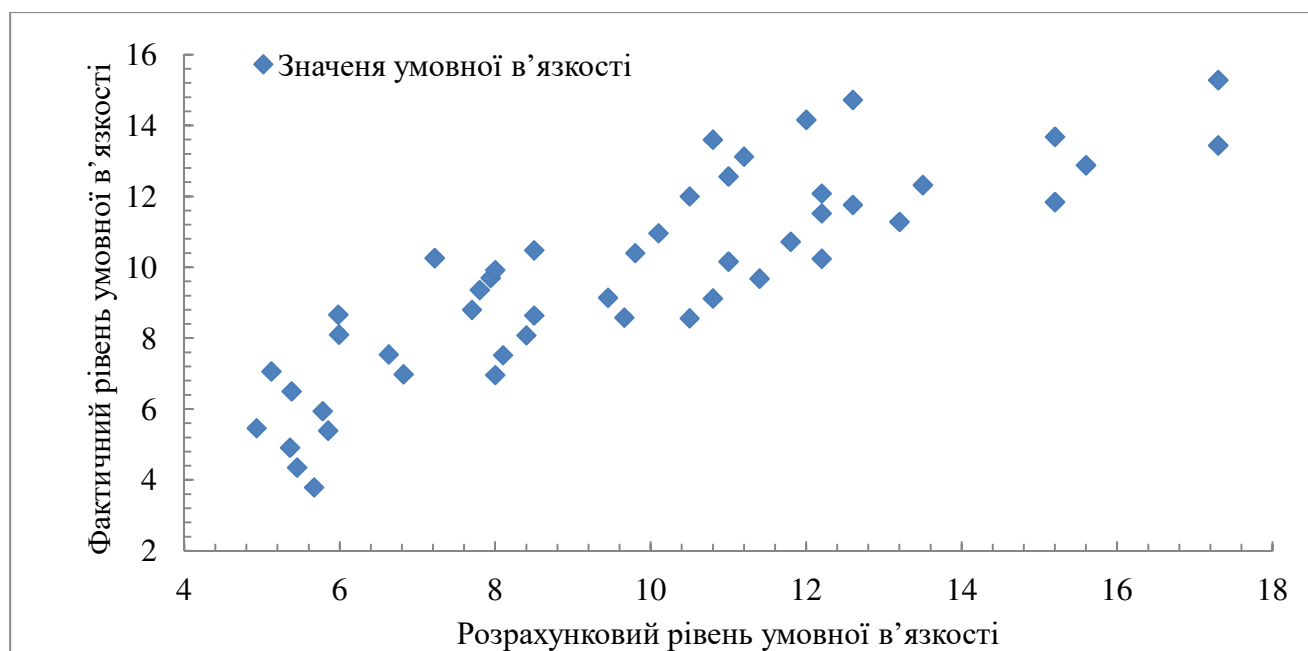


Рисунок 4.13 – Взаємозв'язок фактичного та розрахункового рівня умовної в'язкості у системах желатин – ГК2 відповідно математичної залежності (4.5)

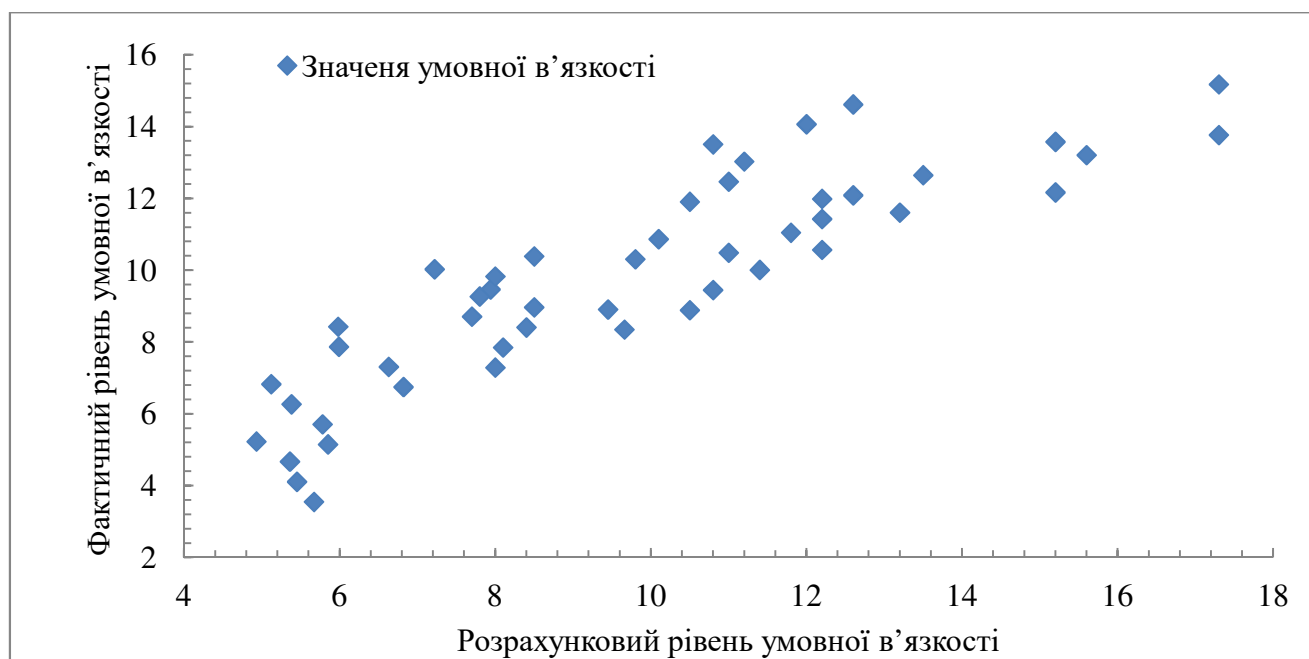


Рисунок 4.14 – Взаємозв'язок фактичного та розрахункового рівня умовної в'язкості у системах желатин – ГКЗ відповідно математичної залежності (4.6)

На рис. 4.15 зображено вплив вмісту ГК з різних зразків бурого вугілля, на рівень температури топлення гідрогелю желатину.

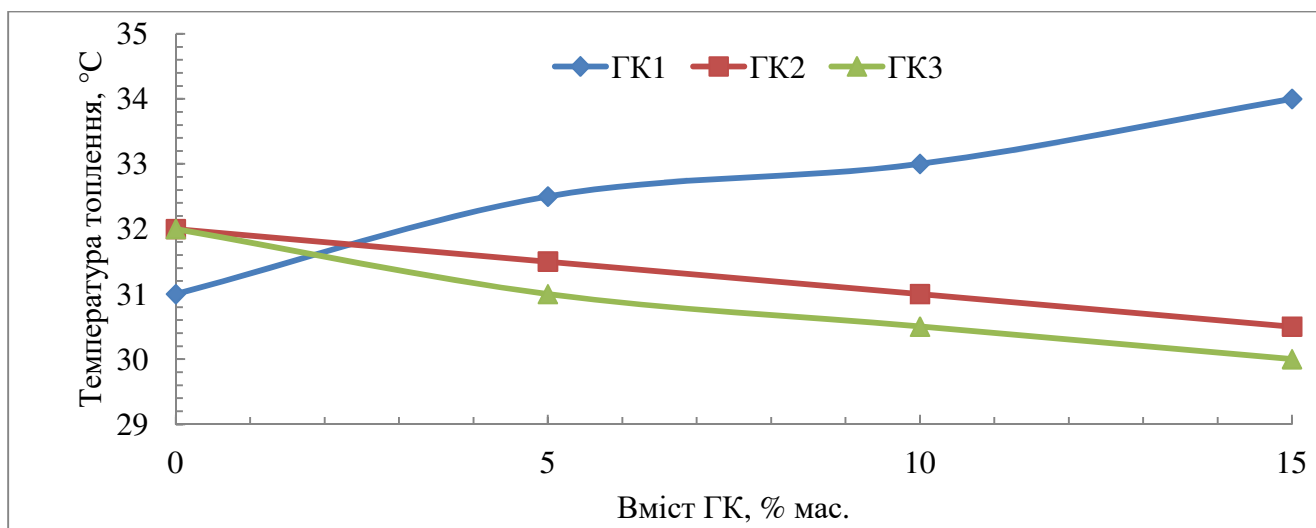


Рисунок 4.15 – Вплив вмісту ГК з різних зразків бурого вугілля, на рівень температури топлення гідрогелю желатину

Аналізуючи наведені вище графіки, можна зробити висновок, що збільшення концентрації ГК, залежно від властивостей бурого вугілля,

призводить як до збільшення (зразок 1), так і до зменшення (зразок 2 і 3) температури топлення гібридних гідрогелей желатину.

На рис. 4.16 зображено вплив вмісту ГК з різних зразків бурого вугілля на рівень температури деградації гібридних гідрогелей желатину.

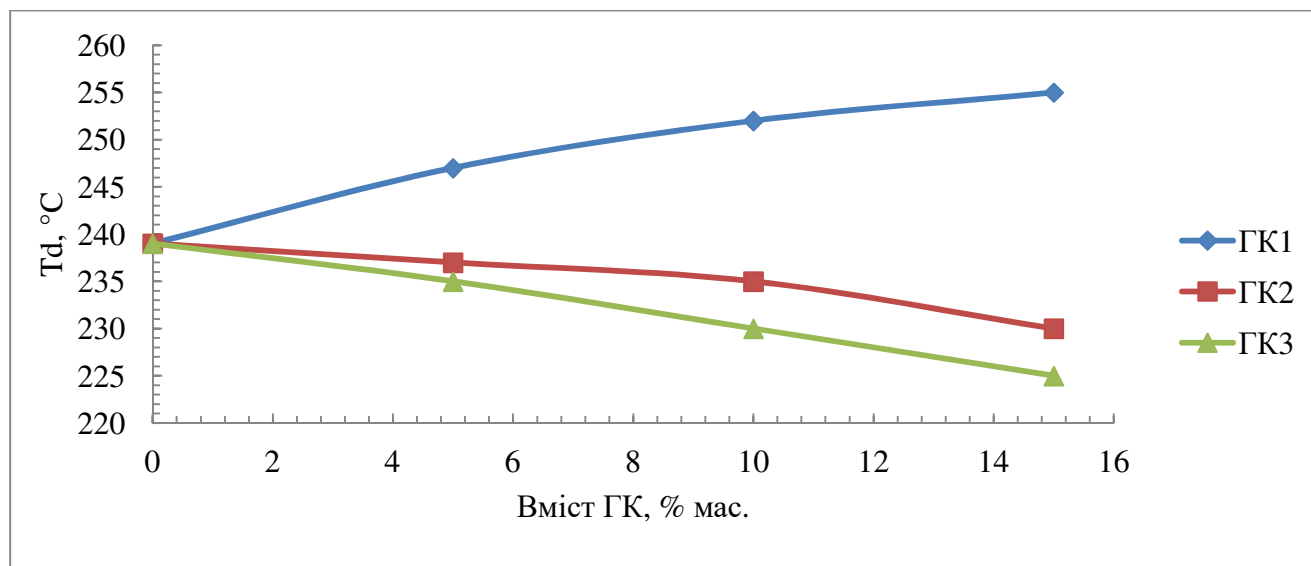


Рисунок 4.16 – Вплив вмісту ГК з різних зразків бурого вугілля, на рівень температури деградації гібридних гідрогелей желатину

Аналізуючи представлені графіки, можна зробити висновок, що збільшення концентрації ГК, залежно від властивостей вихідного вугілля, призводить як до збільшення (зразок 1), так і до зменшення (зразки 2 і 3) температури руйнування гібридних гідрогелей желатину.

На рис. 4.17 показано графічну залежність часу гелеутворення гібридних гідрогелей желатину від вмісту в них ГК. Аналізуючи представлені графіки, можна зробити висновок, що збільшення концентрації ГК, залежно від властивостей вихідного вугілля, призводить як до збільшення (зразок 2, 3), так і до зменшення (зразок 1) часу желатинізації гібридних гідрогелей желатину.

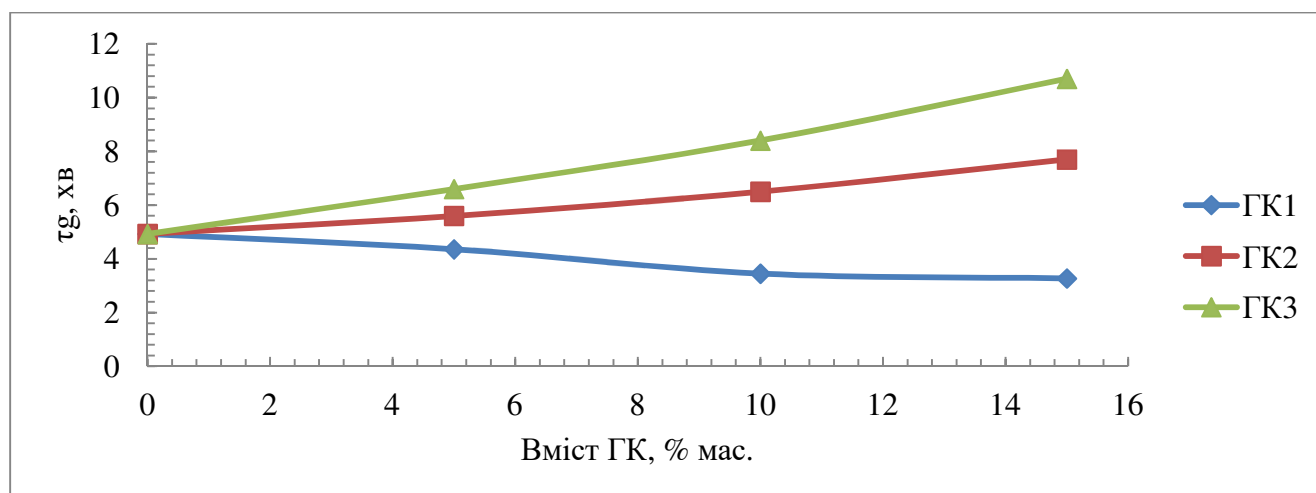


Рисунок 4.17 – Графічна залежність часу гелеутворення гідрогелю желатину від концентрації ГК у ньому

Таким чином, встановлено, що механізм гібридної модифікації в процесах матричного синтезу в системах желатин-ГК пов'язаний конформаційними змінами вторинної структури желатину, перебудовою первинних амідів в суміші желатину з ГК, при цьому желатин зазнає конформаційних змін через його взаємодію з ГК.

ГК діють через взаємодії водневого зв'язку з желатином, потенційно також покращуючи еластичні властивості полімерних гідрогелів. На основі цього можна зробити висновок, що в гібридних системах желатин-ГК ГК переважно взаємодіють з молекулами води та «секвеструють» їх, перешкоджаючи координації з ланцюгами желатину.

Загалом, такий гібридний механізм матричного синтезу систем желатин-ГК дозволяє одержувати гібридні гідрогелі желатину модифіковані ГК, експлуатаційні властивості яких досліджено в наступному розділі.

4.2 Дослідження формування експлуатаційних властивостей гідрогелів желатину в рамках технології гібридної модифікації гуміновими кислотами

На рисунках 4.18 – 4.19 зображено графічні залежності ступеня набрякання і часу появи цвілі в гібридних гідрогелях желатину від концентрації ГК в них, отриманої з різних зразків вугілля.

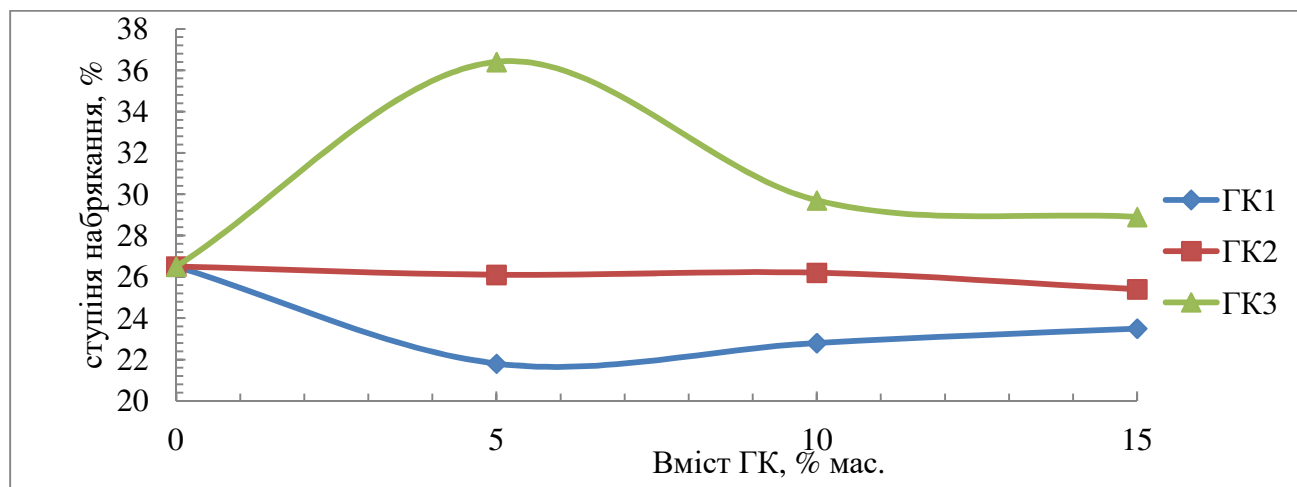


Рисунок 4.18 – Залежність ступеня набрякання гібридних гідрогелей желатину модифікованих ГК

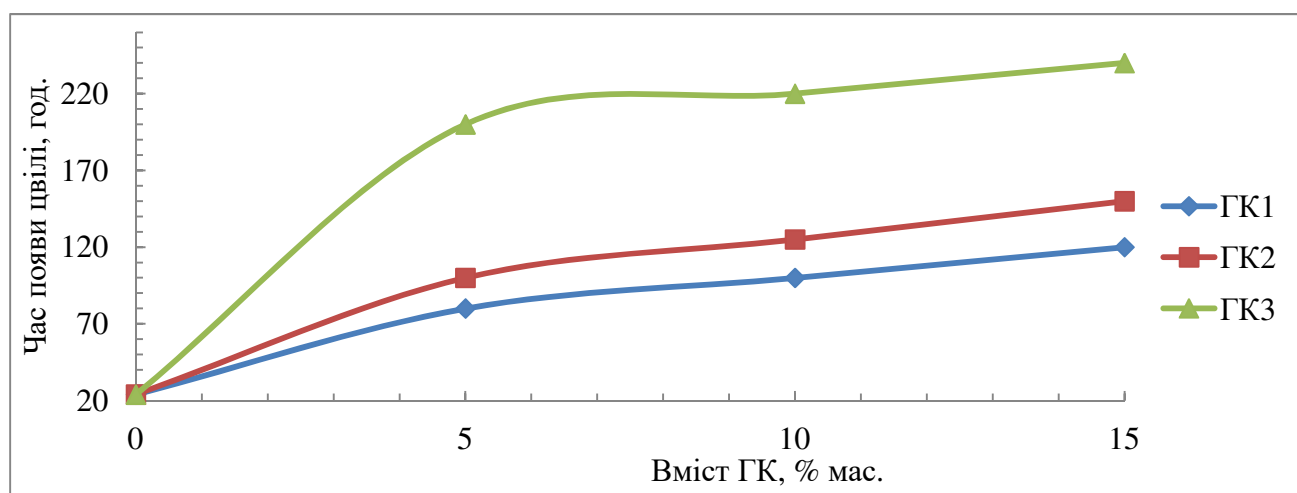


Рисунок 4.19 – Залежність часу появи цвілі у гібридних гідрогелях желатину модифікованих ГК

На рис. 4.20 – 4.222 наведено дослідження біодеградації гідрогелей з бактерицидними властивостями на основі желатину від вмісту різних типів ГК.

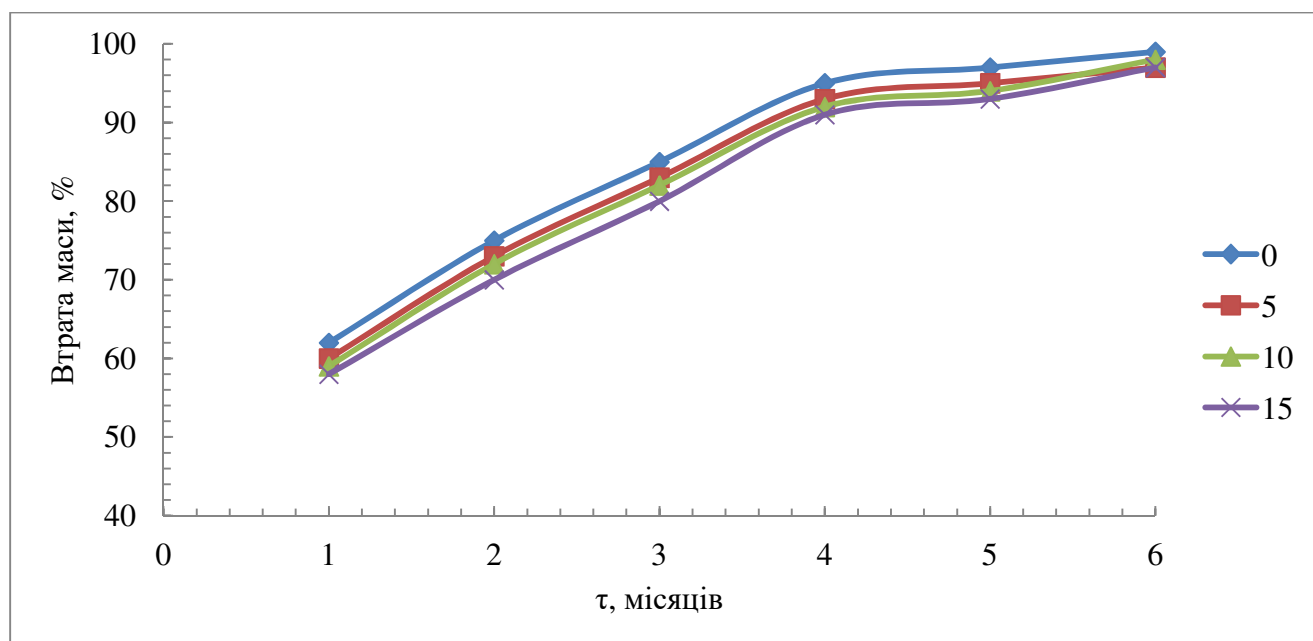


Рисунок 4.20 – Залежність ступеня біодеградації гібридних гідрогелей з бактерицидними властивостями на основі желатину від вмісту ГК, отриманої зі зразка №1

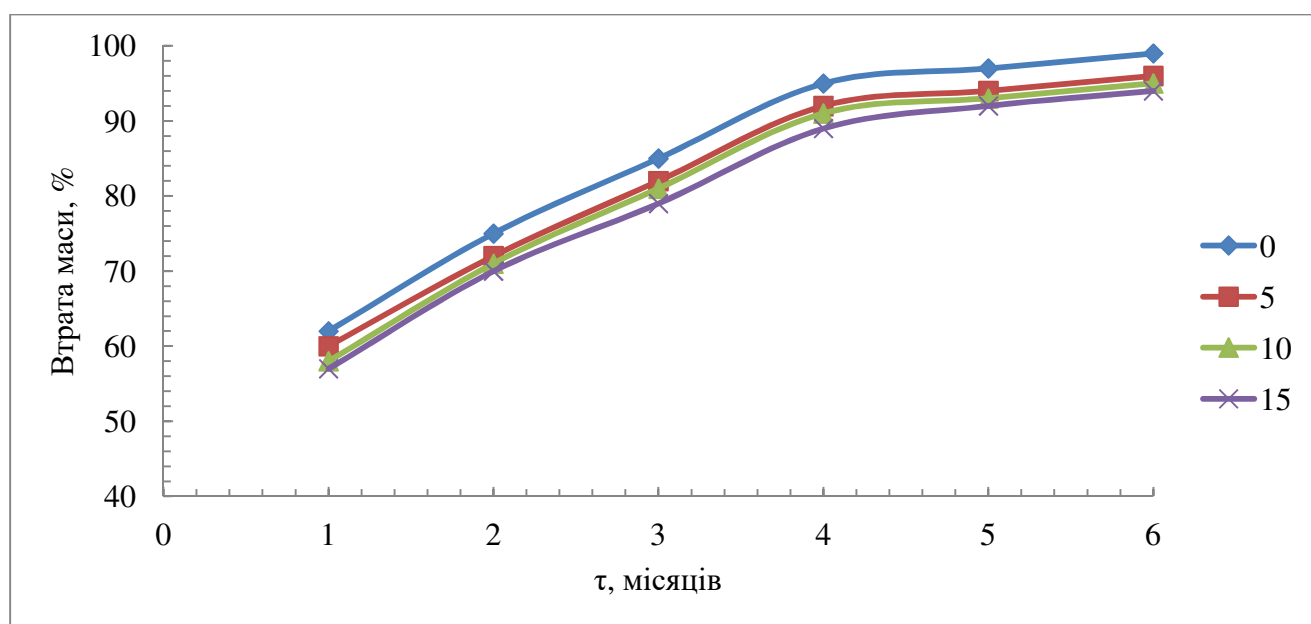


Рисунок 4.21 – Залежність ступеня біодеградації гібридних гідрогелей з бактерицидними властивостями на основі желатину від вмісту ГК, отриманої зі зразка №2

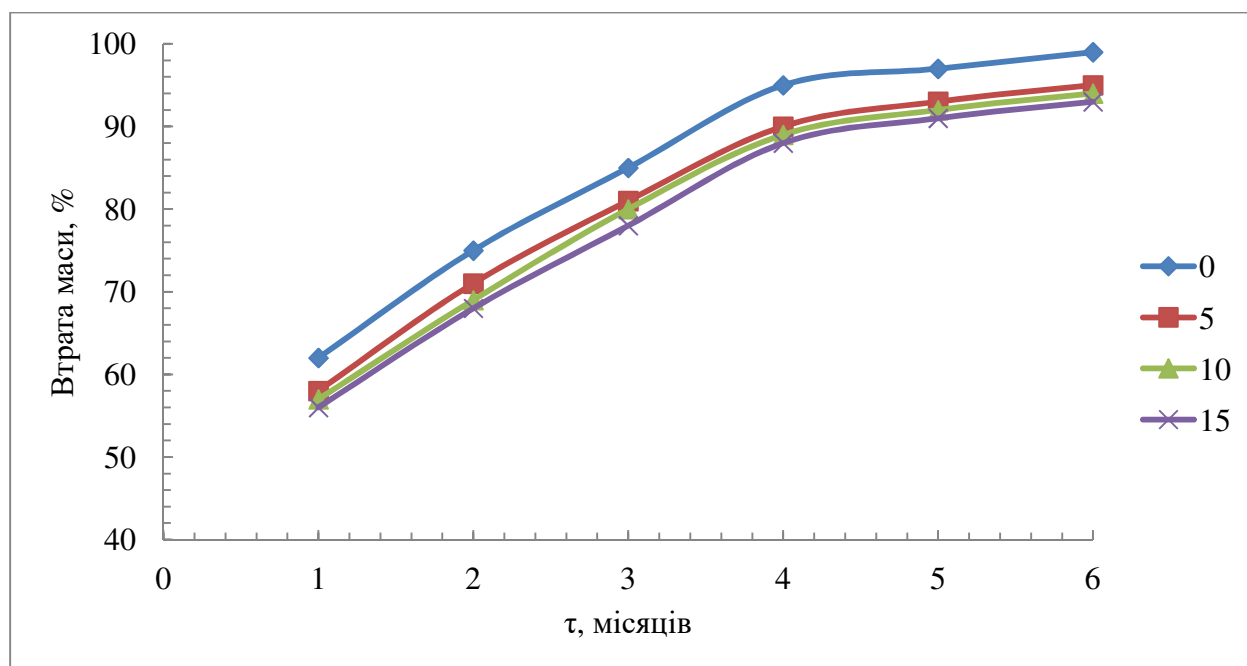


Рисунок 4.22 – Залежність ступеня біодеградації гібридних гідрогелів з бактерицидними властивостями на основі желатину від вмісту ГК, отриманої зі зразка №3

З рис. 4.20 – 4.22 видно, що гібридна модифікація ГК гідрогелів желатину при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів ГК.

В таблиці 4.7 наведені властивості гібридних біодеградабельних гідрогелів желатину модифікованих ГК

Таблиця 4.7 – Властивості гібридних біодеградабельних гідрогелів желатину, модифікованих ГК

Зразок	Вміст ГК, мас. %	Ступінь набрякання, мас. %	Час появи цвілі, год	Час втрати липкості, хв
Чиста композиція желатину		26,5	24	10
1	5	21,8	80	9
	10	22,8	100	8
	15	23,5	120	7
2	5	26,1	100	8
	10	26,2	125	7
	15	25,4	150	6
3	5	36,4	> 900	7
	10	29,7	> 900	6
	15	28,9	> 900	4

З таблиці 4.7 видно, що гібридна модифікація біоградабельних гідрогелей на основі желатину ГК дозволяє отримати гібридні біополімерні гідрогелі з підвищеним ступенем набрякання та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви *Aspergillus* в них. Також гібридна модифікація ГК гібридних біодеградабельних гідрогелів завдяки посиленню процесів структуроутворення призводить до зменшення часу втрати липкості ними та дозволяє надати їм антибактеріальні властивості, які підсилюються аналогічно в ряду $ГК3 > ГК2 > ГК1$ [244]. Ця закономірність підтверджується даними мікроскопічних досліджень, результати яких представлені на рис. 4.23 – 4.25.

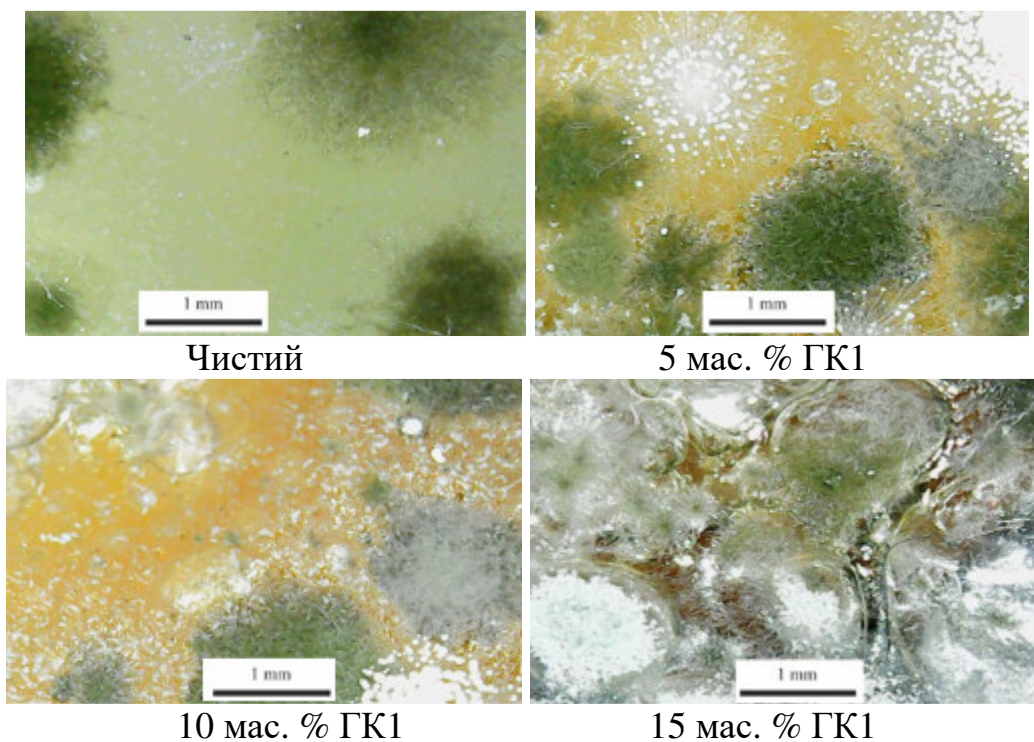
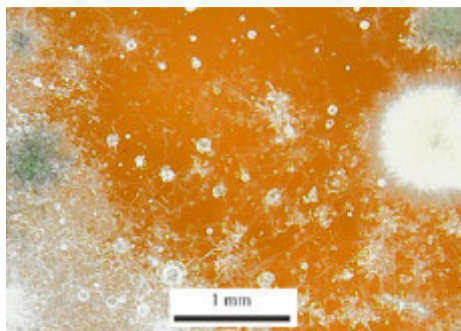
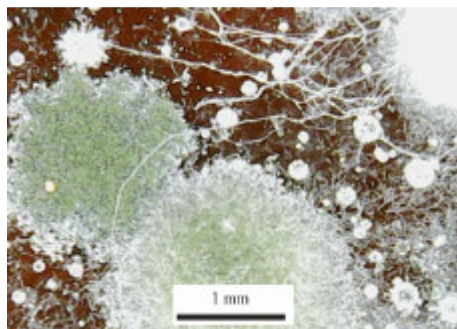


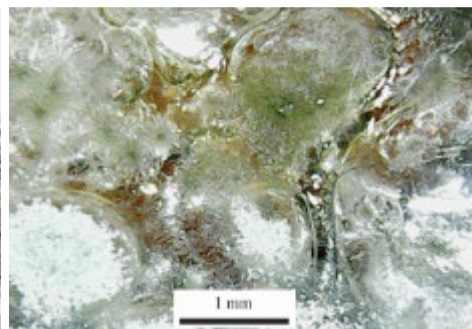
Рисунок 4.23 – Мікрофотографія випробовування антибактеріальних властивостей чистого желатину та гібридних біоградабельних гідрогелей желатину модифікованих ГК1



5 мас. % ГК2

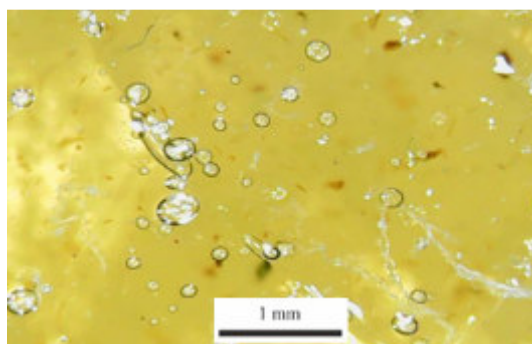


10 мас. % ГК2

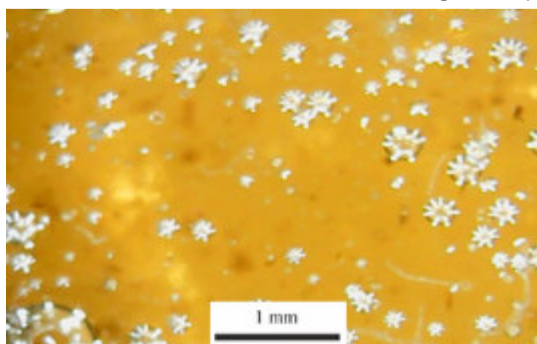


15 мас. % ГК2

Рисунок 4.24 – Мікрофотографія випробовування антибактеріальних властивостей гібридних біоградабельних гідрогелей желатину модифікованих ГК2



5 мас. % ГК3



10 мас. % ГК3



15 мас. % ГК3

Рисунок 4.25 – Мікрофотографія випробовування антибактеріальних властивостей гібридних біоградабельних гідрогелей желатину модифікованих ГК3

З мікрофотографій видно, що зі збільшенням вмісту ГК у досліджуваних гібридних біоградабельних гідрогелях желатину спостерігається більша агломерація полімеру, що свідчить про посилення процесів структуроутворення в них. Видно, що гібридна модифікація ГК в рамках матричного синтезу гідрогелів на основі желатину дозволяє підвищити їх ступінь набрякання, який зростає в ряду $GK3 > GK2 > GK1$. Ефект посилення агломераційних процесів у досліджуваних зразках гібридних гідрогелевих композиціях желатину призводить до підвищення антисептичного впливу ГК і збільшується в аналогічному ряду $GK3 > GK2 > GK1$.

За визначеним комплексом експлуатаційних властивостей одержані гібридні біоградабельні гідрогелі желатину модифіковані ГК рекомендовані для одержання антибактеріальних гелів, патчів, масок для шкіри людини, а також для виготовлення пакувальних капсул для біологічно-активних речовин.

За для дослідження ефективності одержання біологічно-активних антибактеріальних патчів з гібридних біоградабельних желатининових гідрогелів, модифікованих ГК, експериментально вивчені процеси одержання біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу. В першу чергу оцінювалася структурна завершеність в модельних розчинах біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі агар-агару з водою та 10 мас. % ГК. Ґрунтуючись на схемі взаємодії полімерних молекул агар-агару з водою, яка приведена в роботі [3], було припущено, що процес гідратаційної взаємодії макромолекул полімеру з водою в присутності ГК може бути досить тривалим і не закінчуватися при охолодженні до 25 °C, оскільки концентрація розчинів нижче концентрації гелеутворення. З цією метою виміряні реологічні характеристики розчинів безпосередньо після приготування і охолодження, через тиждень і через 30 днів. Залежність в'язкості розчинів агар-агару з водою та 10 мас. % ГК від концентрації агар-агару та часу їх утворення наведені на рисунку 4.25. Найбільші зміни спостерігаються для розчинів через місяць після їх приготування, особливо для великих концентрацій. Це підтвердило припущення про довготривалий характер процесів внутрішньої

організації в розчинах полімеру. У зв'язку з цим всі виміри проводилися з розчинами, витриманими не менше місяця.

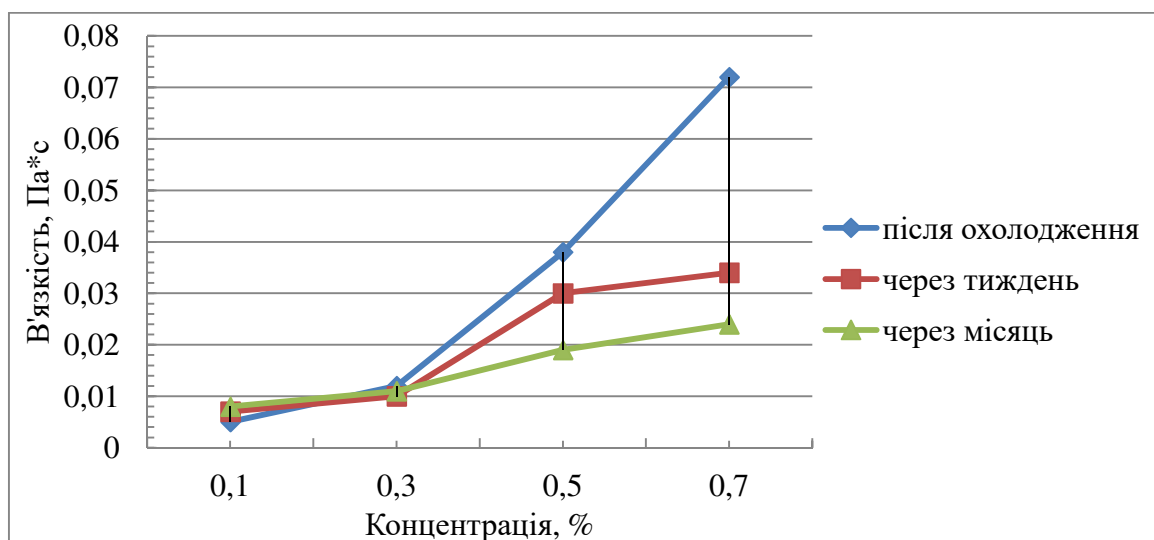


Рисунок 4.26 – Залежність в'язкості розчинів агар-агару з водою та 10 мас. % ГК від концентрації агар-агару та часу їх утворення

Концентраційна залежність в'язкості, наведена на рисунку 4.26, ілюструє істотні зміни динамічних характеристик розчинів при різних часових режимах утворення. Прокоментувати наведену залежність можна наступним чином: підвищення часу утворення гідрогелів говорить про помітний внесок міжчасткових взаємодій в створення ієрархічних організацій.

Точка, при концентрації 0,3 %, представляється дуже цікавою з точки зору припущення про особливості міжмолекулярної взаємодії двох підсистем: полімеру і розчинника. Хоча для однозначного твердження про зміну механізму в'язкості при певній концентрації недостатньо, можна припустити, що концентрація 0,3 % (або точка поблизу неї) поділяють, як описано вище, області з різною кількістю парних взаємодій в системах:

- вода – вода;
- вода – полімер;
- полімер – полімер.

Цілком ймовірно, що графік на рисунку 4.26 являє собою адитивну систему з кількох ділянок, кожен з яких описує самотійну залежність в'язкості від концентрації агар-агару. Тільки для розчину гідрогелю, який отримували впродовж 30 днів у всьому діапазоні концентрацій спостерігається задовільна лінійна залежність. Згідно з існуючими реологічними моделями це може пояснюватися неоднаковим руйнуванням полімерної структурної організації при різних швидкостях.

Далі експериментально досліджено ефективність гелеутворення в умовах висококонцентрованих розчинів агар-агару з різним вмістом полімерної частини та активних речовин в присутності 10 мас. % ГК – таблиця 4.6. Важливо відмітити, що композиції з найбільшим часом втрати липкості та плівкоутворення містять 25 % агар-агару та 50 % молока та меду, тому що саме для них буде характерний якнайдовший час дифузії активних речовин до організму людини.

Таблиця 4.6 – Дослідження ефективності гелеутворення в умовах висококонцентрованих розчинів агар-агару з різним вмістом полімерної частини та активних речовин в присутності 10 мас. % ГК

Вміст агар-агару, мас. %	Вміст води, мас. %	Вміст ГК, мас. %	Вміст молока та меду, мас. %	Час втрати липкості, хв.	Час утворення плівки, хв.
25	65	10	-	1,5	13
25	40	10	25	2,5	18
25	15	10	50	3	20
50	40	10	-	1,5	10
50	15	10	25	2	15

В ході дослідження дійшли наступних висновків:

- встановлено, що тільки для розчинів гідрогелю, який отримували впродовж 30 днів у всьому діапазоні концентрацій спостерігається задовільна лінійна залежність;

- показано, що у композиціях, які складаються виключно з агар-агару та води спостерігається найменший час втрати липкості та плівкоутворення. При цьому, при збільшенні вмісту агар-агару с 25 до 50 % можна побачити найбільш швидкі процеси втрати липкості та плівкоутворення.

- встановлено, що композиції з найбільшим часом втрати липкості та плівкоутворення містять 25 % агар-агару та 50 % молока та меду, тому що саме для них буде характерний якнайдовший час дифузії активних речовин до організму людини.

В таблиці 4.8 наведені дані щодо впливу різного вмісту ГК на час втрати липкості і появи цвілі на поверхні біологічно-активних полімерних гідрогелевих патчів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину. З табл. 4.7 видно, що введення до складу біологічно-активних полімерних гідрогелевих патчів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину ГК посилює процеси структуроутворення, що призводить до підвищення в'язкості всіх досліджуваних композицій.

Таблиця 4.8 – Вплив різного вмісту ГК на втрату липкості і появи цвілі на поверхні біологічно-активних полімерних гідрогелевих патчів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину

		0 мас. %	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %
Час втрати липкості, хв	ГК1	10	9	8	7
	ГК2		8	7	6
	ГК3		7	6	4
Час появи цвілі, годин	ГК1	24	80	100	120
	ГК2		100	125	150
	ГК3		Не з'являється	Не з'являється	Не з'являється

Наступні дослідження проводили для визначення впливу модифікації ГК на найважливіші експлуатаційні властивості біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину: ступінь набухання та вплив на волого-ліпідний баланс шкіри. У таблиці 4.9 наведено експлуатаційні властивості біологічно активних полімерних

гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину, модифікованих ГК.

Таблиця 4.9 – Експлуатаційні властивості біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину, модифікованих ГК

Зразок	Вміст ГК3, мас. %	Ступінь набухання, мас. %	Волого-ліпідний баланс шкіри, %	
			Волога	Ліпіди
Чисті полімерні гідрогелеві матеріали на основі желатину		19,82	58-60	52-54
полімерні гідрогелеві матеріали на основі желатину, модифіковані ГК	5	27,17	60-62	54-56
	10	26,83	62-64	56-58
	15	23,21	64-66	58-60

Також експериментально виявлено вплив гібридної модифікації ГК біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину на кінетику ступіня набухання та волого-ліпідного балансу шкіри. Результати цих досліджень показані на рис. 4.27 – 4.28.

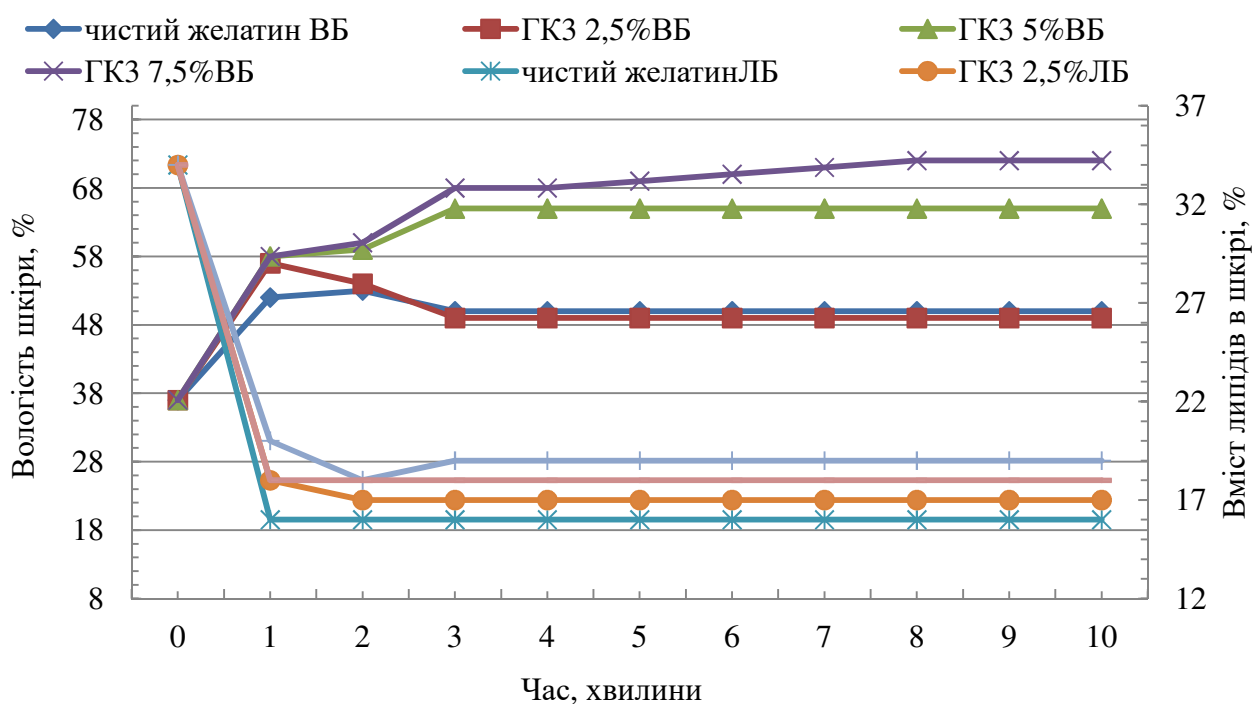


Рисунок 4.27 – Вплив гібридної модифікації ГК біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину на кінетику вологості (ВВ) та ліпідного (ЛБ) балансу шкіри

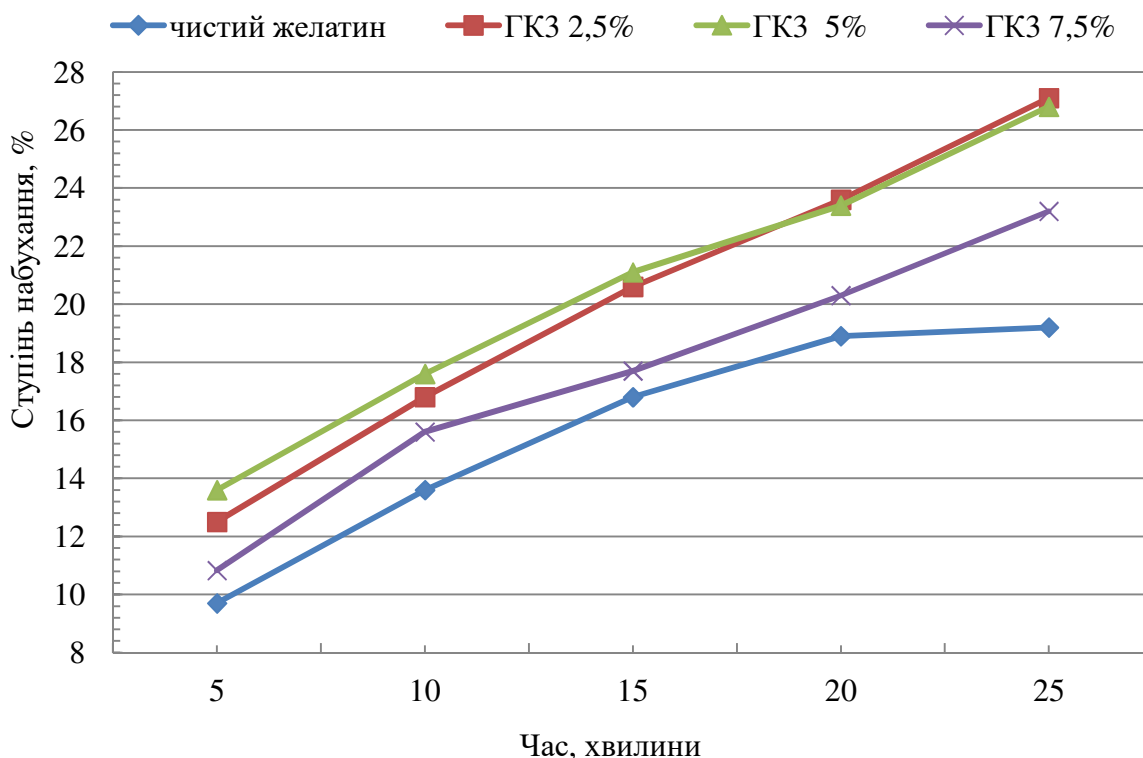


Рисунок 4.28 – Вплив гібридної модифікації ГК біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину на кінетику ступеня набухання

З наведених на рис. 4.27 – 4.28 даних видно, що зі збільшенням вмісту ГК у досліджуваних біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину спостерігається підвищення ступеня їх набухання, що супроводжується поліпшення процесів регуляції водно-ліпідного балансу шкіри. Власне, можна стверджувати, що гібридної модифікації ГК біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину дає змогу отримувати розумні трансдермальні біологічно активні гідрогелі для тривалої та рівномірної регуляції водно-ліпідного балансу шкіри, що добре узгоджується з результатами досліджень в роботі [244].

Далі для одержання мікрогольчастих патчів була створена 3D модель пластини розміром 72 мм на 42 мм для створення форми на 3D принтері – рис. 4.29. Мікроголочки розташовані в масиві 7×7 на площі 1 см^2 . Мікроголка має конічну форму із середньою висотою основи та шириною 1575 ± 20 та 360 ± 20 мкм ($n = 10$).

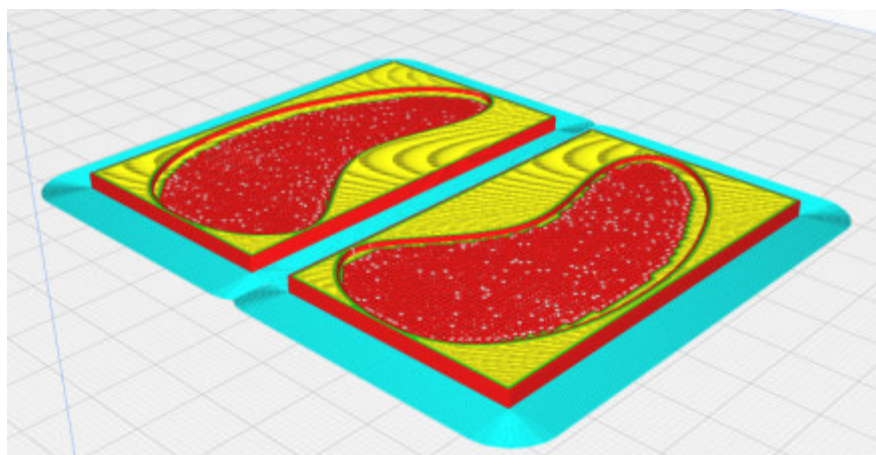


Рисунок 4.29 – Візуалізація роботи 3D-принтера при друку патчів мікроголками

Надруковані на 3D-принтері трансдермальних гідрогелевих мікроголках фотографії форми та зображення під мікроскопом поверхні виїмок для мікроголок у формі показані на рис. 4.30.

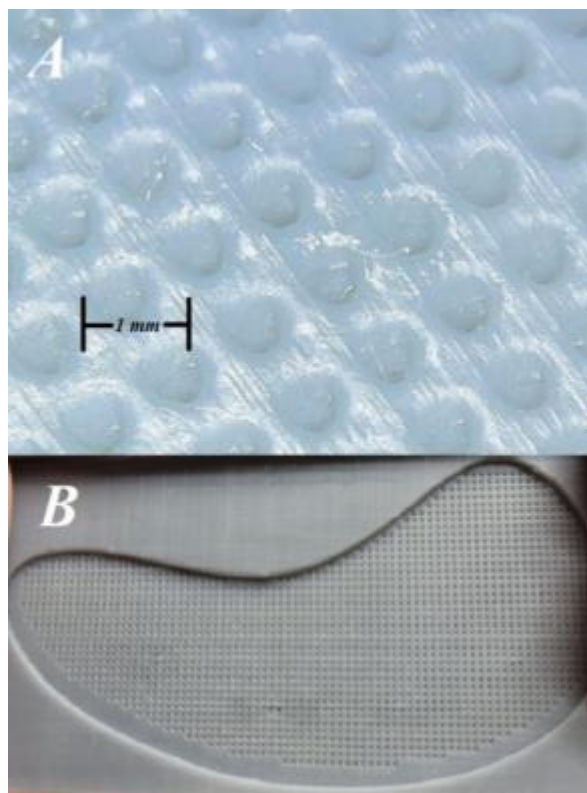


Рисунок 3.30 – 3D-друковане мікроскопічне зображення розташування мікроголок (А) і форми для одержання і трансдермальних мікрогольчастих патчів біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину (В)

Мікроскопічне зображення отворів для формування мікроголок, заповнених біологічно активними полімерними гідрогелями на основі желатину, гібридно модифікованих ГК, показано на рис. 4.31.



Рисунок 4.31 – Мікроскопічне зображення отворів для формування мікроголок, заповнених біологічно активними полімерними гідрогелями на основі желатину, гібридно модифікованих ГК

Мікроголкові патчі біологічно-активних полімерних гідрогелів на основі желатину, гібридно модифікованих ГК та мікроскопічні зображенням поверхневого розташування мікроголок наведені на рис. 4.32.

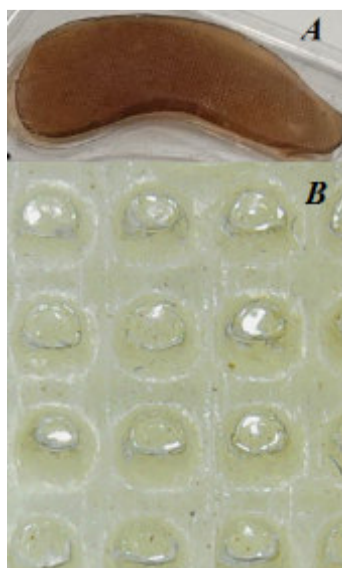


Рисунок 4.32 – Фото мікроголкових патчів біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину, гібридно модифікованих ГК (А) та мікроскопічні зображення поверхневого розташування мікроголок (В)

Фактично, завдяки гібридній модифікації ГК біологічно активних полімерних гідрогелів на основі желатину стає можливим перевести шкіру з злегка волого-жирного твердого стану в дуже волого-жирний еластичний стан.

В цілому важливо відмітити, що модифікація ГК біополімерних гідрогелів на основі желатину дозволяє отримати біологічно активні полімерні гідрогелеві матеріали для регулювання водно-ліпідного балансу з підвищеним ступенем набухання. Так, з вихідних значень вологи 34 – 36 % та жирності 8 – 10 шкіри відбувається їх підвищення до 58 – 66 % та 52 – 60 %, відповідно. Фактично, завдяки використанню розроблених біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину, модифікованих ГК, стає можливим перетворення стану від слабоволого-жирної жорсткої до сильно волого-жирної еластичної шкіри. Ефект покращення водно-ліпідного балансу шкіри посилюється разом із вмістом ГК.

4.3 Висновки за розділом 4

1. Розроблено наукові основи гібридній модифікації ГК гідрогелів желатину, яка відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок водневих зв'язків між гуміновими речовинами та желатином, перебудови первинних амідів в суміші желатину з гуміновими речовинами вугілля, які при взаємодії з молекулами води «секвеструють» їх, перешкоджаючи координації з ланцюгами желатину та викликають конформаційні зміни вторинної структури желатину.

2. Узагальнено вплив ГК на процеси структуроутворення в матричних процесах одержання полімерних гідрогелів на основі желатину, підкреслено його різну природу для різних гідрогелів. З одержаних результатів дослідження впливу показників ступіня метаморфізму бурого вугілля (V^d , C^{daf} , O^{daf}_d) різних

зразків на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину можна зробити висновки, що зі збільшенням ступеня метаморфізму, виходу летких речовин та вмісту кисню у зразках бурого вугілля спостерігається зменшення умовної в'язкості гібридних гідрогелей желатину.

3. Встановлено, що технологія гібридної модифікації ГК гідрогелей на основі желатину дозволяє отримати гібридні біодеградабельні гідрогелі з підвищеним ступенем набрякання та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви *Aspergillus* у них. Гібридна модифікація ГК біодеградабельних гідрогелів желатину завдяки посиленню процесів структуроутворення призводить до зменшення часу втрати липкості ними та дозволяє надати їм антибактеріальні властивості, які підсилюються аналогічно в ряду $GK3 > GK2 > GK1$.

4. За визначеним комплексом експлуатаційних властивостей одержані гібридні біодеградабельні гідрогелі желатину модифіковані ГК рекомендовані для одержання антибактеріальних гелів, патчів, масок для шкіри людини, а також для виготовлення пакувальних капсул для біологічно-активних речовин. Показано, що завдяки використанню розроблених біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу на основі желатину, модифікованих ГК, стає можливим перетворення стану від слабоволого-жирної жорсткої до сильно волого-жирної еластичної шкіри.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА МАТЕРІАЛИ

На основі літературного огляду, доведено високу актуальність використання ГР та їхніх похідних задля модифікації різних типів біодеградабельних пластиків у вигляді тари, пакування та плівок. Враховуючи природні антибактеріальні та антимікробні властивості, легку доступність і відповідні фізико-хімічні властивості, ГК може бути ідеальним кандидатом для гібридної модифікації ГПМЦ для одержання гібридних біодеградабельних плівок з антибактеріальною здатністю. Такі гібридні біодеградабельні плівки з антибактеріальною здатністю можуть бути одержані шляхом матричного синтезу ГПМЦ та ГК за рахунок реакцій комплексоутворення та інших молекулярних зв'язків.

Фактично створення науково-технологічних основ гібридної модифікації ГК біодеградабельних плівок направлене на комплексне вирішення актуальної проблеми сучасної економіки та суспільства, пов'язаної з необхідністю заміни широко розповсюджених важкоутілізуємих матеріалів на біодеградальні. В даному розділі проведені дослідження з фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації ГК одержання та властивостей гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС та ГПМЦ з використанням гібридної антибактеріальної модифікації ГК.

5.1 Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гуміновими кислотами плівок полівинілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози

В рамках фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації ГК ПВС методом ІЧ-спектроскопії експериментально визначені характерні піки

молекулярних систем ПВС-ГК та встановлено характер можливої взаємодії між функціональними групами ПВС та ГК. ІЧ-спектри вихідних ГК і ПВС та зразків систем ПВС – 5 мас. % ГК і ПВС – 10 мас. % ГК в спектральній шкалі від 650 до 4000 cm^{-1} наведено на рис. 5.1.

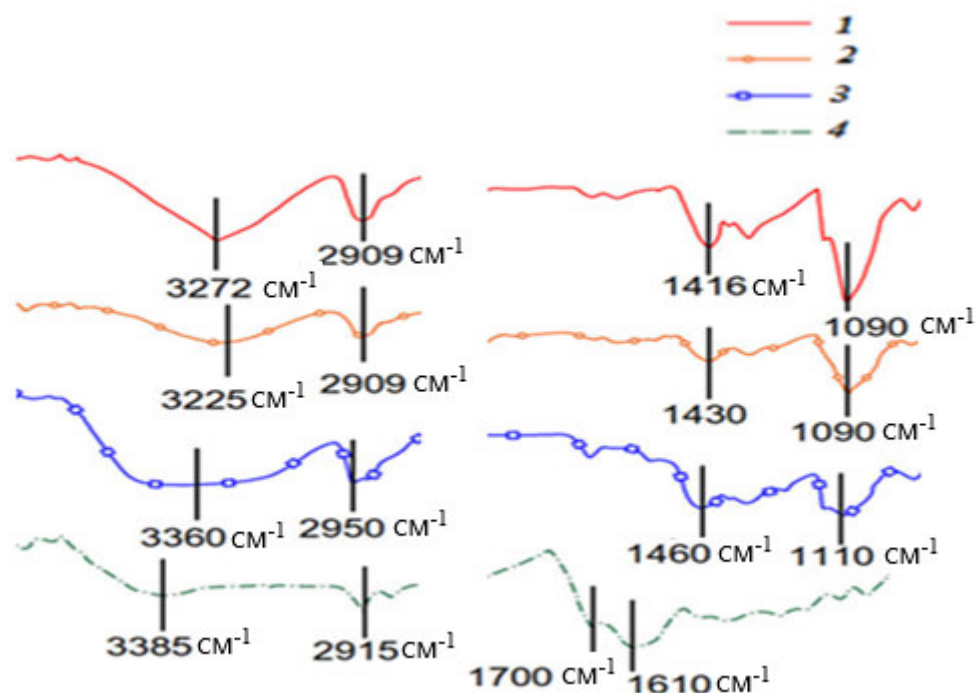


Рисунок 5.1 – ІЧ-спектри: 1 – ГКЗ, 2 – ПВС, 3 – ПВС +5 мас. % ГКЗ, 4 – ПВС+10 мас. % ГКЗ

Типові смуги чистого ПВС, включають смугу коливань $-\text{CO}$ на 1108 cm^{-1} , смугу коливань $\text{C} - \text{C}$ на 1459 cm^{-1} , смугу коливань $\text{C} - \text{H}$ на 2952 cm^{-1} і широкую смугу коливань $-\text{OH}$ з центром біля 3360 cm^{-1} [250]. Смуга коливань $-\text{OH}$ чистого ПВС була розширена через кристалізацію ланцюгів полімеру та створення водневих зв'язків між гідроксильними групами ланцюгів ПВС під час процесу структурування. ІЧ-спектри також демонструють загальні характерні смуги для вихідних ГК при 1612 , 1704 , 2910 і 3390 cm^{-1} . Смуга на 1612 cm^{-1} відноситься до валентної вібрації $\text{C} - \text{C}$ [251]. Смуга на 1704 cm^{-1} пов'язана з коливаннями зв'язків $-\text{CO}$ карбоксильної групи із незначною кількістю кетонів [252, 253]. Смуга на 2910 cm^{-1} пов'язана з аліфатичним CH -асиметричним режимом розтяжних коливань у метильних та/або метиленових групах.

Смуга при 3390 см^{-1} відповідає валентній вібрації --OH в карбоксильній групі, а також спиртовим і фенольним гідроксильним групам. Смуга при цьому хвильовому числі широка через наявність інтенсивного водневого зв'язку за участю цих груп [254].

Подібні типові піки вихідних ГК і ПВС, можна спостерігати в ІЧ-спектрах, що відповідають системам ПВС – 5 мас. % ГК і ПВС – 10 мас. % Однак ІЧ-спектри систем ПВС – 5 мас. % ГК і ПВС – 10 мас. % ГК показують, що смуга, пов'язана з OH -групами ГК, була об'єднана з широкою смугою --OH від ПВС і призвела до нової смуги шляхом зміщення до нижчих хвильових чисел з центром прибл. 3226 і 3272 см^{-1} , відповідно.

На основі результатів ІЧ-спектроскопії, можна припустити, що при гібридній модифікації ГК ПВС розвивається диполь-дипольна взаємодія у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами ГК [255] – рис. 5.2.

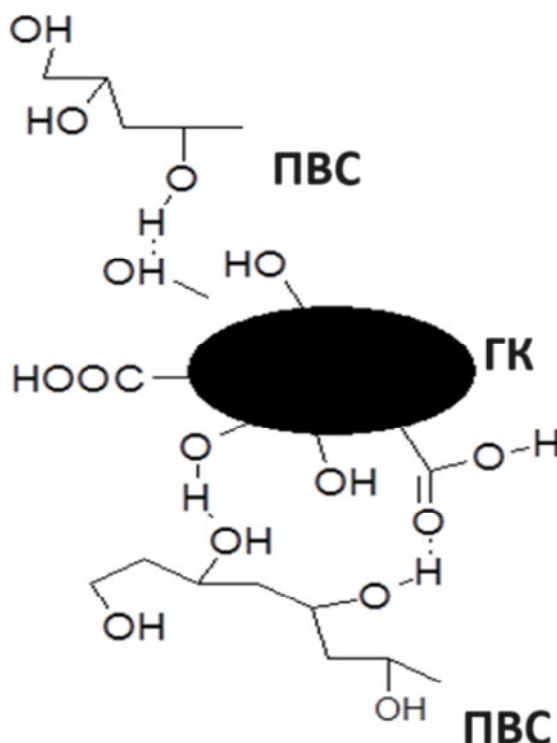


Рисунок 5.2 – Механізм диполь-дипольної взаємодії у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами ГК

Можна зробити висновок, що при гібридній модифікації ПВС ГК між функціональними групами ГК і ПВС виникли деякі додаткові молекулярні взаємодії, окремих водневих зв'язків між ланцюгами ПВС внаслідок кристалізації під час процесу структурування ланцюгів. Дані припущення добре узгоджуються з результатами XRD досліджень композицій ПВС з різним вмістом ГК, які наведені на рис. 5.3.

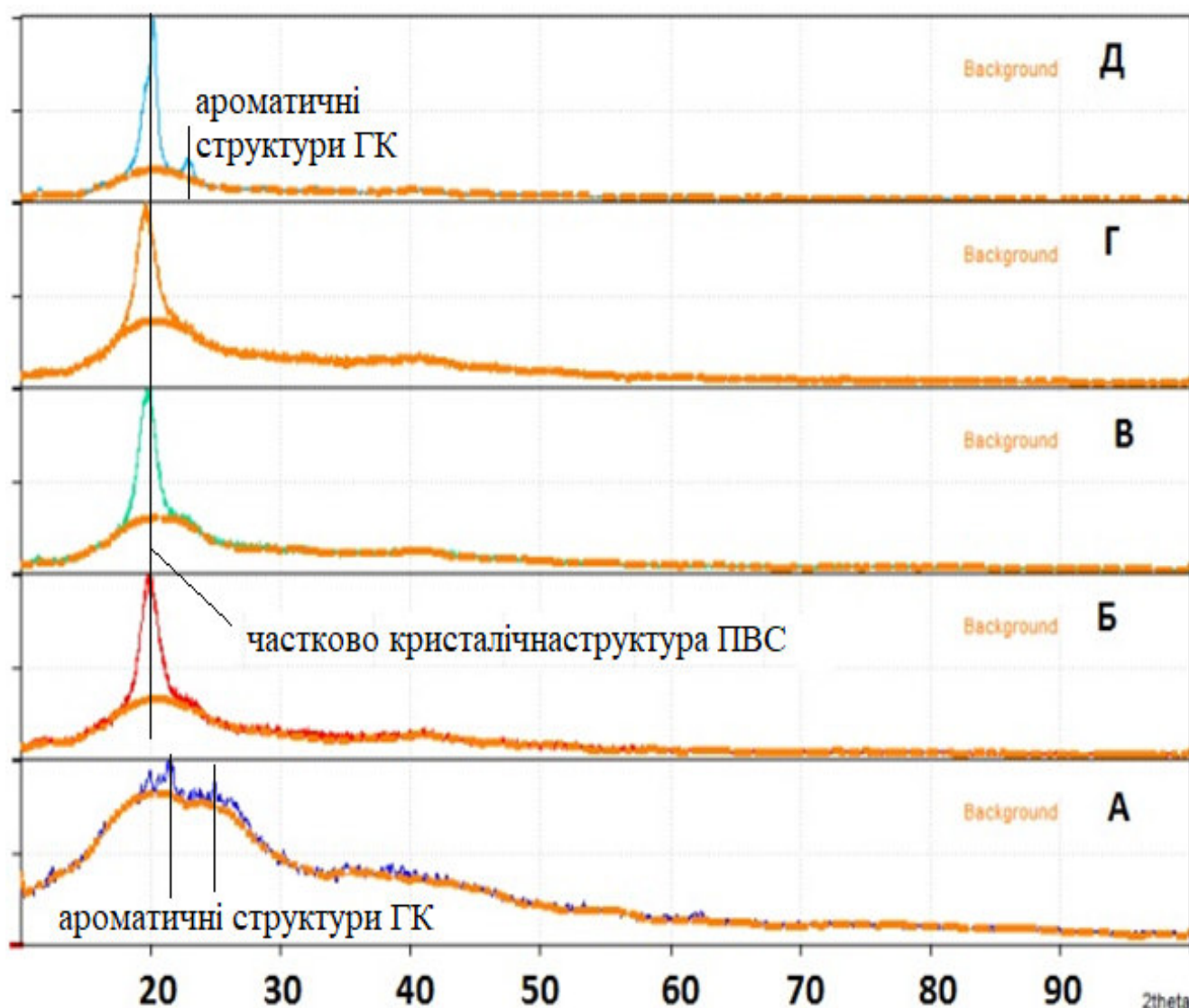


Рисунок 5.3 – XRD спектри: А – ГК3, Б – ПВС, В – ПВС +5 мас. % ГК3, Г – ПВС+10 мас. % ГК3, Д – ПВС+15 мас. % ГК3

Іншими словами, результати ІЧ-спектроскопії підтвердили структуру систем ПВС – ГК і вказали на роль ГК, як агентів зшивання в гібридних системах

ПВС – ГК. Результати показують, що на додаток до кристалізації ланцюгів ПВС, ГК діють як активні центри для взаємодії з функціональними гідроксильними групами ПВС, викликаючи агрегування ланцюгів ПВС та створення надмолекулярної структури в системах ПВС – ГК. Спектр XRD чистої композиції ПВС демонструє яскраво виражений широкий пік при 20° , який відноситься до частково кристалічної структури ПВС, цей пік збільшує інтенсивність при збільшенні вмісту ГК в композиціях ПВС. Ароматичні структури ГК проявляються лише в спектрі XRD системи ПВС+15 мас. % ГКЗ при 27° та можуть бути віднесені до більш конденсованих структур вуглецю. Вплив ГК на кристалічну структуру ПВС при додаванні їх на рівні 5, 10 та 15 мас. % проявляється у збільшенні інтенсивності піку кристалів ПВС при 20° , а також, як показали розрахунки за формулою Шерера (Таблиця 5.1), значному укрупненню середнього розміру нанокристалітів ПВС з 15,3 до 23,7 нм. Фактично, у великих кількостях ГК впливають на кристалічну структуру ПВС, викликаючи утворення більш неупорядкованої організації.

Таблиця 5.1 – Характеристика кристалічних структур з даних XRD- аналізу ПВС, модифікованого ГК

Зразок	$2\theta, ^\circ$	Інтенсивність, од.	Розмір кристалів D , нм
ПВС	20,2	271	15,3
ПВС – 5 мас. % ГК	20,1	313	18,3
ПВС – 10 мас. % ГК	20,3	405	22,6
ПВС – 15 мас. % ГК	20,2	420	23,7

Термограми, отримані в результаті ДСК-аналізу для вихідного ПВС, систем ПВС – 5 мас. % ГК та ПВС – 10 мас. % ГК в діапазоні температур від -40 до 230°C , продемонстровані на рис. 5.4. Усі зразки демонстрували майже ідентичну термічну поведінку завдяки ендотермічним пікам вище 215°C , що відповідають їх температурі топлення T_m .

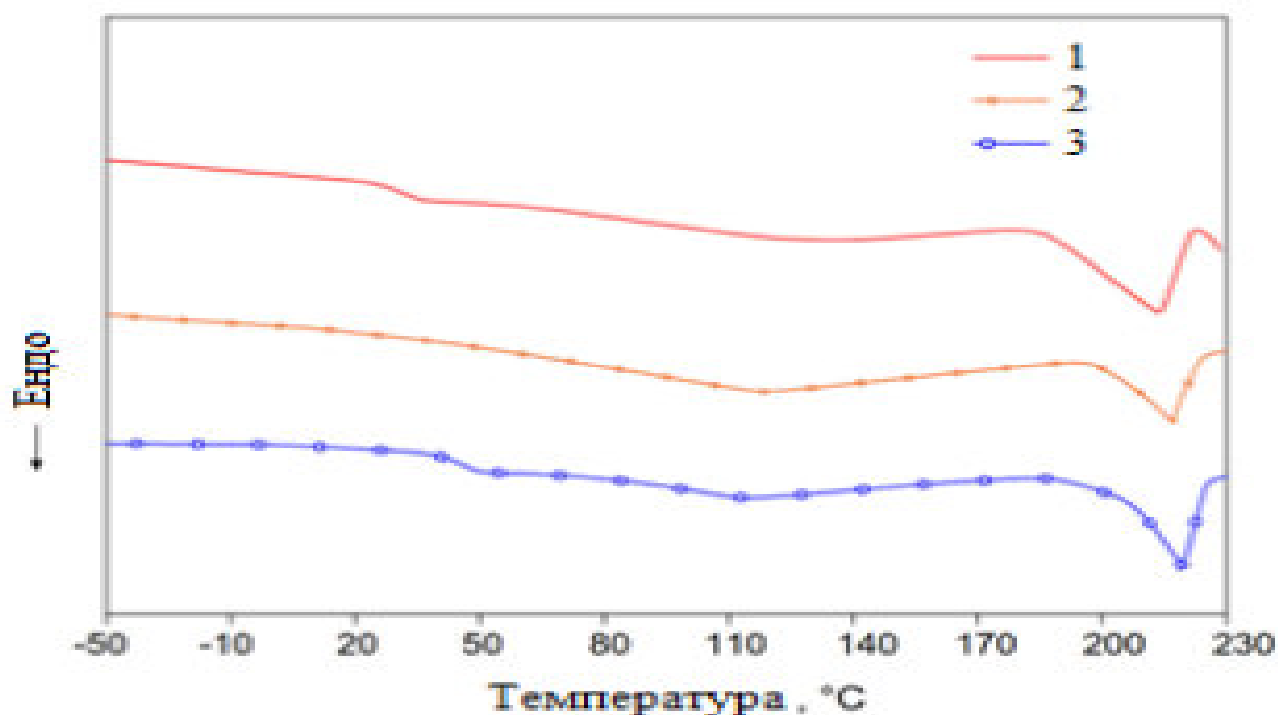


Рисунок 5.4 – ДСК-термограми: 1 – ПВС, 3 – ПВС +5 мас. % ГКЗ,
4 – ПВС+10 мас. % ГКЗ

Результати показали, що T_m вихідного ПВС збільшено на 2,4 °С шляхом включення 5 мас. % ГК. Однак при додаванні 10 мас. % ГК спостерігали збільшення T_m майже на 5,7 °С. Підвищена температура топлення систем ПВС – ГК, може бути пов'язана з їх підвищеними значеннями гелевої фракції та утворенням більших зон зшивання всередині гібридних систем ПВС – ГК. Таблиця 5.2 показує, що при введенні 5 і 10 мас. % ГК в ПВС відсоток кристалічності збільшувався приблизно на 50 %: 14,5 та 26,4 %, відповідно.

Таблиця 5.2 – Теплові властивості типових гібридних систем ПВС – ГК

Зразок	T_m , °C	ΔH_f , Дж/г	X_c , %
ПВС	215,6	54,8	39,5
ПВС – 5 мас. % ГК	218,0	58,9	45,2
ПВС – 10 мас. % ГК	221,3	63,0	49,9

Можна зробити висновок, що ГК можуть діяти як вихідні точки для кристалізації ПВС під час процесу структурування і викликати деяке збільшення кристалічності в гібридних системах ПВС – ГК.

Механізм зшивання ланцюга ПВС та утворення структури ПВС – ГК по карбоксильним та гідроксильним групам схематично проілюстровано на рис. 5.5.

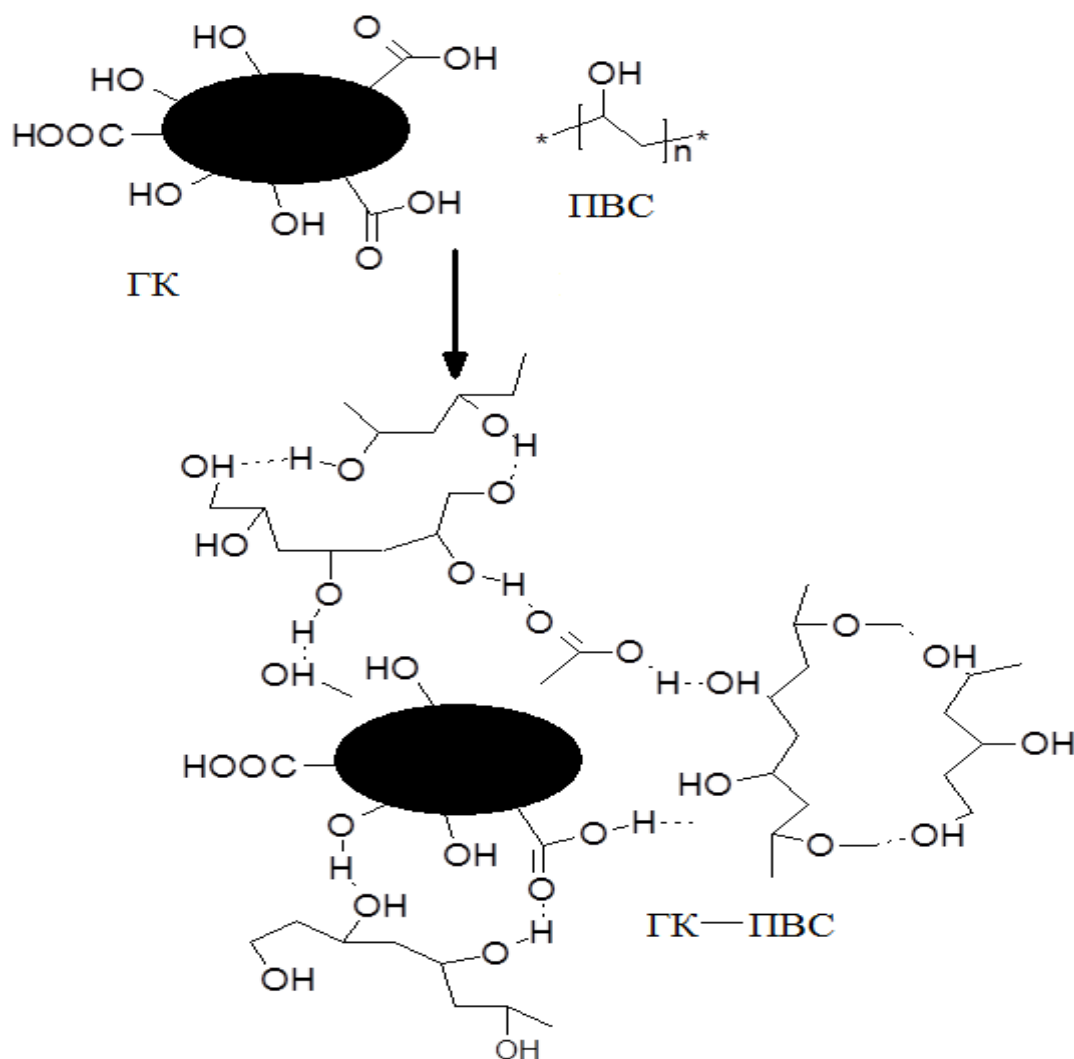


Рисунок 5.5 – Механізм гібридної модифікації ГК ПВС при зшиванні та утворенні гібридної структури ПВС – ГК

Таким чином, встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля ПВС відбувається за механізмом матричного синтезу і пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями у вигляді водневого зв'язку між

гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами гуміновими речовинами вугілля. Встановлено, що між функціональними групами гумінових речовин вугілля та ПВС виникають додаткові взаємодії, відбувається посилення кристалізації ланцюгів ПВС, утворюються надмолекулярні структуру полімеру, в яких гумінові речовини вугілля виконують роль агенту зшивання ланцюгів.

Проведено експериментальне дослідження впливу гібридної модифікації ГК з різних типів бурого вугілля на умовну в'язкість розчинів ПВС (рис. 5.6 – 5.8).

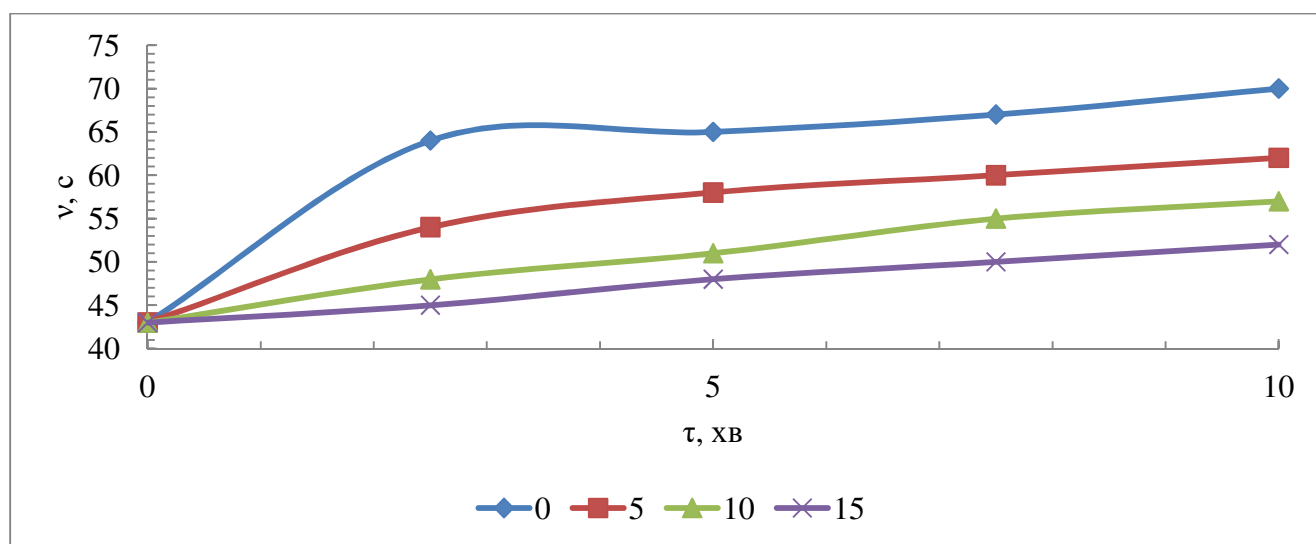


Рисунок 5.6 – Вплив гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ПВС від вмісту ГК1

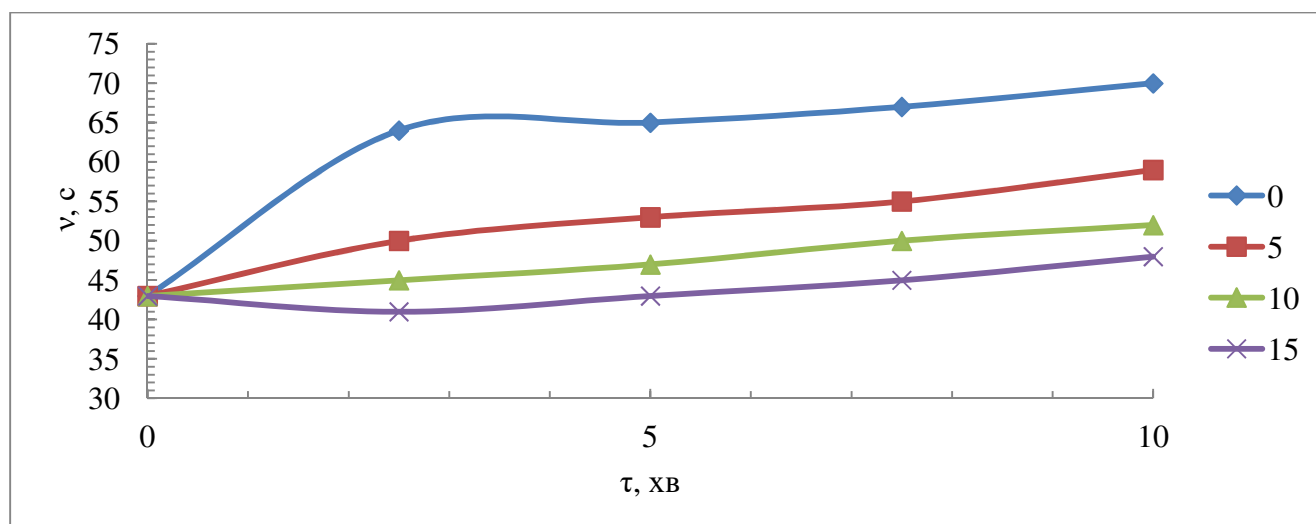


Рисунок 5.7 – Вплив гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ПВС від вмісту ГК2

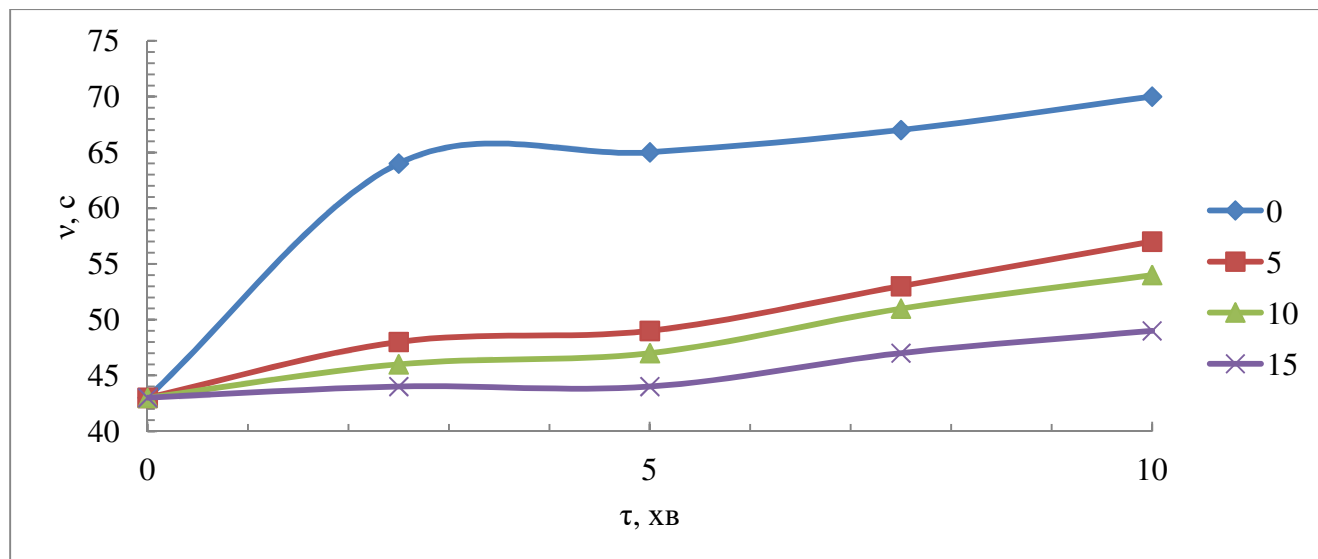


Рисунок 5.8 – Вплив гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ПВС від вмісту ГК3

На рис. 5.9 – 5.11 показано результати визначення впливу гібридної модифікації ГК питомої електропровідності розчинів ПВС в залежності від тривалості та кількості ГК для кислот, отриманих з різних зразків вугілля [256].

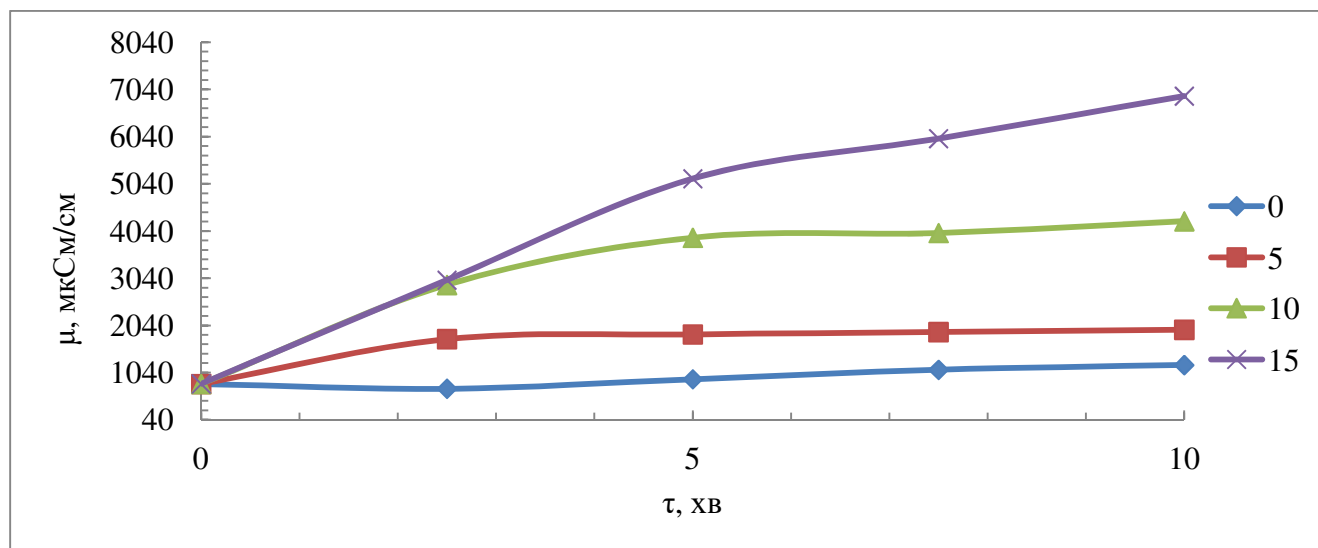


Рисунок 5.9 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ПВС від вмісту ГК1

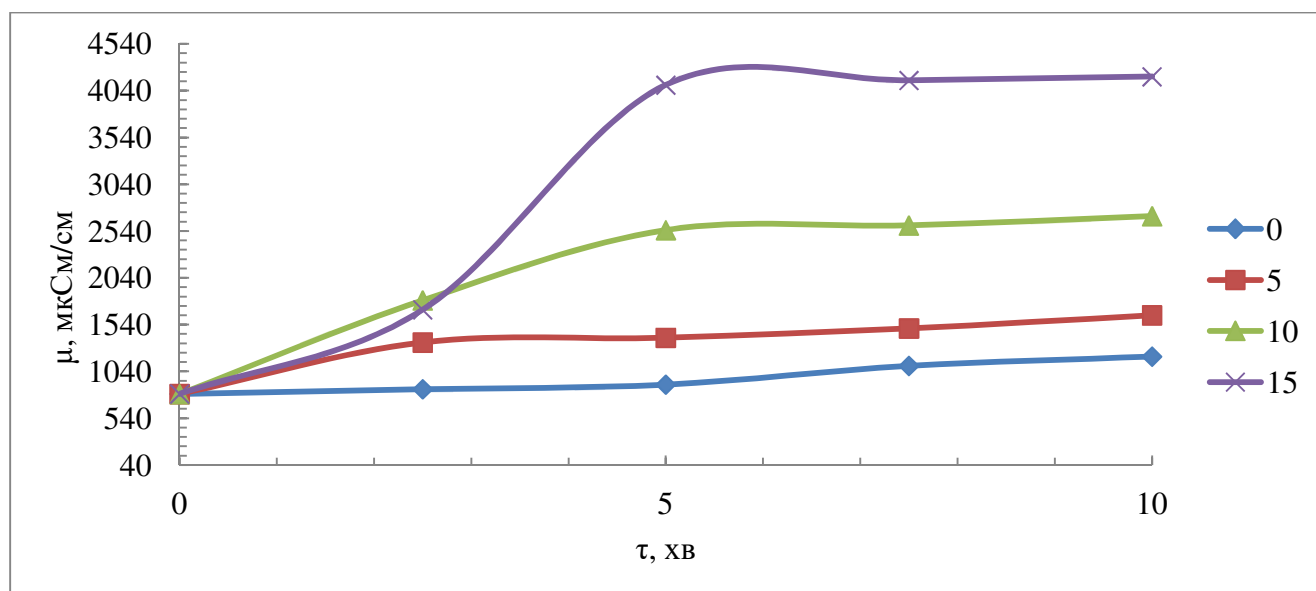


Рисунок 5.10 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ПВС від вмісту ГК2

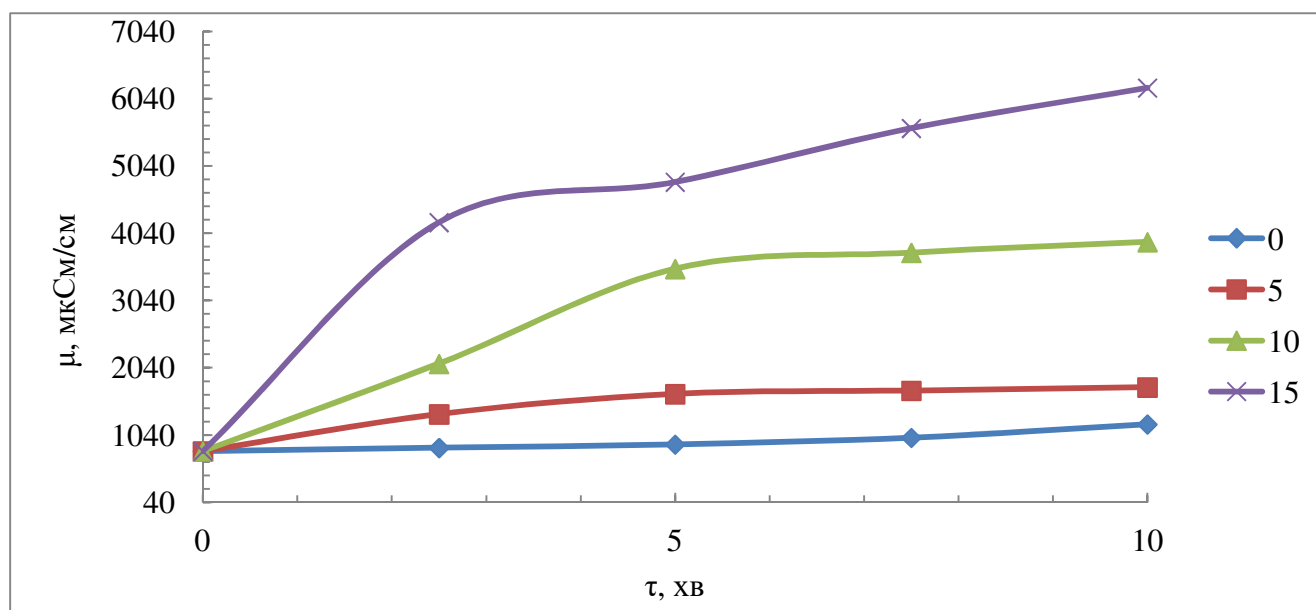


Рисунок 5.11 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ПВС від вмісту ГК3

У таблицях 5.4 – 5.5 наведені результати вивчення впливу гібридної модифікації ГК ПВС і тривалості приготування розчинів ПВС на їх в'язкість та фактори процесу (вміст ГК у суміші, тривалість, якість вихідного вугілля).

Таблиця 5.4 – Експериментальні та розрахункові значення умовної в'язкості розчинів ПВС до та після їх модифікації ГК*

№	Умовна в'язкість, ν , с (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					ν^{reg} , с (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		ГК, %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$\nu^{reg}_{1j} = f(GK, \tau, V^d)$	$\nu^{reg}_{2j} = f(GK, \tau, C^{daf})$	$\nu^{reg}_{3j} = f(GK, \tau, O^{daf}_d)$
1	63,0	0	0	29,1	80,83	10,90	60,4	60,0	60,2
2	47,5	5	0	29,1	80,83	10,90	53,7	53,3	53,5
3	45,0	10	0	29,1	80,83	10,90	47,0	46,6	46,7
4	43,0	15	0	29,1	80,83	10,90	40,3	39,9	40,0
5	65,0	0	5	29,1	80,83	10,90	65,2	64,8	65,0
6	58,0	5	5	29,1	80,83	10,90	58,5	58,1	58,2
7	51,0	10	5	29,1	80,83	10,90	51,8	51,4	51,5
8	48,0	15	5	29,1	80,83	10,90	45,1	44,7	44,8
9	70,0	0	10	29,1	80,83	10,90	70,0	69,6	69,8
10	62,0	5	10	29,1	80,83	10,90	63,3	62,9	63,0
11	57,0	10	10	29,1	80,83	10,90	56,6	56,2	56,3
12	52,0	15	10	29,1	80,83	10,90	49,8	49,5	49,6
13	63,0	0	0	43,7	68,10	24,11	57,7	58,4	58,2
14	47,0	5	0	43,7	68,10	24,11	51,0	51,7	51,5
15	43,0	10	0	43,7	68,10	24,11	44,3	45,0	44,8
16	35,0	15	0	43,7	68,10	24,11	37,6	38,2	38,1
17	65,0	0	5	43,7	68,10	24,11	62,5	63,2	63,0
18	53,0	5	5	43,7	68,10	24,11	55,8	56,5	56,3
19	47,0	10	5	43,7	68,10	24,11	49,1	49,7	49,6
20	43,0	15	5	43,7	68,10	24,11	42,4	43,0	42,9
21	70,0	0	10	43,7	68,10	24,11	67,3	68,0	67,8
22	59,0	5	10	43,7	68,10	24,11	60,6	61,2	61,1
23	52,0	10	10	43,7	68,10	24,11	53,9	54,5	54,4
24	48,0	15	10	43,7	68,10	24,11	47,2	47,8	47,7
25	63,0	0	0	43,7	60,71	29,12	57,7	57,4	57,5
26	47,0	5	0	43,7	60,71	29,12	51,0	50,7	50,7
27	45,0	10	0	43,7	60,71	29,12	44,3	44,0	44,0
28	43,5	15	0	43,7	60,71	29,12	37,6	37,3	37,3
29	65,0	0	5	43,7	60,71	29,12	62,5	62,2	62,2
30	49,0	5	5	43,7	60,71	29,12	55,8	55,5	55,5
31	47,0	10	5	43,7	60,71	29,12	49,1	48,8	48,8
32	44,0	15	5	43,7	60,71	29,12	42,4	42,1	42,1
33	70,0	0	10	43,7	60,71	29,12	67,3	67,0	67,0
34	57,0	5	10	43,7	60,71	29,12	60,6	60,3	60,3
35	54,0	10	10	43,7	60,71	29,12	53,9	53,6	53,6
36	49,0	15	10	43,7	60,71	29,12	47,2	46,9	46,9

*кількість експериментальних результатів $n = 36$.

Таблиця 5.4 – Експериментальні та розрахункові значення провідності розчинів ПВС до і після їх модифікації ГК

№	Питома електропровідність μ , мкСм/см (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					Питома електропровідність μ^{reg} , мкСм/см (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		ГК, %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$\mu^{reg}_{1j} = f(GK, \tau, V^d)$	$\mu^{reg}_{2j} = f(GK, \tau, C^{daf})$	$\mu^{reg}_{3j} = f(GK, \tau, O^{daf}_d)$
1	1500	5	0	29,1	80,83	10,90	1172	1059	1092
2	1940	10	0	29,1	80,83	10,90	2490	2377	2410
3	2000	15	0	29,1	80,83	10,90	3808	3695	3728
4	900	0	5	29,1	80,83	10,90	639	526	559
5	1850	5	5	29,1	80,83	10,90	1957	1844	1877
6	3900	10	5	29,1	80,83	10,90	3275	3162	3195
7	5150	15	5	29,1	80,83	10,90	4593	4480	4513
8	1200	0	10	29,1	80,83	10,90	1424	1311	1344
9	1950	5	10	29,1	80,83	10,90	2742	2629	2662
10	4250	10	10	29,1	80,83	10,90	4060	3947	3980
11	6900	15	10	29,1	80,83	10,90	5378	5265	5298
12	1300	5	0	43,7	68,10	24,11	871	957	940
13	2300	10	0	43,7	68,10	24,11	2189	2275	2258
14	3500	15	0	43,7	68,10	24,11	3507	3593	3576
15	900	0	5	43,7	68,10	24,11	338	424	407
16	1400	5	5	43,7	68,10	24,11	1656	1742	1725
17	2550	10	5	43,7	68,10	24,11	2974	3060	3043
18	4100	15	5	43,7	68,10	24,11	4292	4378	4361
19	1200	0	10	43,7	68,10	24,11	1123	1209	1192
20	1640	5	10	43,7	68,10	24,11	2441	2527	2510
21	2700	10	10	43,7	68,10	24,11	3759	3845	3828
22	4190	15	10	43,7	68,10	24,11	5077	5163	5146
23	1250	5	0	43,7	60,71	29,12	871	898	882
24	1700	10	0	43,7	60,71	29,12	2189	2216	2200
25	3800	15	0	43,7	60,71	29,12	3507	3534	3518
26	900	0	5	43,7	60,71	29,12	338	365	349
27	1650	5	5	43,7	60,71	29,12	1656	1683	1667
28	3510	10	5	43,7	60,71	29,12	2974	3001	2985
29	4800	15	5	43,7	60,71	29,12	4292	4319	4303
30	1200	0	10	43,7	60,71	29,12	1123	1150	1134
31	1750	5	10	43,7	60,71	29,12	2441	2468	2452
32	3910	10	10	43,7	60,71	29,12	3759	3786	3770
33	6200	15	10	43,7	60,71	29,12	5077	5104	5088

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

На основі отриманих експериментальних даних створені математичні залежності, які описували залежність умовної в'язкості та питомої електропровідності розчинів ПВС від вмісту ГК, часу приготування та однією з характеристик сировини, що використовується для отримання ГК. Ці математичні залежності наведені в таблицях 5.5 – 5.6.

Таблиця 5.5 – Математична залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від факторів процесу та характеристик вугілля*

№	Математична залежність	Оцінка статистичної значущості та адекватності
		R^2
5.1	$v_1 = 65,7566 - 1,3422 \cdot HA + 0,9583 \cdot \tau - 0,1841 \cdot V^d$	0,892
5.2	$v_2 = 49,5644 - 1,3422 \cdot HA + 0,9583 \cdot \tau + 0,1294 \cdot C^{daf}$	0,886
5.3	$v_3 = 61,7911 - 1,3422 \cdot HA + 0,9583 \cdot \tau - 0,1489 \cdot O_d^{daf}$	0,888

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

Таблиця 5.6 – Математична залежність провідності розчинів ПВС від факторів процесу та характеристик вихідного вугілля*

№	Математична залежність	Оцінка статистичної значущості та адекватності
		R^2
5.4	$\mu_1 = 799,1079 + 240,6444 \cdot HA + 128,3333 \cdot \tau - 18,9212 \cdot V^d$	0,821
5.5	$\mu_2 = -448,1379 + 240,6444 \cdot HA + 128,3333 \cdot \tau + 7,3336 \cdot C^{daf}$	0,816
5.6	$\mu_3 = 2,14487 - 0,11185 \cdot HA + 0,31978 \cdot \tau + 0,28304 \cdot O_d^{daf}$	0,817

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

З одержаних результатів дослідження впливу показників ступеня метаморфізму бурого вугілля (V^d , C^{daf} , O_d^{daf}) різних зразків на рівень умовної в'язкості розчинів ПВС можна зробити висновки, що зі збільшенням ступеня

метаморфізму, виходу летких речовин та вмісту кисню у зразках бурого вугілля спостерігається збільшення умовної в'язкості та питомої електропровідності гібридно модифікованих ГК розчинів ПВС.

Далі були досліджені фізико-хімічні особливості гібридної модифікації ГК ГПМЦ. Експериментально одержані ІЧ-спектри вихідних ГК, вихідної ГПМЦ та систем ГПМЦ – 5 мас. % ГК і ГПМЦ – 10 мас. % ГК. – рис. 5.12.

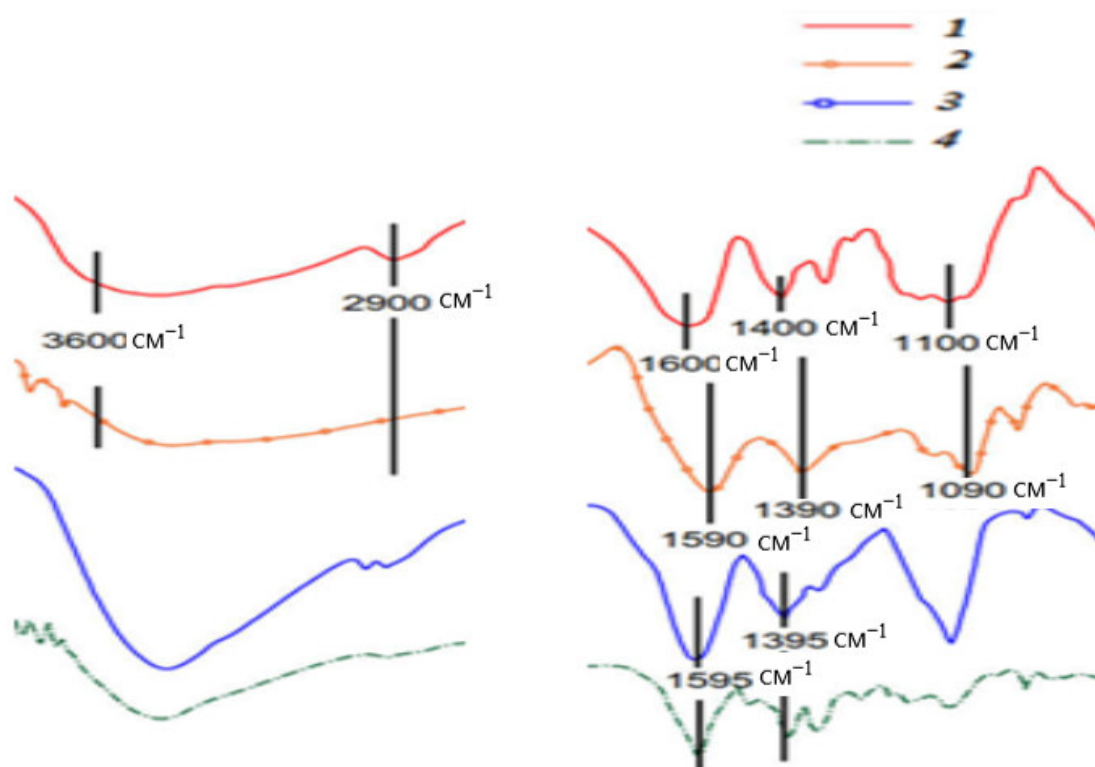


Рисунок 5.12 – ІЧ-спектри: 1 – вихідна ГПМЦ, 2 – вихідні ГК, 3 – система ГПМЦ 5 мас. % ГК, 4 – система ГПМЦ – 10 мас. % ГК

У порівнянні з ІЧ-спектрами ГПМЦ і ГК, була значна різниця на ІЧ-спектрі системи ГПМЦ 5 мас. % ГК. Смуга карбоксильних груп система ГПМЦ 5 мас. % ГК приблизно на 1595 cm^{-1} зміщується до іншого хвильового числа [257, 258], що підтверджує, що ГК була успішно зшита з ГПМЦ шляхом багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксилатною групою [259] – рис. 5.13.

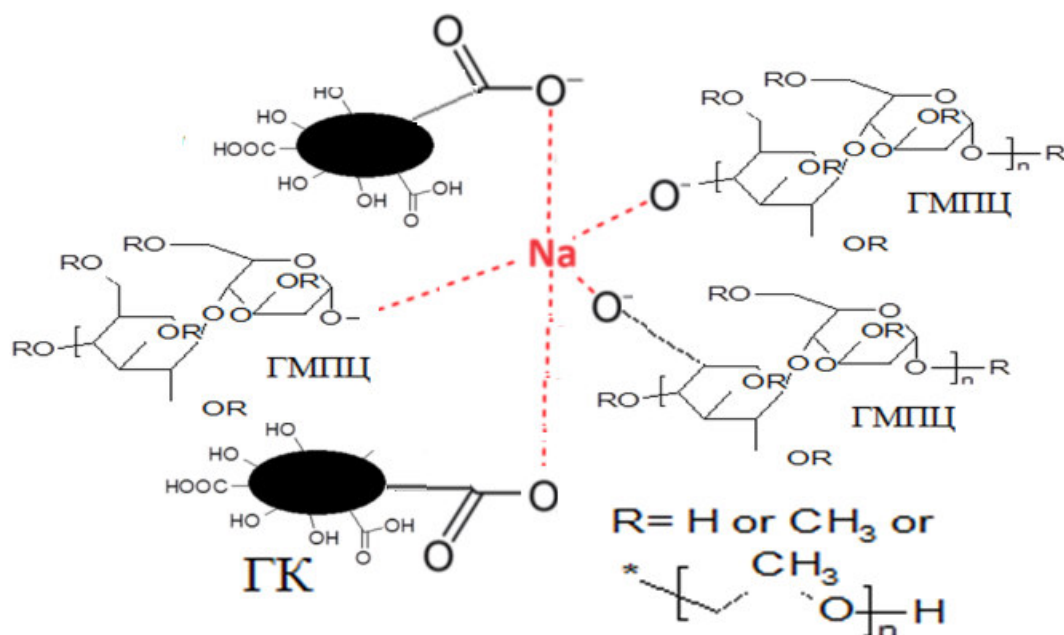


Рисунок 5.13 – Загальна схема багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксильною групою ГК та гідроксильними групами ГММЦ

По результатам ДТА аналізу за характером кривих ТГ і ДТГ для системи ГММЦ – 10 мас. % ГК на основі зміни мас. % експериментально визначено три стадії розкладання, які показані на рис. 5.14.

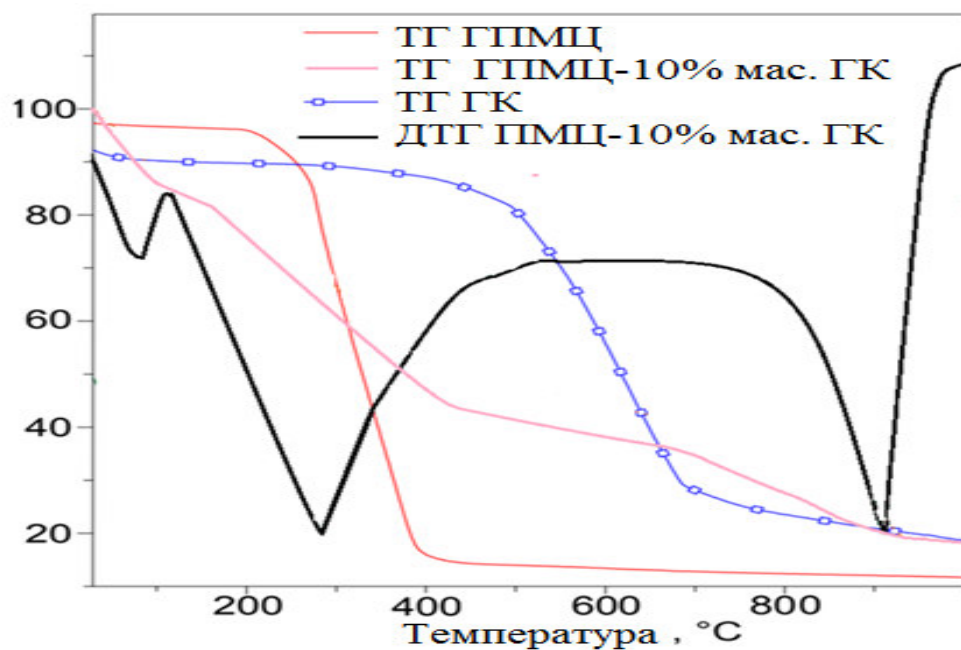


Рисунок 5.14 – Криві ТГ і ДТГ для системи ГММЦ – 10 мас. % ГК

Діапазон розкладання між 30 і 150 °С із втратою маси 14,94 мас. %, що відноситься до ендотермічного зневоднення. Другий етап розкладання відбувався в інтервалі 150–570 °С із втратою маси 40,36 мас. % що можна пояснити розпадом ароматичних структур і розривом зв'язків С-С. Він також містить розриви ланцюга прищепленого полімеру ГПМЦ та піролітичне розкладання ГПМЦ. Завдяки тому, що другий етап починається при температурі 150 °С, гібридні плівки ГПМЦ – 10 мас. % ГК мають високу термостабільність. Високотемпературне виділення газу та високотемпературні процеси поліконденсації спостерігалися в інтервалі 570–900 °С із втратою маси 20,44 %. На цьому етапі всі зшиваючі ланцюги руйнуються і очікується повна фрагментація полімеру.

Загальна схема гібридного матричного синтезу систем ГПМЦ – ГК показана на рис. 5.15.

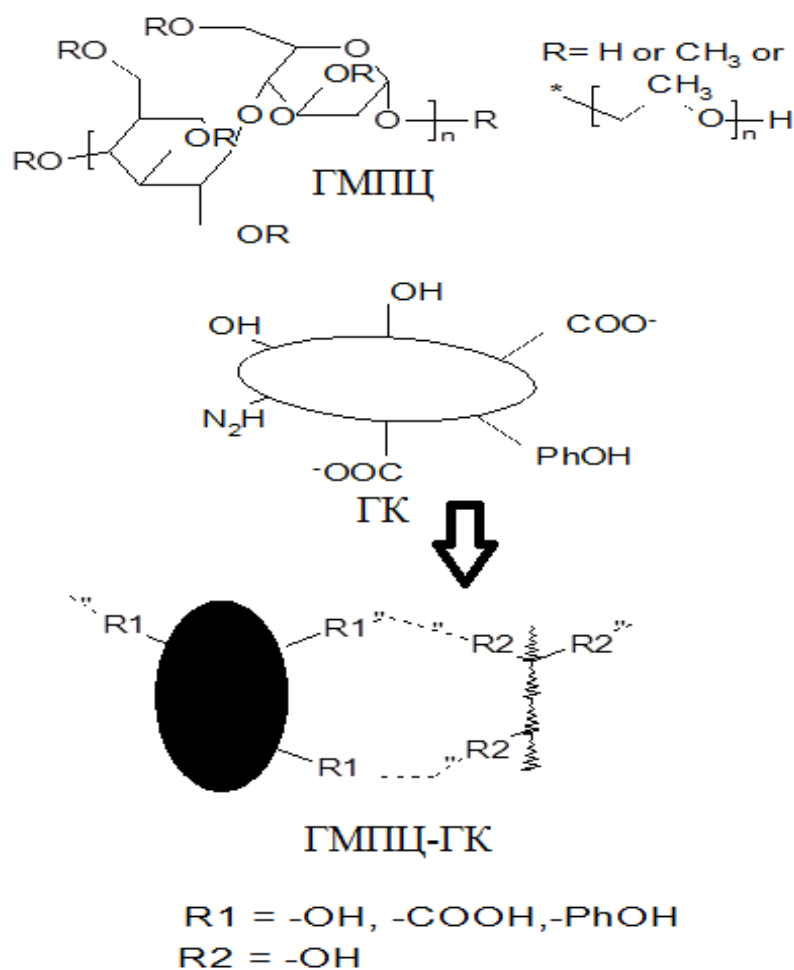


Рисунок 5.15 – Загальна схема гібридного матричного синтезу

систем ГПМЦ – ГК [261]

Таким чином, сформовані основи фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації ГК вугілля плівок ГПМЦ, яка відбувається за механізмом матричного синтезу, який пов'язаний зі зшиванням ГПМЦ шляхом багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксилатною групою ГК вугілля, яка зі збільшенням вмісту ГК вугілля у досліджуваних розчинах ГПМЦ супроводжується агломерацією та посиленням процесів структуроутворення полімеру

Вплив гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ГПМЦ від вмісту різних типів ГК наведена на рис. 5.16 [256].

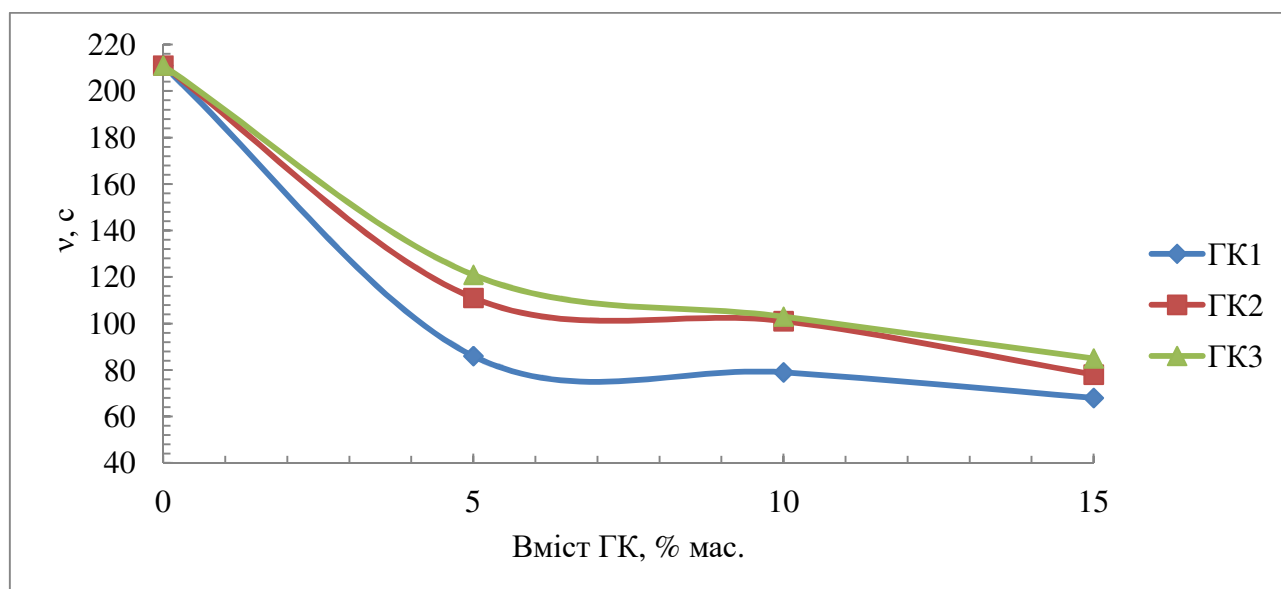


Рисунок 5.16 – Вплив гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

Введення всіх досліджуваних типів ГК у розчини ГПМЦ спричиняє зменшення її умовної в'язкості через введення додаткової кількості розчинника, оскільки ГК вводяться у вигляді 8,5 мас. % розчинів. Дія розчинника ГК збільшується в ряді $ГК1 > ГК2 > ГК3$. Експериментально досліджені процеси формування структур методом кондуктометрії, результати яких представлені на

рис. 5.17 – 5.19 у вигляді графічних залежностей питомої електропровідності розчинів ГПМЦ від вмісту різних типів ГК.

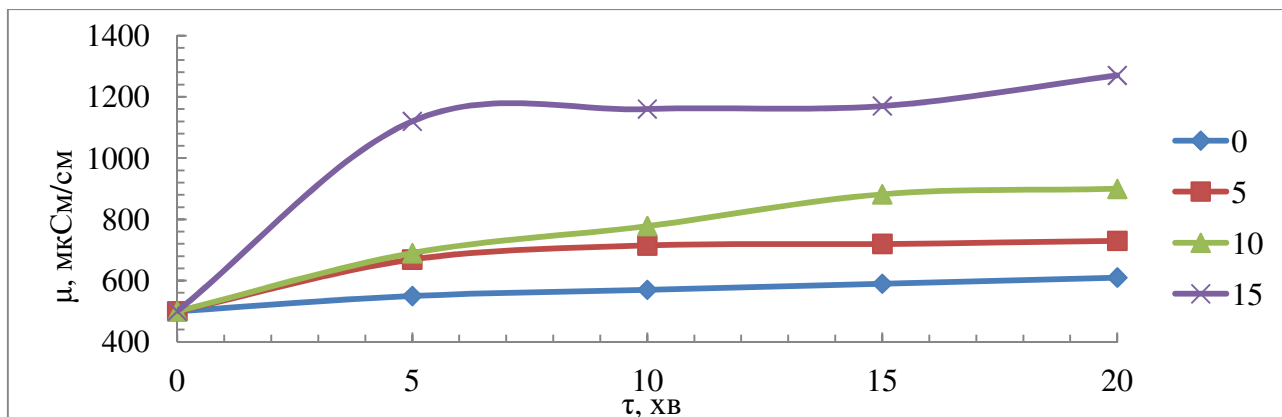


Рисунок 5.17 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ГПМЦ и від вмісту ГК1

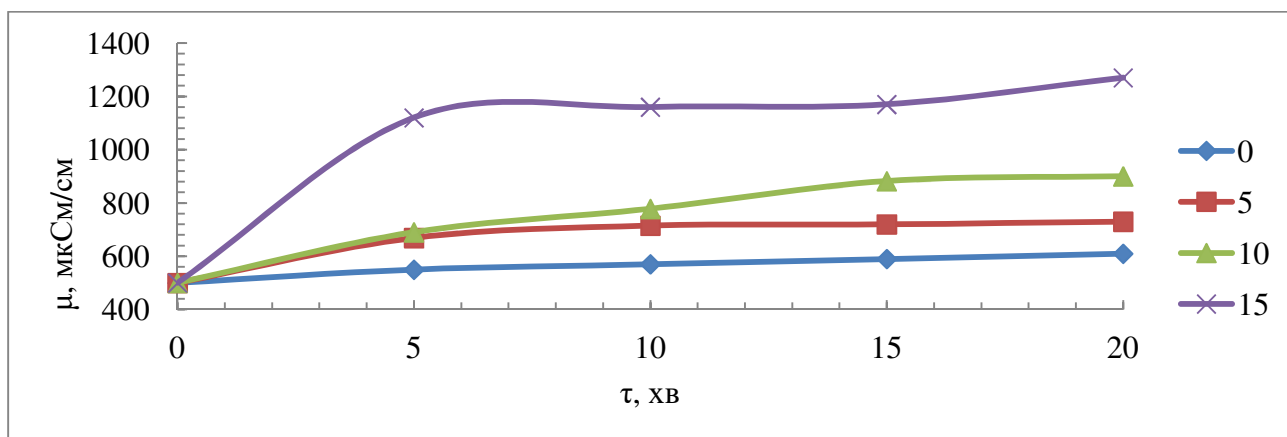


Рисунок 5.18 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ГПМЦ від вмісту ГК2

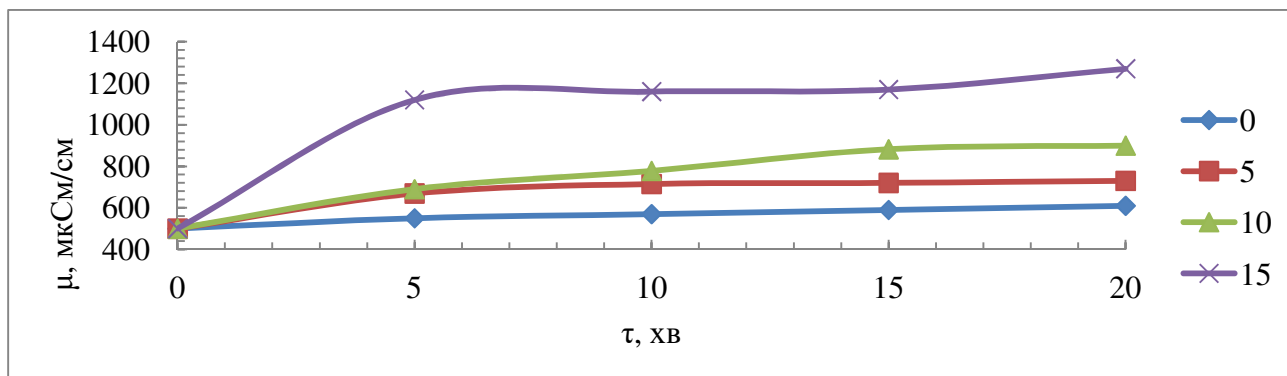


Рисунок 5.19 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ГПМЦ від вмісту ГК3

Введення розчинів ГК до ГПМЦ спричиняє збільшення інтенсивності процесів структуроутворення, що призводить до збільшення питомої електропровідності розчинів ГПМЦ зі збільшенням вмісту різних типів ГК.

Ефект зміцнення структури різний залежно від властивостей ГК і збільшується в кількості $ГК3 > ГК2 > ГК1$. Зі збільшенням вмісту ГК у досліджуваних розчинах ГПМЦ спостерігається більша агломерація полімеру, що свідчить про збільшення процесів структуроутворення в них. Ефект посилення процесів агломерації у досліджуваних зразках розчинів ГПМЦ різний залежно від властивостей ГК і подібним чином посилюється для утворення ряду $ГК3 > ГК2 > ГК1$. У таблицях 5.7 – 5.10 наведені результати визначення впливу гібридної модифікації ГК ГПМЦ і тривалості приготування розчинів ГПМЦ на їх в'язкість та фактори процесу (вміст ГК у суміші, тривалість, якість вихідного вугілля).

Таблиця 5.7 – Експериментальні та розрахункові значення умовної в'язкості розчинів ГПМЦ до та після їх модифікації ГК*

№	Умовна в'язкість, ν , с (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					ν^{reg} , с (розрахункові значення, Y_{ij}^{reg})		
		ГК, %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$\nu^{reg}_{1j} = f(ГК, \tau, V^d)$	$\nu^{reg}_{2j} = f(ГК, \tau, C^{daf})$	$\nu^{reg}_{3j} = f(ГК, \tau, O^{daf}_d)$
1	211,0	0	0	29,1	80,83	10,90	211,4	210,0	211,2
2	211,5	5	0	29,1	80,83	10,90	211,7	213,3	213,5
3	215,0	10	0	29,1	80,83	10,90	217,0	216,6	216,7
4	213,0	15	0	29,1	80,83	10,90	210,3	210,9	210,0
5	210,0	0	5	29,1	80,83	10,90	211,2	211,8	211,0
6	86,0	5	5	29,1	80,83	10,90	86,5	86,1	88,2
7	79,0	10	5	29,1	80,83	10,90	81,8	81,4	81,5
8	68,0	15	5	29,1	80,83	10,90	67,1	68,7	68,8
9	209,0	0	10	29,1	80,83	10,90	210,0	210,6	209,8
10	87,0	5	10	29,1	80,83	10,90	87,3	86,9	87,0
11	78,0	10	10	29,1	80,83	10,90	77,6	78,2	78,3
12	67,0	15	10	29,1	80,83	10,90	67,8	69,5	68,6
13	211,0	0	0	43,7	68,10	24,11	211,7	210,4	211,2
14	111,0	5	0	43,7	68,10	24,11	110,0	110,7	110,5
15	101,0	10	0	43,7	68,10	24,11	101,3	101,0	100,8
16	78,0	15	0	43,7	68,10	24,11	78,6	78,2	77,1
17	211,0	0	5	43,7	68,10	24,11	62,5	63,2	63,0
18	110,0	5	5	43,7	68,10	24,11	110,8	111,5	110,3
19	102,0	10	5	43,7	68,10	24,11	101,1	101,7	102,6
20	77,0	15	5	43,7	68,10	24,11	77,4	76,0	76,9
21	212,0	0	10	43,7	68,10	24,11	211,3	212,0	211,8
22	112,0	5	10	43,7	68,10	24,11	111,6	112,2	112,1

23	100,0	10	10	43,7	68,10	24,11	99,9	100,5	100,4
24	76,5	15	10	43,7	68,10	24,11	77,2	77,8	77,7
25	211,0	0	0	43,7	60,71	29,12	211,7	210,4	212,5
26	121,0	5	0	43,7	60,71	29,12	120,0	121,7	120,7
27	103,0	10	0	43,7	60,71	29,12	104,3	104,0	103,0
28	85,0	15	0	43,7	60,71	29,12	86,6	85,3	85,3

Продовження табл. 5.7.

№	Умовна в'язкість, ν , с (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					ν^{reg} , с (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		ΓK , %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$\nu^{reg}_{1j} = f(\Gamma K, \tau, V^d)$	$\nu^{reg}_{2j} = f(\Gamma K, \tau, C^{daf})$	$\nu^{reg}_{3j} = f(\Gamma K, \tau, O^{daf}_d)$
29	212,0	0	5	43,7	60,71	29,12	212,5	212,2	212,2
30	122,0	5	5	43,7	60,71	29,12	121,8	122,5	122,5
31	102,0	10	5	43,7	60,71	29,12	102,1	101,8	102,8
32	84,0	15	5	43,7	60,71	29,12	84,4	85,1	84,1
33	213,0	0	10	43,7	60,71	29,12	212,3	211,0	213,0
34	123,0	5	10	43,7	60,71	29,12	122,6	123,3	124,3
35	102,0	10	10	43,7	60,71	29,12	101,9	102,6	101,6
36	83,0	15	10	43,7	60,71	29,12	83,2	82,9	83,9

*кількість експериментальних результатів $n = 36$.

Таблиця 5.8 – Експериментальні та розрахункові значення провідності розчинів ГПМЦ до і після їх модифікації ГК

№	Питома електропровідність μ , мкСм/см (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					Питома електропровідність μ^{reg} , мкСм/см (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		ΓK , %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$\mu^{reg}_{1j} = f(\Gamma K, \tau, V^d)$	$\mu^{reg}_{2j} = f(\Gamma K, \tau, C^{daf})$	$\mu^{reg}_{3j} = f(\Gamma K, \tau, O^{daf}_d)$
1	550	5	0	29,1	80,83	10,90	551	549	550
2	570	10	0	29,1	80,83	10,90	568	572	571
3	590	15	0	29,1	80,83	10,90	589	591	590
4	669	0	5	29,1	80,83	10,90	670	669	668
5	715	5	5	29,1	80,83	10,90	717	715	716
6	720	10	5	29,1	80,83	10,90	719	721	722
7	730	15	5	29,1	80,83	10,90	730	729	731
8	690	0	10	29,1	80,83	10,90	690	689	691
9	778	5	10	29,1	80,83	10,90	778	777	779
10	882	10	10	29,1	80,83	10,90	882	880	883
11	900	15	10	29,1	80,83	10,90	900	899	898
12	550	5	0	43,7	68,10	24,11	550	549	551
13	669	10	0	43,7	68,10	24,11	669	670	668
14	690	15	0	43,7	68,10	24,11	690	692	688
15	570	0	5	43,7	68,10	24,11	570	569	571
16	715	5	5	43,7	68,10	24,11	715	714	715
17	778	10	5	43,7	68,10	24,11	778	780	778
18	1160	15	5	43,7	68,10	24,11	1160	1158	1159

19	590	0	10	43,7	68,10	24,11	590	588	593
20	720	5	10	43,7	68,10	24,11	720	717	721
21	882	10	10	43,7	68,10	24,11	882	881	880
22	1170	15	10	43,7	68,10	24,11	1170	5163	5146
23	610	5	0	43,7	60,71	29,12	610	611	612

Продовження табл. 5.8.

№	Питома електропровідність μ , мкСм/см (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					Питома електропровідність μ^{reg} , мкСм/см (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		$ГК$, %	τ , хв	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$\mu^{reg}_{1j} = f(ГК, \tau, V^d)$	$\mu^{reg}_{2j} = f(ГК, \tau, C^{daf})$	$\mu^{reg}_{3j} = f(ГК, \tau, O^{daf}_d)$
24	730	10	0	43,7	60,71	29,12	730	728	732
25	900	15	0	43,7	60,71	29,12	900	899	900
26	590	0	5	43,7	60,71	29,12	590	589	591
27	730	5	5	43,7	60,71	29,12	730	728	729
28	900	10	5	43,7	60,71	29,12	900	902	898
29	1170	15	5	43,7	60,71	29,12	1170	1168	1171
30	610	0	10	43,7	60,71	29,12	610	612	611
31	1160	5	10	43,7	60,71	29,12	1160	1159	1161
32	1170	10	10	43,7	60,71	29,12	1170	1168	1171
33	1270	15	10	43,7	60,71	29,12	1270	1268	1272

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

Таблиця 5.9 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ГПМЦ від факторів процесу та характеристик вугілля*

№	Математична залежність	Оцінка статистичної значущості та адекватності
		R^2
5.7	$v_1 = 174,0477 - 8,2733 \cdot HA + 0,1808 \cdot V^d$	0,7542
5.8	$v_2 = 251,4615 - 8,2733 \cdot HA - 0,96348 \cdot C^{daf}$	0,7764
5.9	$v_3 = 161,6851 - 8,2733 \cdot HA + 1,0501 \cdot O^{daf}_d$	0,7767

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

Таблиця 5.10 – Вплив гібридної модифікації ГК на питому електропровідність розчинів ГПМЦ від факторів процесу та характеристик вугілля*

№	Математична залежність	Оцінка статистичної значущості та адекватності
---	------------------------	--

		R^2
5.10	$\mu_1 = 441,06 + 6,112 \cdot HA + 29,98 \cdot \tau - 1,11622E - 16 \cdot V^d$	0,8659
5.11	$\mu_2 = 441,06 + 6,112 \cdot HA + 29,98 \cdot \tau + 8,3608E - 16 \cdot C^{daf}$	0,8659
5.12	$\mu_3 = 441,06 + 6,112 \cdot HA + 29,98 \cdot \tau - 2,96237E - 16 \cdot O_d^{daf}$	0,8659

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

Таким чином, встановлено, що механізм гібридної модифікації в процесах матричного синтезу в системах ПВС – ГК пов'язаний з диполь-дипольними взаємодіями у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами ГК, в той же час, між функціональними групами ГК і ПВС виникають деякі додаткові молекулярні взаємодії, окрім водневих зв'язків між ланцюгами ПВС внаслідок кристалізації під час процесу структурування ланцюгів, при цьому дуже важлива роль ГК, як агента зшивання в гібридних системах ПВС – ГК.

Фактично доведено, що ГК діють як активні центри для взаємодії з функціональними гідроксильними групами ПВС, викликаючи агрегування ланцюгів ПВС та створення надмолекулярної структури в системах ПВС – ГК. Механізм гібридної модифікації в процесах матричного синтезу в системах ПВС-ГК спричинює зменшення процесів структуроутворення в розчинах ПВС, запобігаючи утворенню просторової сітчастої структури. Ефект посилення процесів агломерації та утворення просторової сітчастої структури у досліджуваних зразках розчинів ПВС різний залежно від властивостей ГК і подібним чином посилюється для утворення ряду $GK3 > GK2 > GK1$. В той же час гібридна модифікація матричного синтезу систем ГПМЦ – ГК пов'язана зі зшиванням ГПМЦ шляхом багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксилатною групою ГК. Зі збільшенням вмісту ГК у досліджуваних розчинах ГПМЦ спостерігається більша агломерація полімеру, що свідчить про збільшення процесів структуроутворення в них.

5.2 Дослідження експлуатаційних властивостей біодеградабельних плівок в рамках технології гібридної модифікації гуміновими кислотами

Експериментально проведені дослідження з визначення впливу гібридної модифікації ГК на найбільш важливі характеристики біодеградабельних плівок на основі ПВС та ГПМЦ: водопоглинання, міцність при розриві, відносне подовження при розриві, часу появи цвілі ті ступеня біодеградабельності. Графічна залежність водопоглинання, міцність при розриві, відносне подовження при розриві та часу появи цвілі в гібридних біодеградабельних плівках на основі ПВС від вмісту різних типів ГК наведена на рис. 5.20 – 5.24 [243].

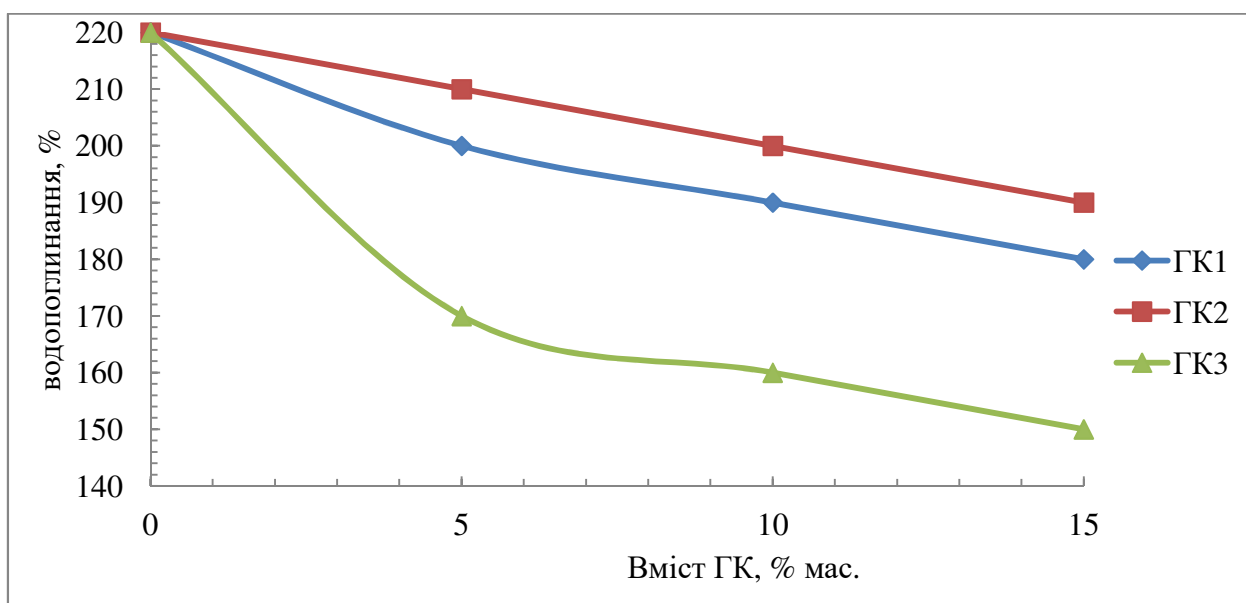


Рисунок 5.20 – Вплив гібридної модифікації ГК на водопоглинання гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВС від вмісту різних типів ГК

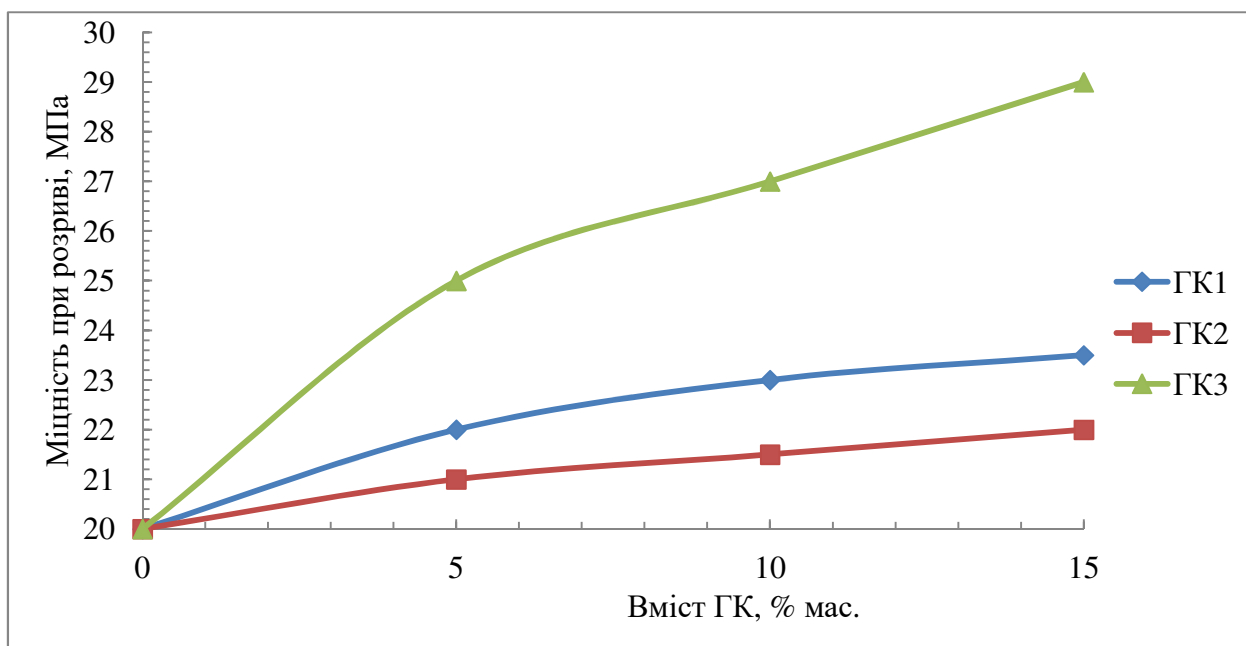


Рисунок 5.21 – Вплив гібридної модифікації ГК на міцність при розриві біодеградабельних плівок на основі ПВС від вмісту різних типів ГК

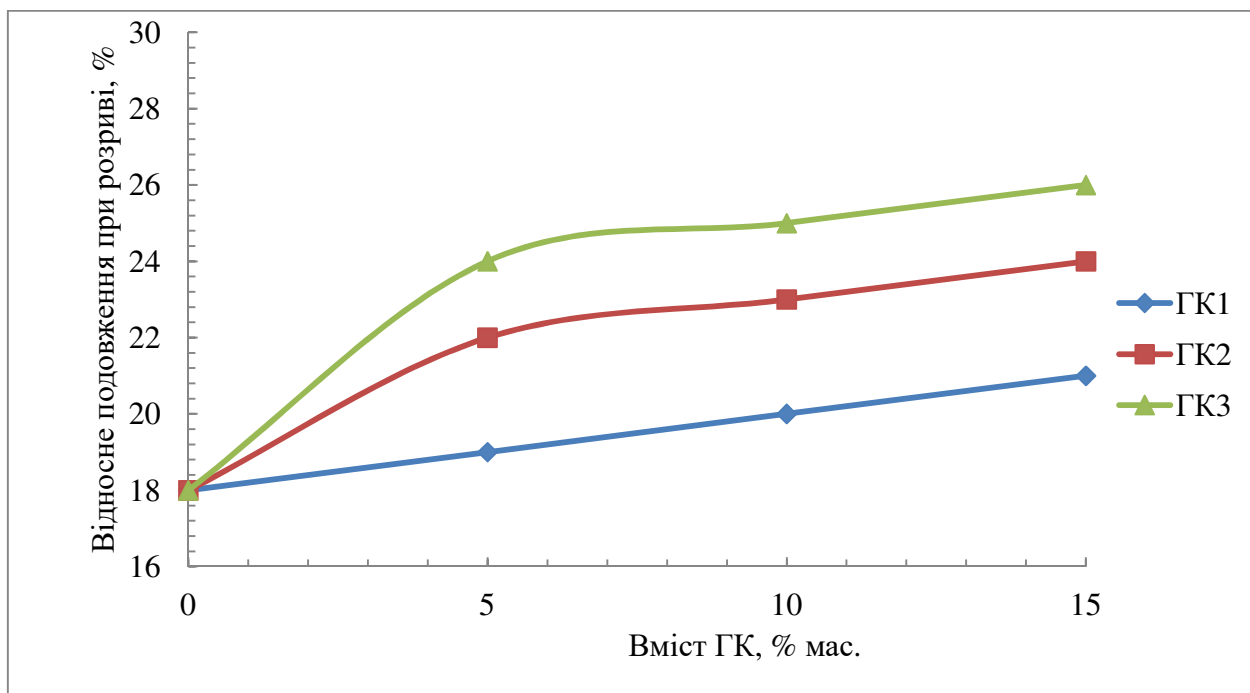


Рисунок 5.22 – Вплив гібридної модифікації ГК на відносне подовження при розриві гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВС від вмісту різних типів ГК

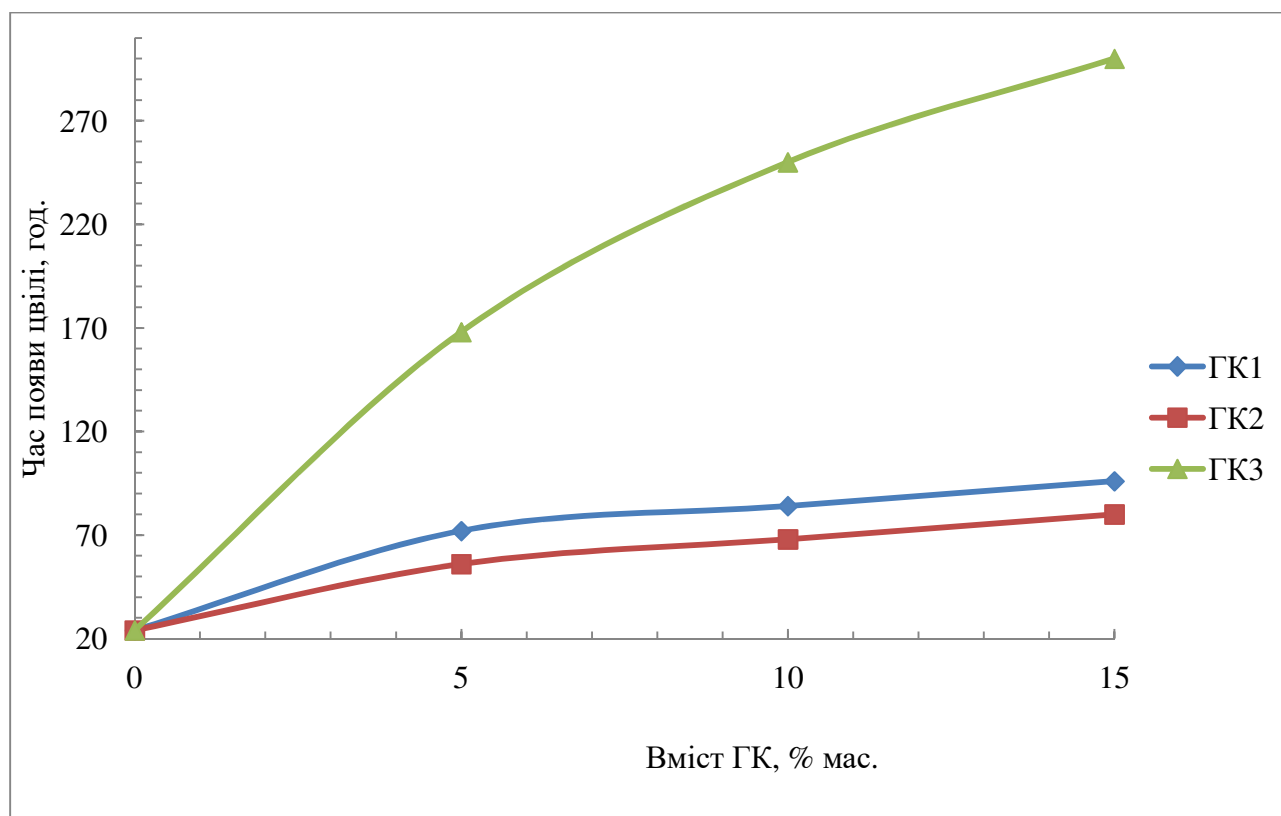


Рисунок 5.23 – Вплив гібридної модифікації ГК на час появи цвілі гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВС від вмісту різних типів ГК

З рис. 5.20 – 5.23 видно, що гібридна модифікація ГК ПВС дозволяє підвищити основні експлуатаційні характеристики гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВ, при цьому такі плівки стають більш водостійкими, характеризуються підвищеним комплексом міцностних характеристик та надають їм бактерицидних властивостей. Ефект гібридної модифікації ГК ПВС з точки зору досліджених експлуатаційних характеристик збільшується в напрямі типів $ГК3 > ГК2 > ГК1$.

На рис. 5.24 – 5.26 наведено дослідження біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту різних типів ГК. З рис. 5.24 – 5.26 видно, що гібридна модифікація ГК ПВС при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів ГК.

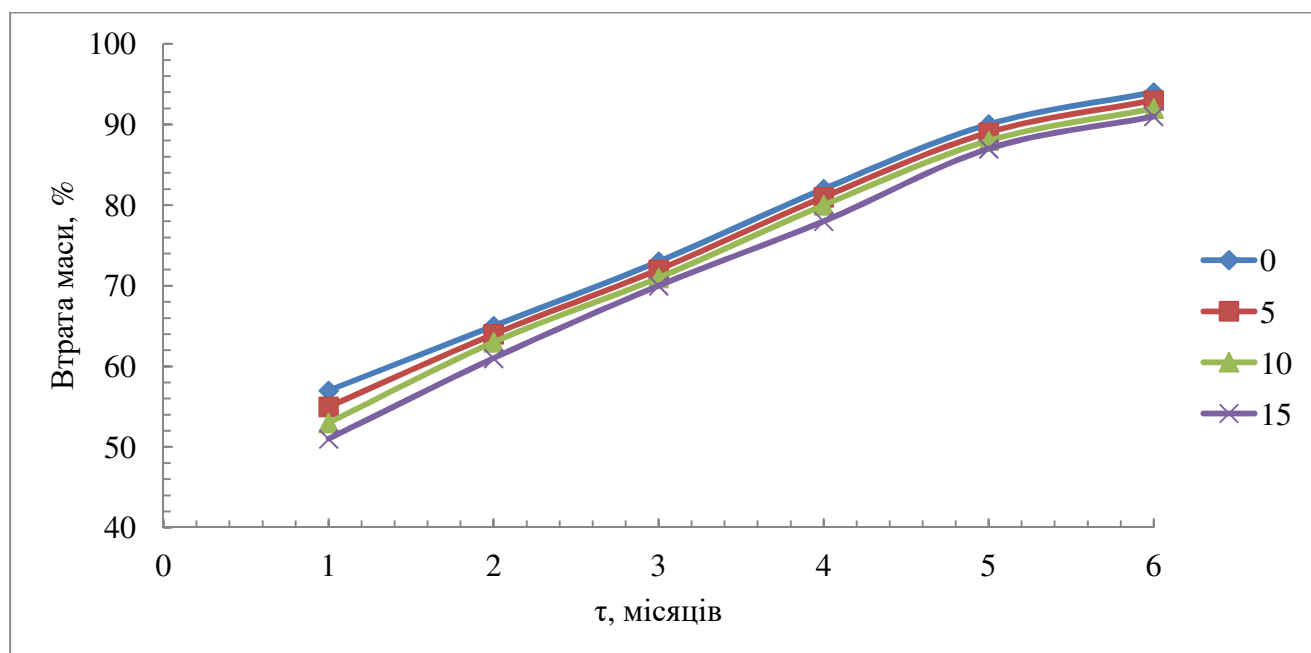


Рисунок 5.24 – Залежність ступеня біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту ГК1

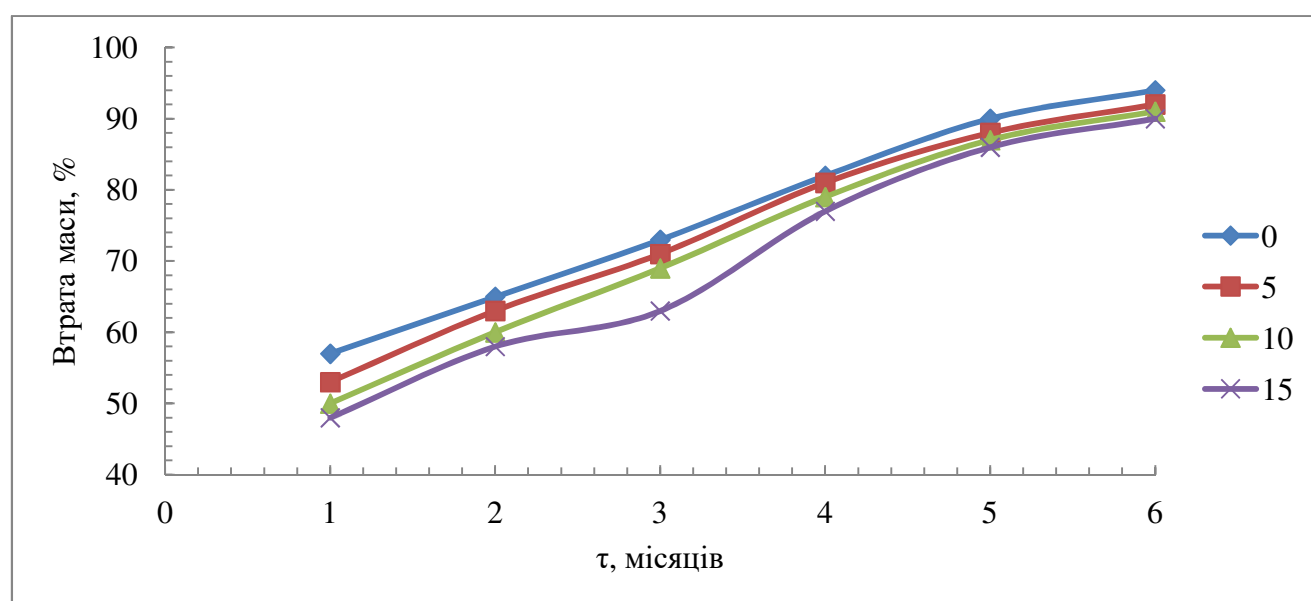


Рисунок 5.25 – Залежність ступеня біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту ГК2

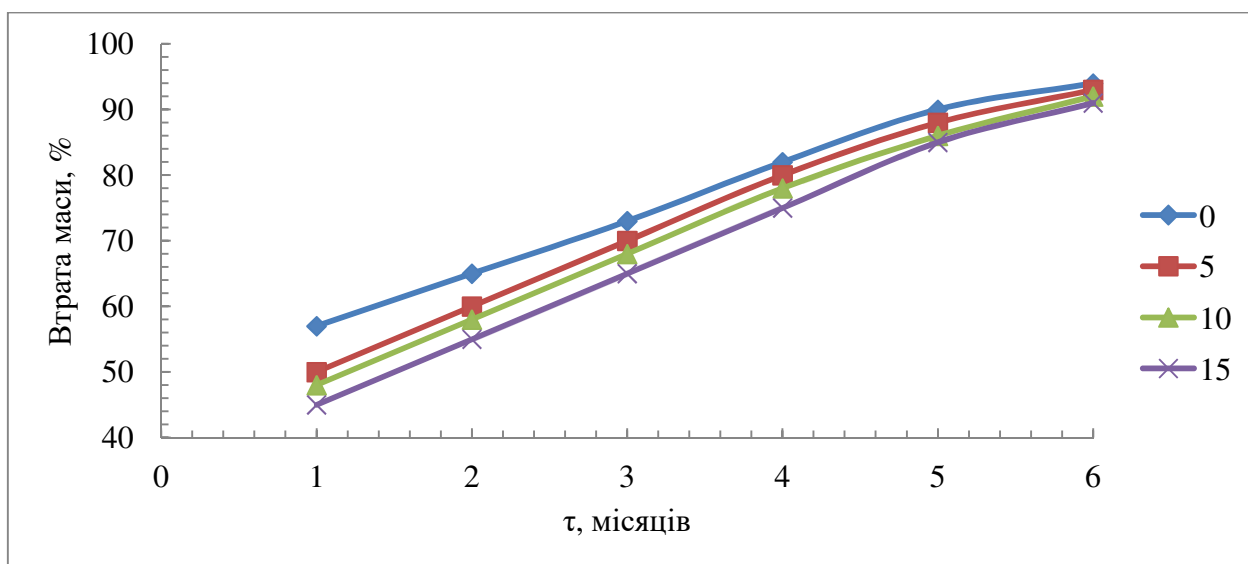


Рисунок 5.26 – Залежність ступеня біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактеріцидними властивостями на основі ПВС від вмісту ГКЗ

На рис. 5.27 наведено дослідження газопроникненості гібридних біодеградабельних плівок з бактеріцидними властивостями на основі ПВС, з якого видно, що за рахунок підвищення інтенсивності процесів структуроутворення при гібридній модифікації спостерігається збільшення газопроникненості усіх плівок. Ефект збільшення газопроникненості гібридних біодеградабельних плівок з бактеріцидними властивостями на основі ПВС залежно від властивостей ГК і збільшується в напрямі різних типів ГК $3 > \text{ГК}2 > \text{ГК}1$.

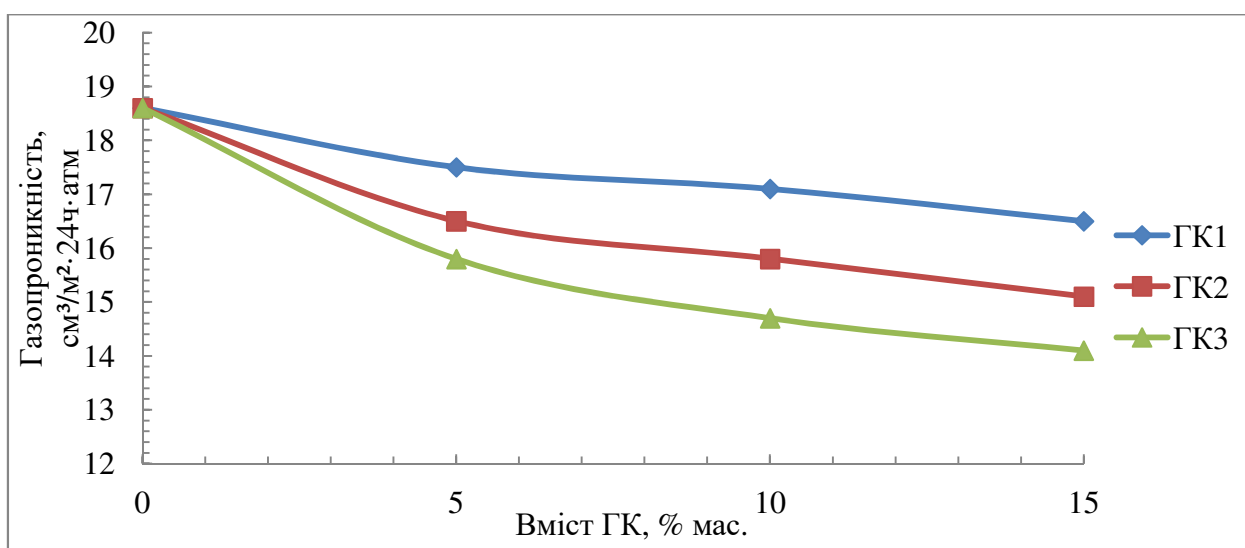


Рисунок 5.27 – Залежність газопроникненності біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту ГК

В таблиці 5.11 наведені зведені експлуатаційні властивості гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВС модифікованих ГК.

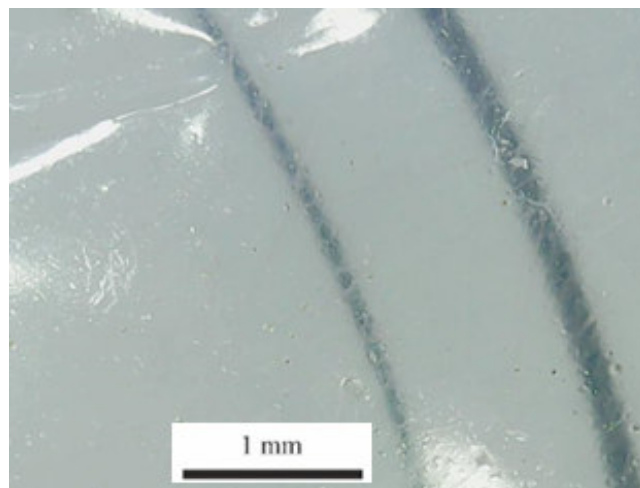
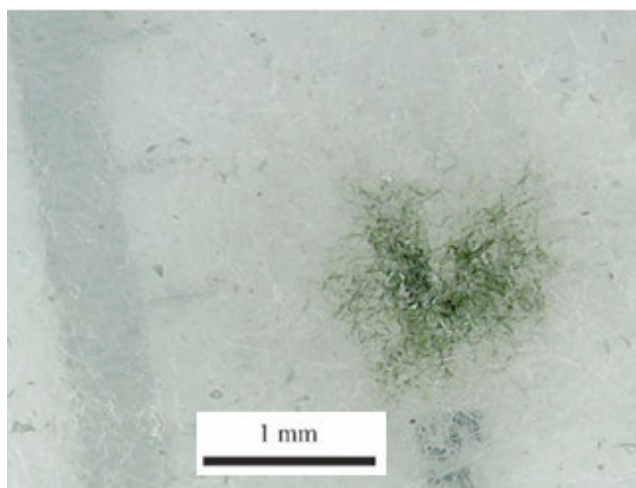
Таблиця 5.11 – Експлуатаційні властивості гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС модифікованих ГК

Зразок	Вміст ГК, мас. %	Водопоглинання, мас. %	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Час появи цвілі, годин
Чиста композиція		220	20	18	24
1	5	200	22	19	72
	10	190	23	20	84
	15	180	23,5	21	96
	15	180	23,5	21	96
2	5	210	21	22	56
	10	200	21,5	23	68
	15	190	22	24	80
3	5	170	25	24	168
	10	160	27	25	> 500 годин
	15	150	29	26	> 500 годин

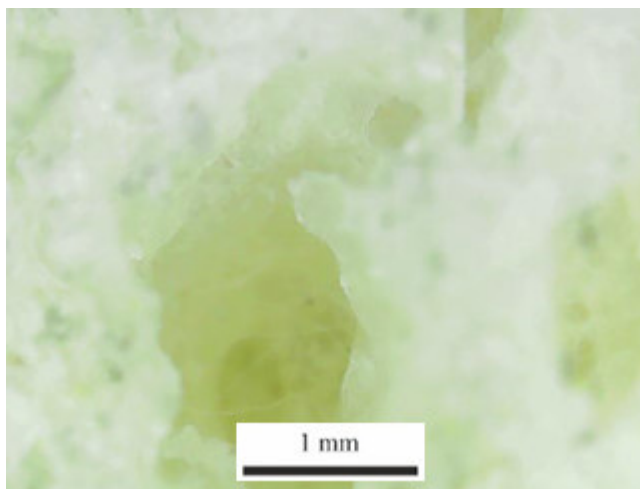
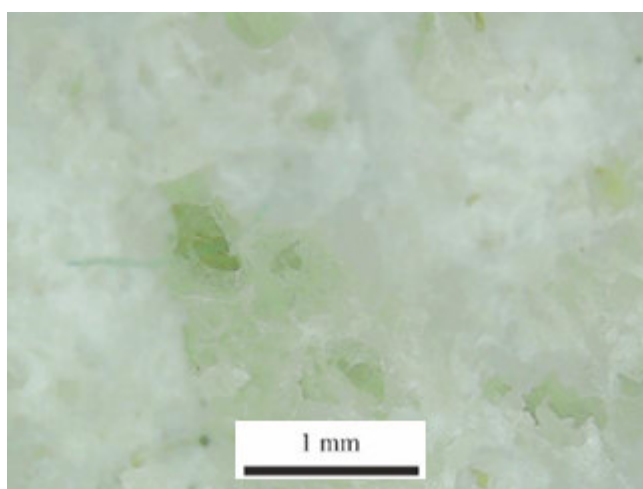
З таблиці 5.11 видно, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ПВС дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцносні характеристики та надати їм

антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви *Aspergillus* у плівках.

Ця закономірність підтверджується даними мікроскопічних досліджень, результати яких наведені на рис. 5.28 – 5.30.



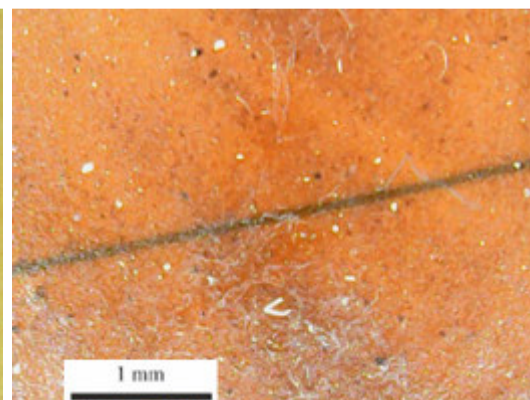
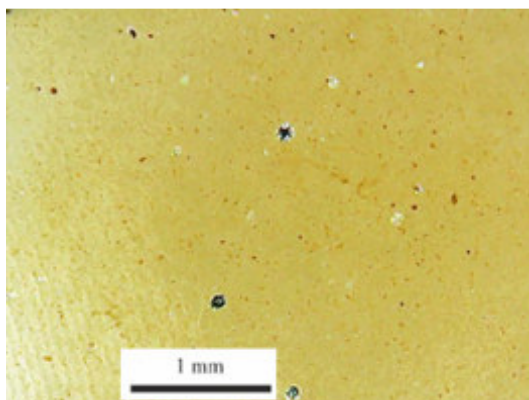
Чиста плівка ПВС ПВС – 5 % ГК



ГПМЦ – 10 % ГК

ГПМЦ – 15 % ГК

Рисунок 5.28 – Фотографії гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГК1



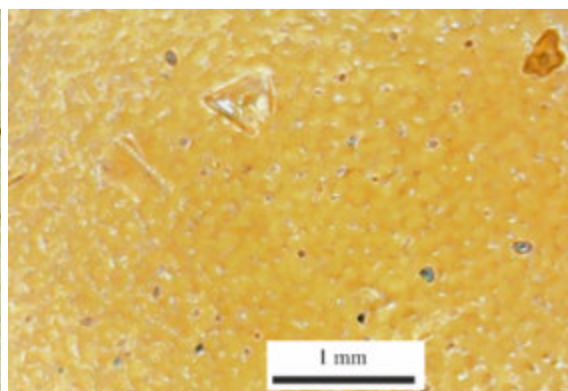
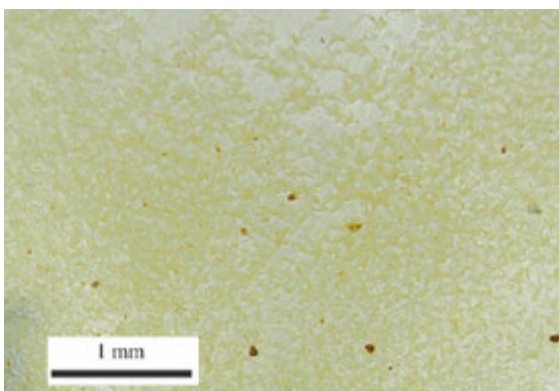
ПВС – 5 % ГК

ПВС – 10 % ГК



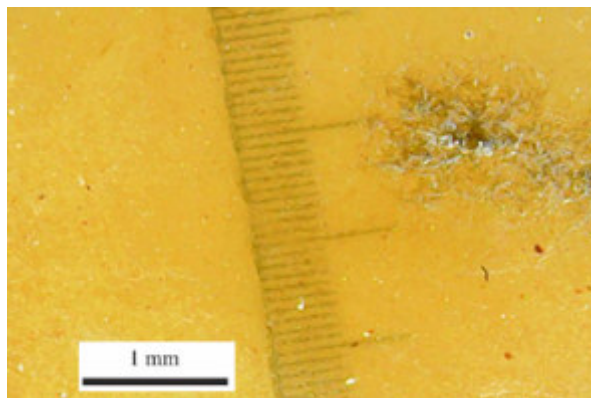
ГПМЦ – 15 % ГК

Рисунок 5.29 – Фотографії гібридних біодеградабельних плівок ПВС з ГК2



ПВС – 5 % ГК

ПВС – 10 % ГК



ПВС – 5 % ГК

Рисунок 5.30 – Фотографії гібридних біодеградабельних плівок ПВС з ГК3

Таким чином, гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВС ГК дозволяє отримати міцні водостійкі плівки з антибактеріальними властивостями.

Графічна залежність водопоглинання, міцність при розриві, відносне подовження при розриві та часу появи цвілі в гібридних біодеградабельних

плівках на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК наведена на рис. 5.31 – 5.34 [262].

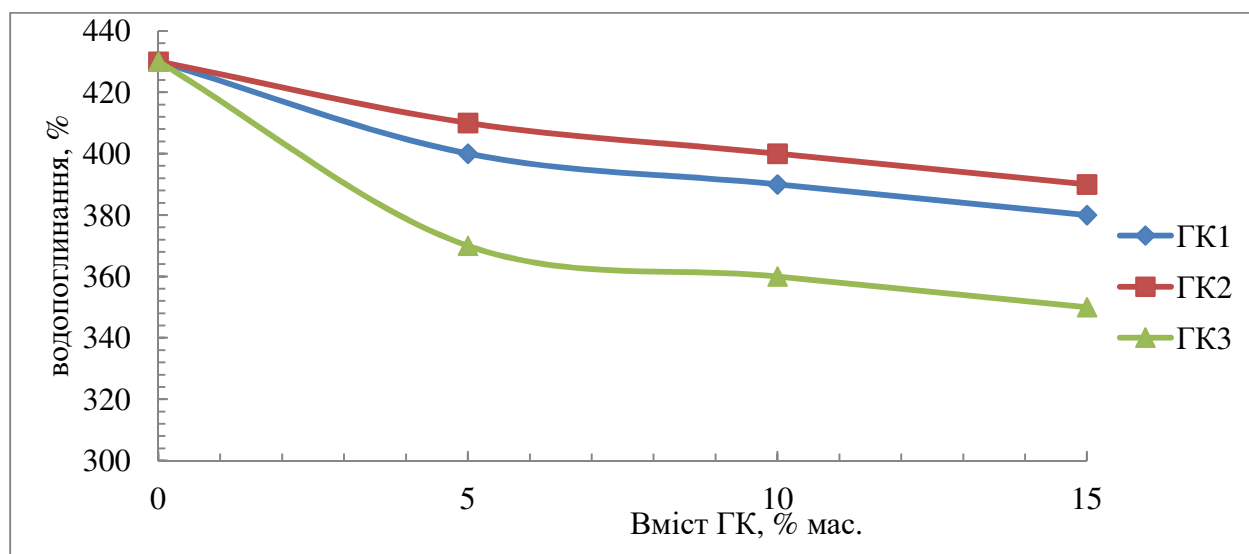


Рисунок 5.31 – Вплив гібридної модифікації ГК на водопоглинання гібридних біodeградувальних плівок на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

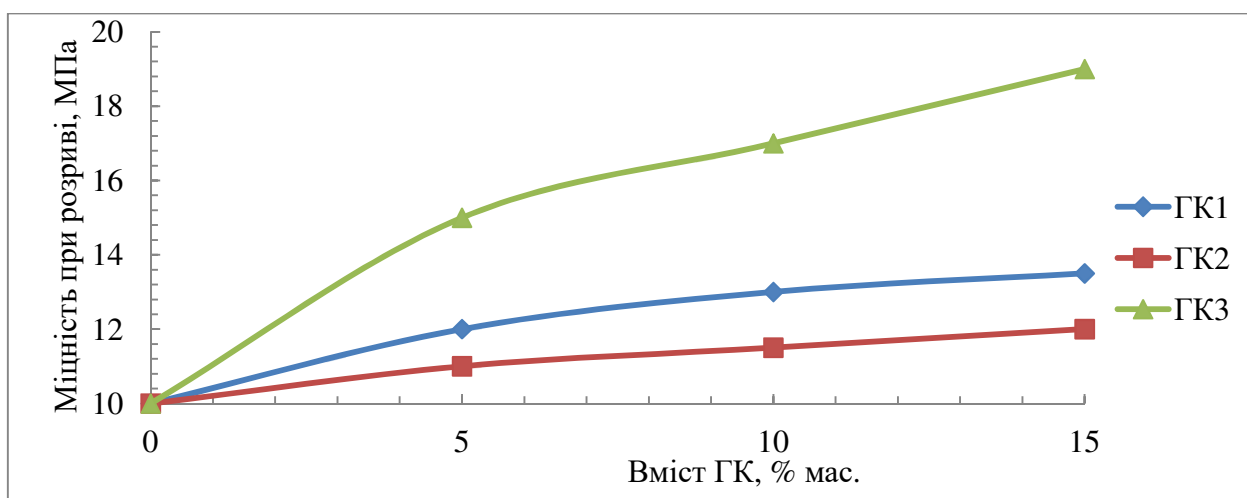


Рисунок 5.32 – Вплив гібридної модифікації ГК на міцність при розриві гібридних біodeградувальних плівок на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

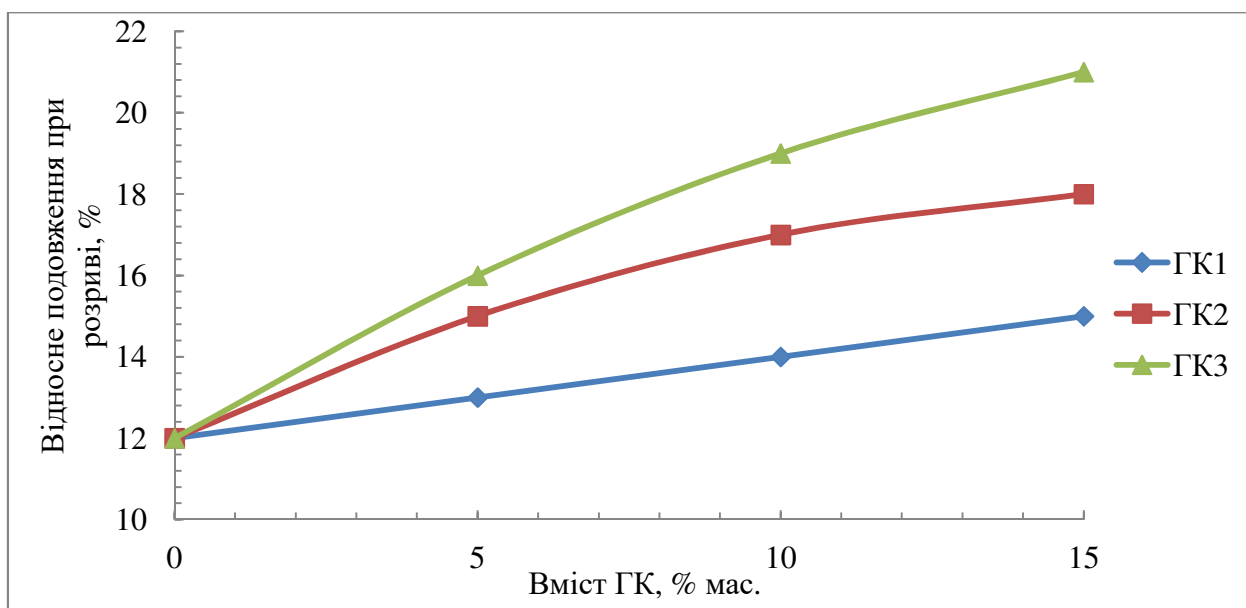


Рисунок 5.33 – Вплив гібридної модифікації ГК на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

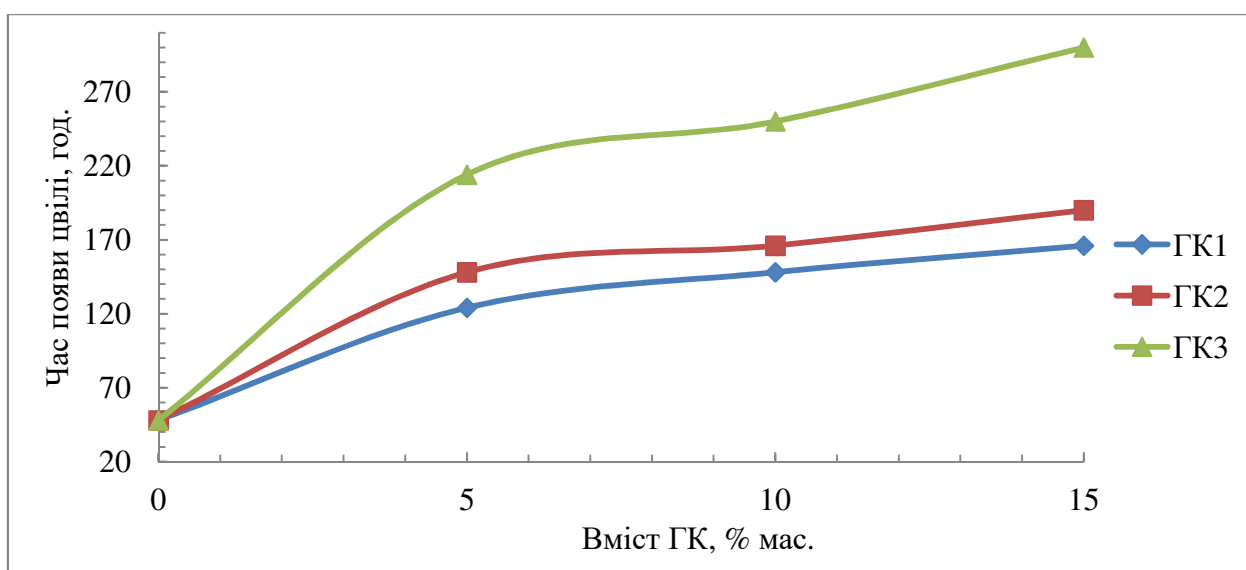


Рисунок 5.34 – Вплив гібридної модифікації ГК на час появи цвілі гібридних біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

Таким чином, встановлено що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцнісні характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви *Aspergillus* у плівках.

На рис. 5.35 – 5.37 наведено дослідження біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК.

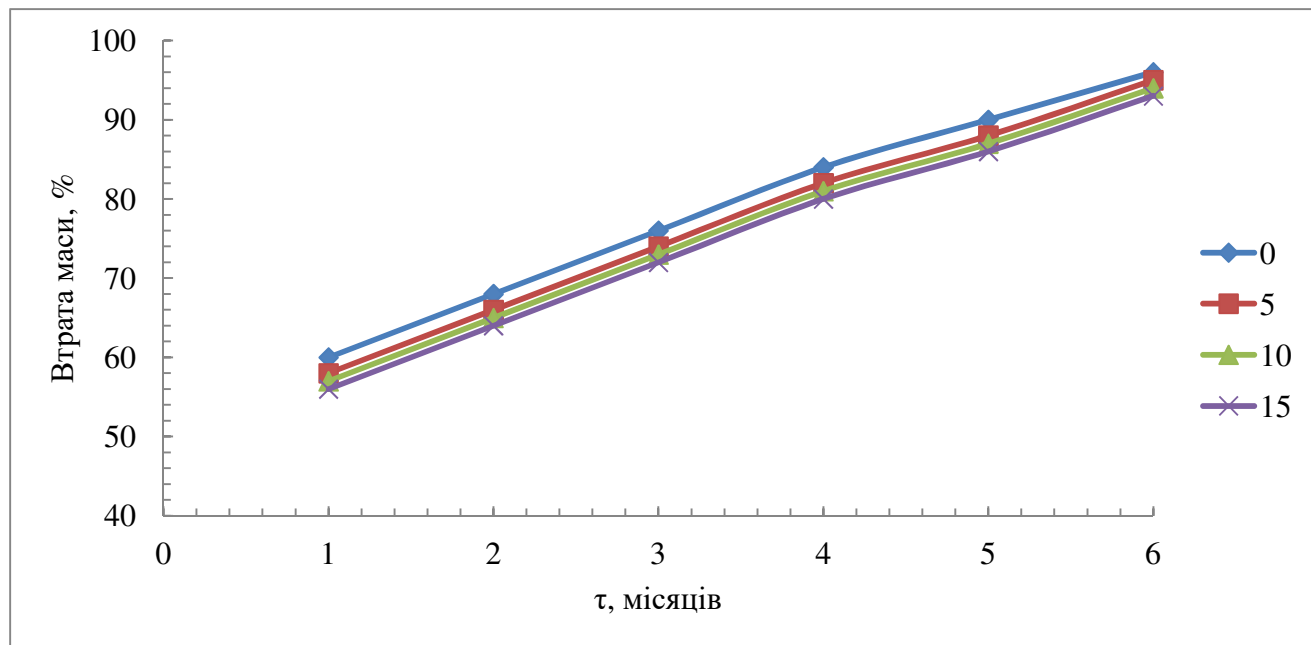


Рисунок 5.35 – Залежність ступеня біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК1

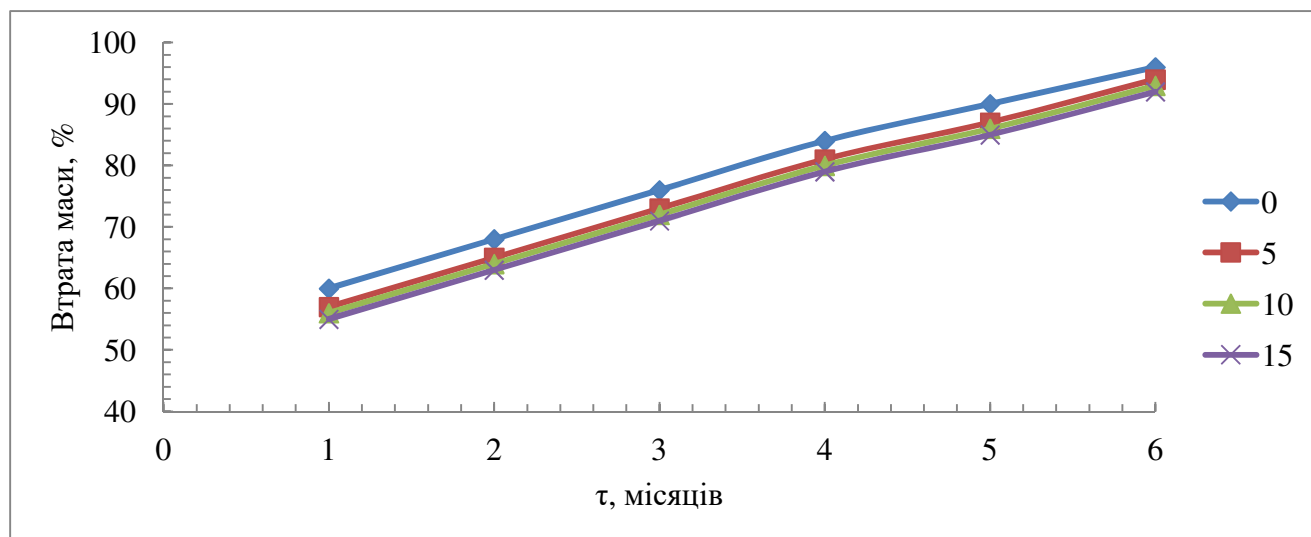


Рисунок 5.36 – Залежність ступеня біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК2

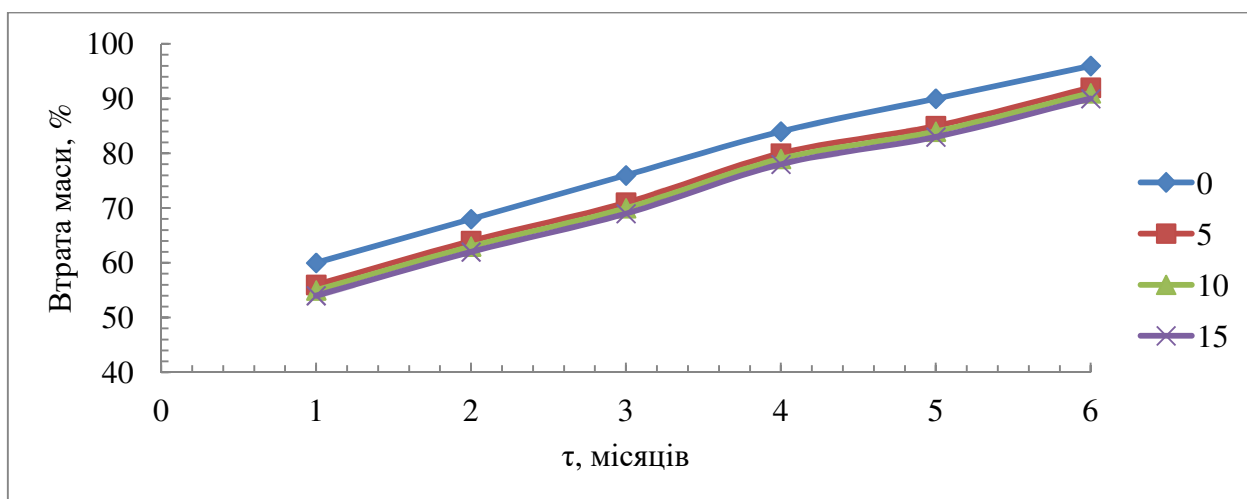


Рисунок 5.37 – Залежність ступеня біодеградації гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГКЗ

Загалом, можна побачити, що гібридна модифікація ГК ГПМЦ при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів ГК. На рис. 5.38 наведено дослідження газопроникненості гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ.

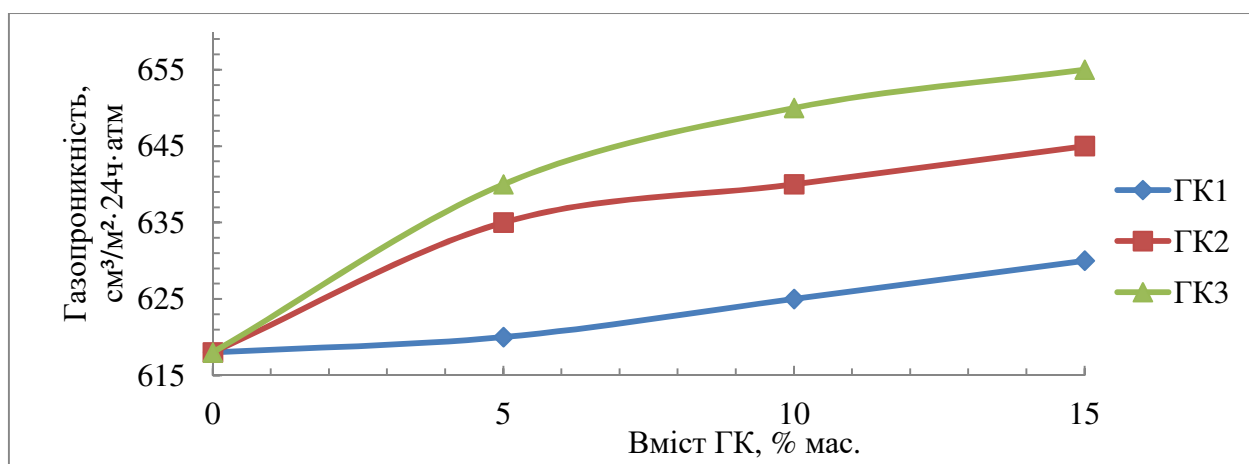


Рисунок 5.38 – Залежність газопроникненості гібридних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК

З рис. 5.38 видно, що за рахунок підвищення інтенсивності процесів структуроутворення при гібридній модифікації спостерігається збільшення газопроникненості усіх плівок.

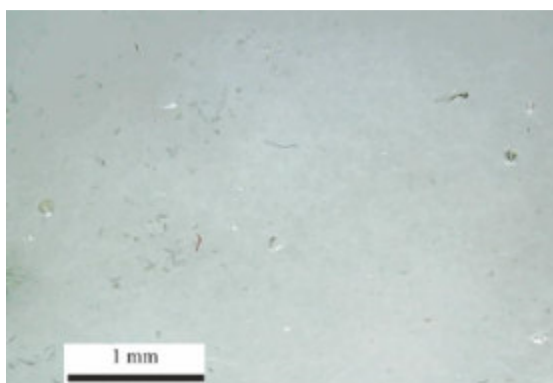
В таблиці 5.12 наведені зведені експлуатаційні властивості гібридних біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ модифікованих ГК.

Таблиця 5.12 – Експлуатаційні властивості гібридних біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ модифікованих ГК

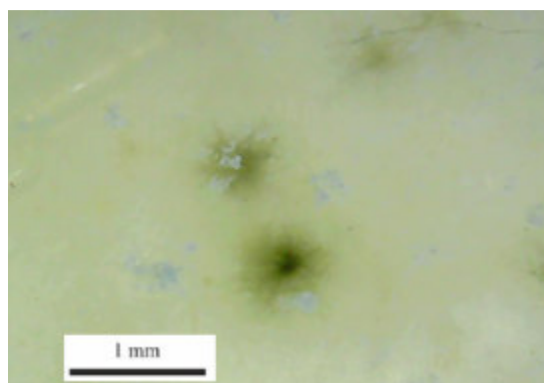
Зразок	Вміст ГК, мас. %	Водопоглинання, мас. %	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Час появи цвілі, годин
Чиста композиція		430	10	12	48
ГК1	5	400	12	13	124
	10	390	13	14	148
	15	380	13,5	15	166
ГК2	5	410	11	15	148
	10	400	11,5	17	166
	15	390	12	18	190
ГК3	5	370	15	16	214
	10	360	17	19	> 900
	15	350	19	21	> 900

З таблиці 5.12 видно, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу гібридних біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцносні характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви *Aspergillus* у плівках.

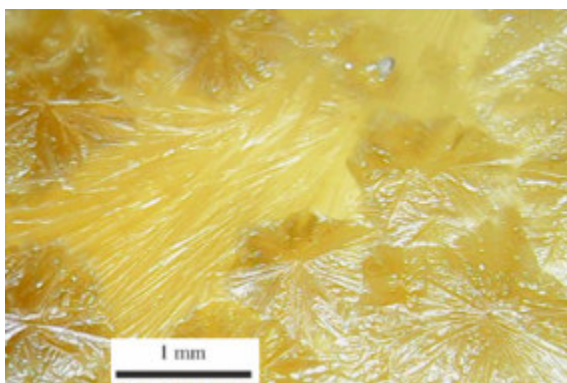
Ця закономірність підтверджується даними мікроскопічних досліджень, результати яких наведені на рис. 5.39 – 5.41.



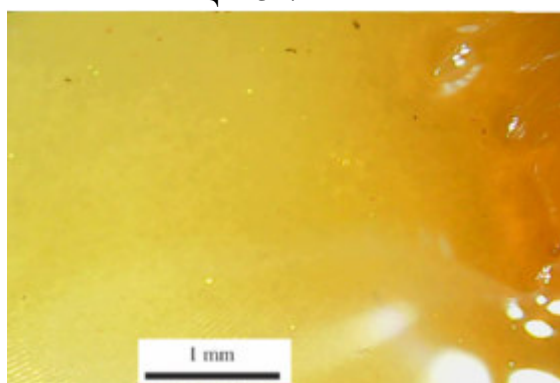
Чиста плівка



ГПМЦ – 5 % ГК

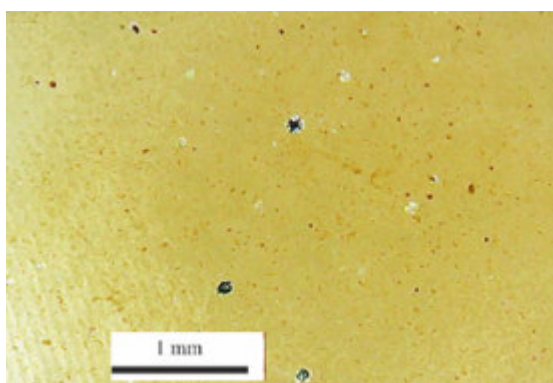


ГПМЦ – 10 % ГК

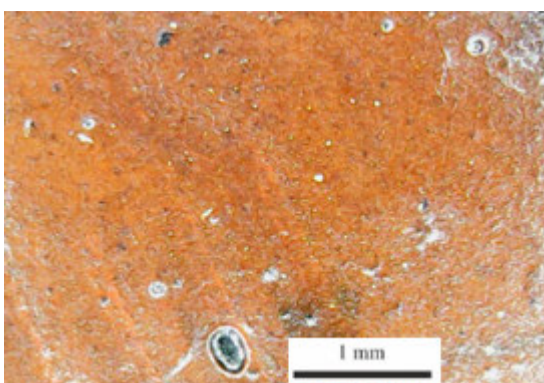


ГПМЦ – 15 % ГК

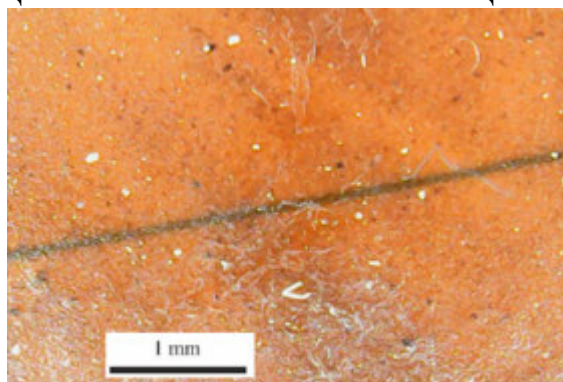
Рисунок 5.39 – Фотографії плівок ГПМЦ з ГК1



ГПМЦ – 5 % ГК



ГПМЦ – 10 % ГК



ГПМЦ – 15 % ГК

Рисунок 5.40 – Фотографії гібридних біодеградабельних плівок ГПМЦ з
ГК2

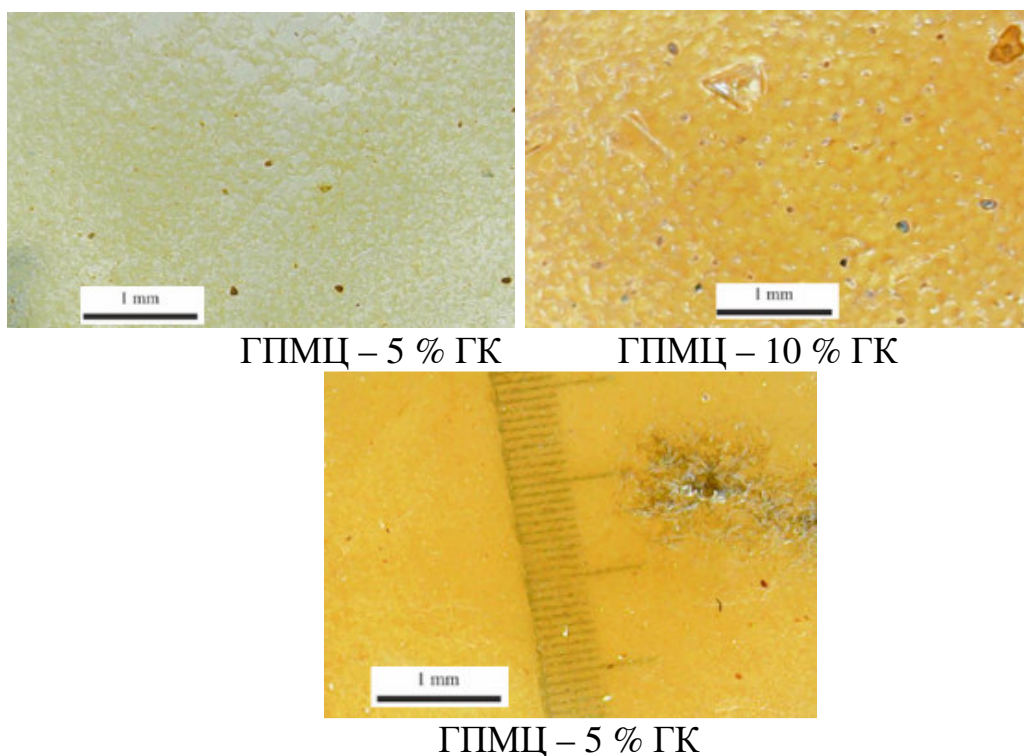


Рисунок 5.41 – Фотографії гібридних біодеградабельних плівок ГПМЦ з ГКЗ

Таким чином, гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу гібридних біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє отримати міцні водорозчинні плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

5.3 Висновки за розділом 5

1. Встановлено наукові основ гібридної модифікації ГК плівок на основі ПВС та ГПМЦ, які відбуваються за механізмом матричного синтезу. Визначено, що гібридна модифікація ГК вугілля ПВС відбувається за механізмом матричного синтезу і пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами гуміновими речовинами вугілля. Встановлено, що між функціональними групами ГК вугілля та ПВС виникають додаткові взаємодії, відбувається

посилення кристалізації ланцюгів ПВС, утворюються надмолекулярні структуру полімеру, в яких ГК вугілля виконують роль агенту зшивання ланцюгів

2. Встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля ГПМЦ відбувається за механізмом матричного синтезу пов'язаного зі зшиванням ГПМЦ за рахунок багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксильною групою гумінових речовин вугілля, при цьому, збільшення вмісту гумінових речовин вугілля у досліджуваних розчинах ГПМЦ спричиняє агломерацією та посиленням процесів структуроутворення полімеру

3. Встановлено, що введення всіх досліджуваних типів ГК у розчинах ПВС та ГПМЦ спричинює зменшення умовної в'язкості. Можна зазначити, що їх розчинна дія може потенційно полегшити подальші процеси отримання тонких і міцних біодеградабельних плівок. Встановлено, що ефект посилення процесів агломерації та утворення просторової сітчастої структури у досліджуваних зразках розчинів ПВС різний залежно від властивостей ГК і подібним чином посилюється для утворення ряду $GK3 > GK2 > GK1$.

4. Показано, що гібридна модифікація в процесах матричного синтезу в системах ПВС – ГК та ГПМЦ – ГК дозволяє отримувати гібридні біодеградабельні плівки з наданням антибактеріальних властивостей за рахунок функції модифікації ГК.

5. Загалом, гібридна модифікація ГК гібридних біодеградабельних плівок на основі ПВС дозволяє отримати міцні водостійкі плівки з антибактеріальними властивостями, а гібридна модифікація ГК гібридних біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє отримати міцні водорозчинні плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

РОЗДІЛ 6

ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА МАТЕРІАЛИ

На основі раніше проведених досліджень [225,226], доведено доцільність використання ГР та їхніх похідних задля модифікації біодеградабельних наповнених композитів та матеріалів на основі полімеру ПЛА. Виходячи з того, що одержані ГР бурого вугілля мали нанорозмірні характеристики дисперсності, важливо експериментально встановити ефективність їх гібридної дії по відношенню, як вихідного ПЛА, так і у вигляді композиційних матеріалів на основі ПЛА.

6.1 Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гуміновими речовинами біодеградабельних композитних матеріалів

Дослідження фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації ГР бурого вугілля ПЛА та біодеградабельних композитних матеріалів виконано з використанням ІЧ-спектроскопії, ДСК- та ДТГ/ТГ-аналізів систем ПЛА – ГР та ПЛА – кавава гуща.

Первинно досліджено характер механізму гібридної модифікації систем ПЛА – ГР. ІЧ-спектроскопію в системах ПЛА – ГР проводили для визначення функціональних груп – рис. 6.1. На ІЧ-спектрі молочної кислоти присутні піки поглинання при 1380 см^{-1} для зв'язків С-Н, 1730 см^{-1} для частотних коливань С=О, 1210 і 1120 см^{-1} для частотних коливань С-О і 1031 см^{-1} для вібраційних коливань С-О-С [247].

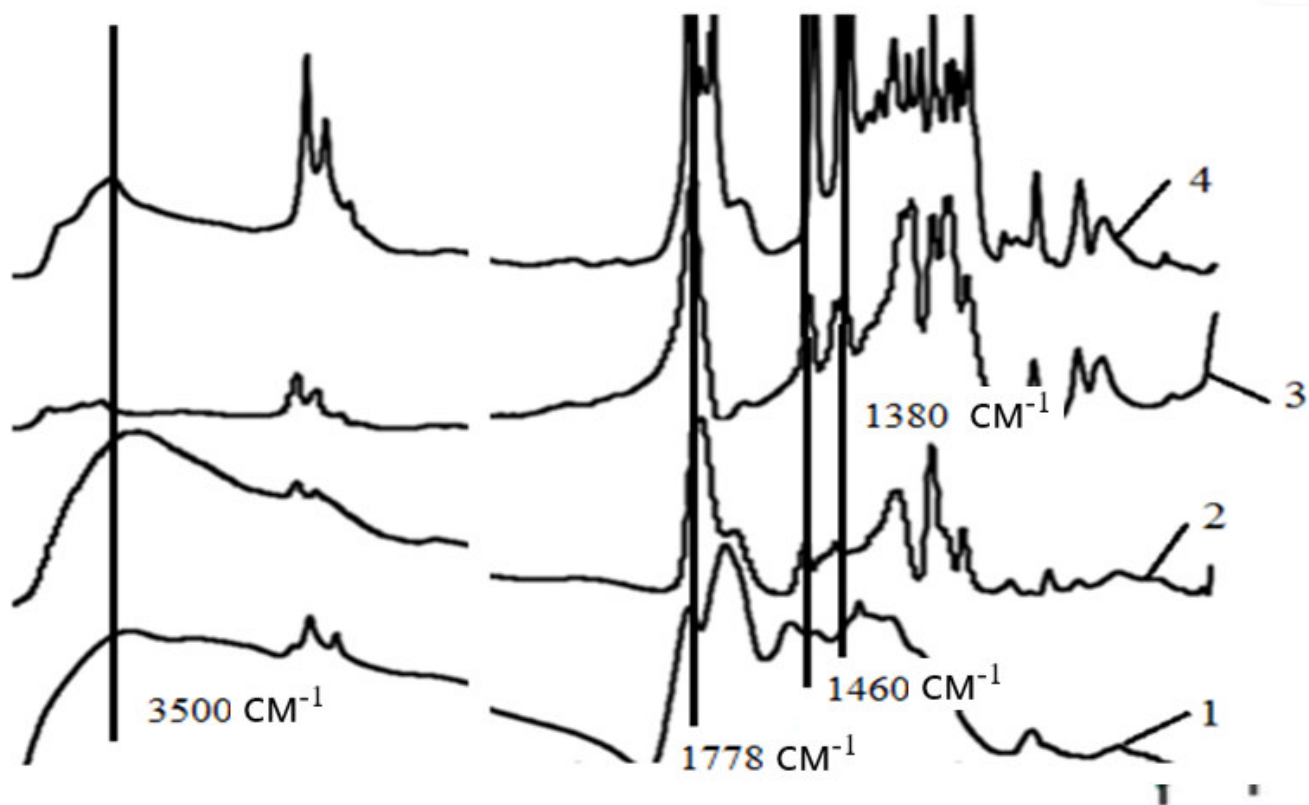


Рисунок 6.1 – ІЧ-спектри: 1 – ГР, 2 – молочна кислота, 3 – ПЛА, 4 – система ПЛА – ГР

На ІЧ-спектрі ГР присутній характерний пік на рівні 3456 cm^{-1} для О-Н коливань, асиметричне та симетричне коливання метилену CH_2 , пік на рівні 2922 cm^{-1} , дуже різкий і сильний пік при 1623 cm^{-1} пов'язаний з коливаннями групи $\text{C}=\text{O}$ та 1546 cm^{-1} для коливань $\text{C}=\text{N}$. Вихідний ПЛА та система ПЛА-ГР у ІЧ-спектрах показали подібні характерні піки разом із кількома додатковими піками у разі системи ПЛА-ГР, які описано нижче. Наявність типових піків поглинання близько 1778 cm^{-1} пояснюється сильним розтягінням з утворенням естерних зв'язків. Його перехід до більш високої інтенсивності у системі ПЛА-ГР пояснюється кон'югацією однозв'язаного атома кисню [272], який пов'язаний з ГР. Симетричні і асиметричні валентні вібрації CH_3 виявлені в системі ПЛА-ГР на рівні 1460 і 1564 cm^{-1} з більшою інтенсивністю піків порівняно з піками молочної кислоти, знайденими при 1380 cm^{-1} , що свідчить про розташування цих молекул в ланцюгу ПЛА [275]. Крім того, пік 1600 cm^{-1} пов'язаний з включенням ароматичного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ з ГР [276]. Окремо від цього широка смуга біля

3500 см^{-1} відповідає наявності частоти розтягування груп ОН. Фактично такі данні ІЧ-досліджень системи ПЛА-ГР свідчать про міжмолекулярний зв'язок між ПЛА і ГР при їх гібридній модифікації. Варто відмітити, що методом ДСК-аналізу експериментально встановлено, що гібридна модифікація ГР знижує кристалічність ПЛА – рис. 6.2 – 6.3 [277].

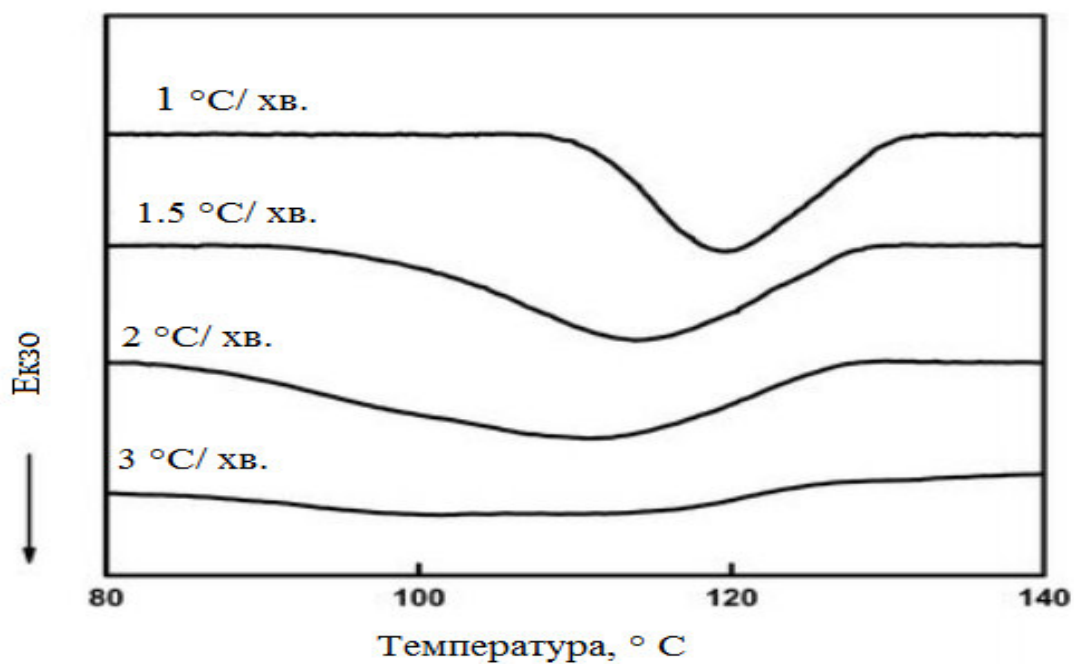


Рисунок 6.2 – ДСК-криві ПЛА

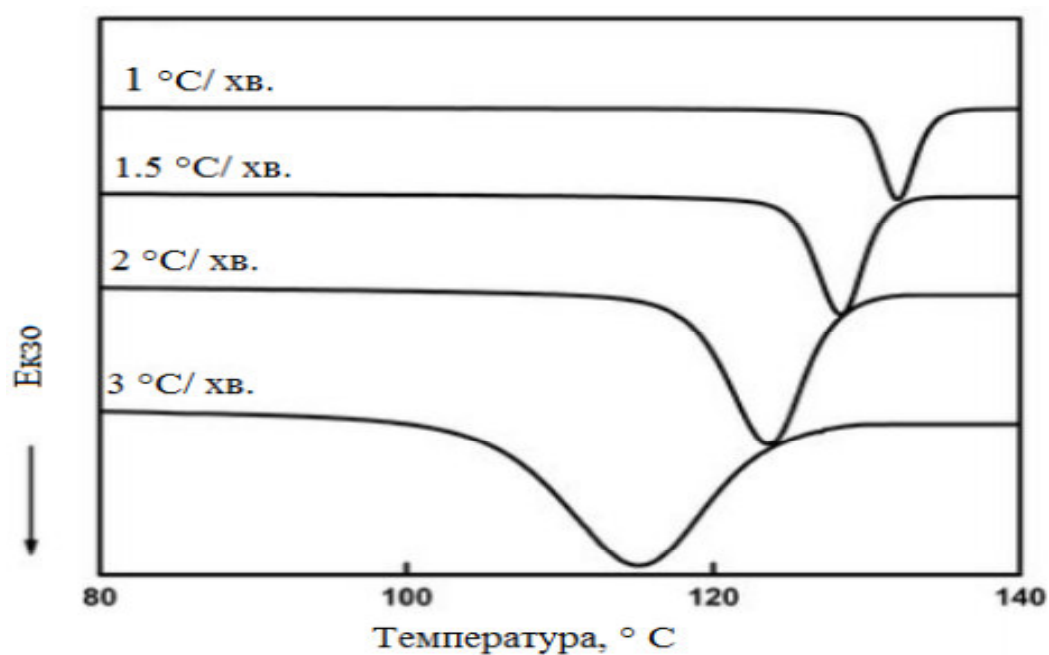


Рисунок 6.3 – ДСК-криві системи ПЛА – ГР

З аналізу кривих ДСК видно, що гібридна модифікація ГР ПЛА дозволяє забезпечити велику кількість гетерогенних ділянок зародження, що підвищує ступінь кристалічності гібридних систем ПЛА – ГР. Поведінка кристалізації змінювалася за різних умов охолодження. Важливо відмітити, що структурні одиниці ГР складаються з поліциклічних ароматичних структур і функціональних груп (наприклад, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$ і $\text{C}=\text{O}$), за рахунок яких відбувається утворення естерних зв'язків у гібридній системі ПЛА – ГР. Можна зробити висновок, що при гібридній модифікації ГК ПЛА між функціональними групами ГК і ПЛА виникли деякі додаткові молекулярні взаємодії, окремих водневих зв'язків між ланцюгами ПВС внаслідок кристалізації під час процесу структурування ланцюгів. Іншими словами, результати ІЧ-спектроскопії підтвердили гібридну структуру систем ГК – ПЛА і вказали на роль ГК, як агентів кристалізації та зшивання в гібридних системах ГК – ПЛА.

Результати показують, що на додаток до кристалізації ланцюгів ПЛА, ГК діють як активні центри для взаємодії з функціональними гідроксильними групами ПВС, викликаючи агрегування ланцюгів ПЛА та створення надмолекулярної структури в системах ГК – ПЛА. Механізм зшивання ланцюга ПЛА та утворення гібридної структури ГР – ПЛА схематично проілюстровано на рис. 6.4.

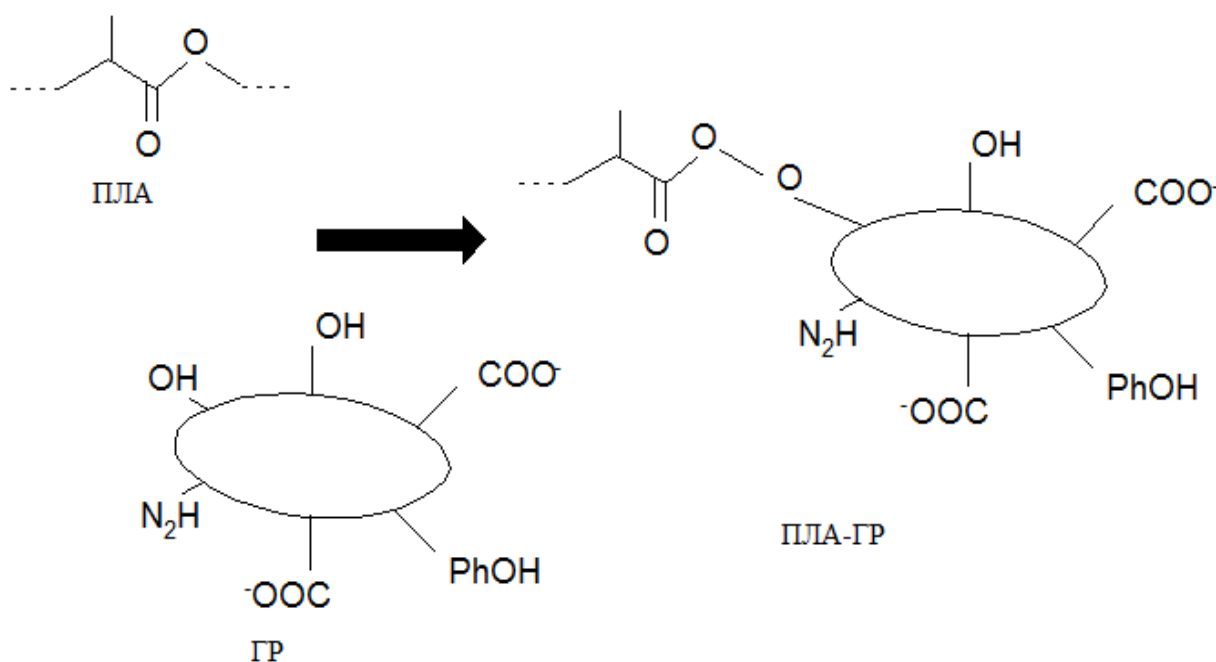


Рисунок 6.4 – Механізм гібридної модифікації ГР ПЛА

Таким чином, сформовані основи фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації ГР вугілля ПЛА, яка відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок міжмолекулярних зв'язків між ПЛА і ГР вугілля при підвищенні ступеня кристалізації та виникнення міжмолекулярних та естерних зв'язків при утворенні більш жорсткої сітчастої структури.

За рахунок підвищення ступеня кристалізації та виникнення міжмолекулярних та естерних зв'язків при утворенні більш жорсткої сітчастої структури в системі ПЛА – ГР відбувається підвищення механічних властивостей, які наведені на рис. 6.6 – 6.6 [278]. Підвищення ударної в'язкості та руйнівної напруги при вигині в системі ПЛА – ГР при гібридній модифікації відбувається в ряду ГР $3 > 2 > 1$, при цьому раціональний вміст ГР в системах ПЛА – ГР становить 0,5 мас. % ГР.

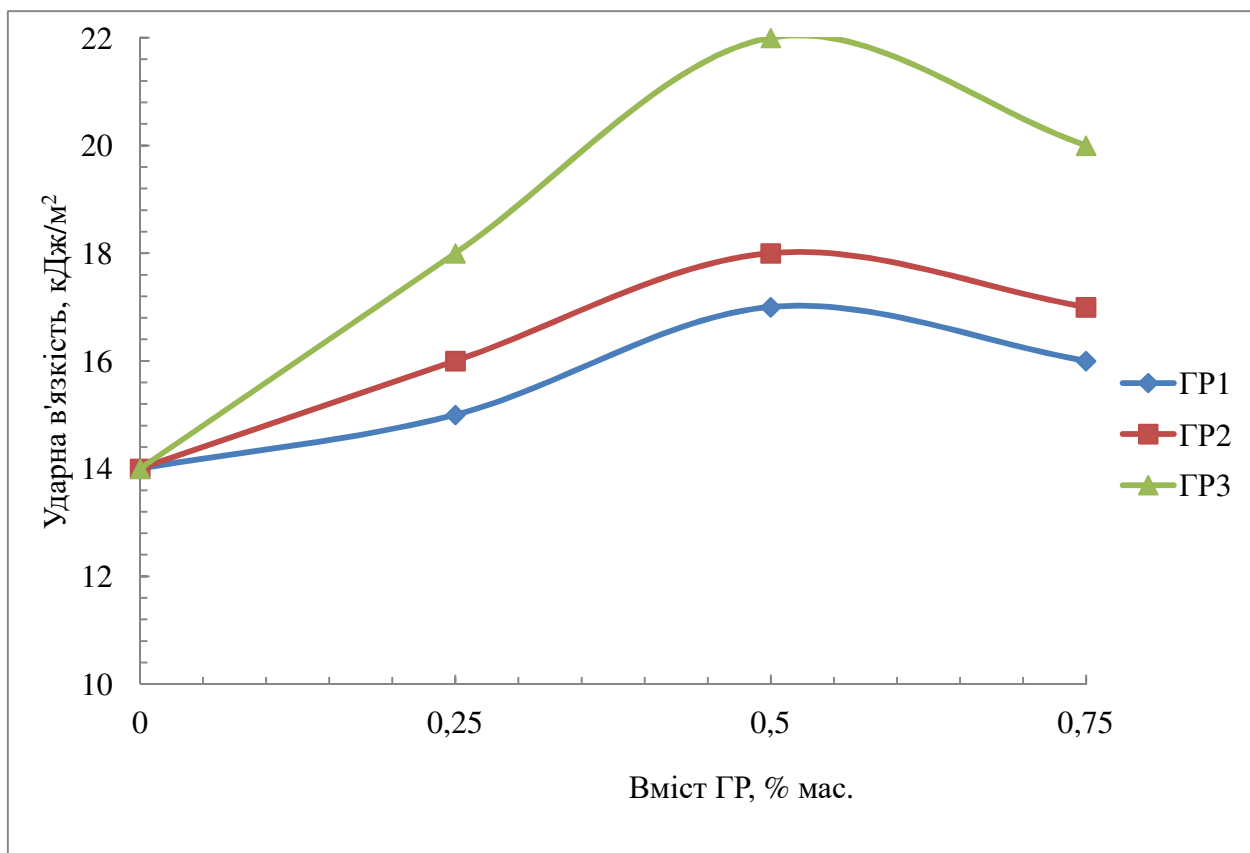


Рисунок 6.5 – Вплив гібридної модифікації ГР на ударну в'язкість систем ПЛА – ГР від вмісту різних типів ГР

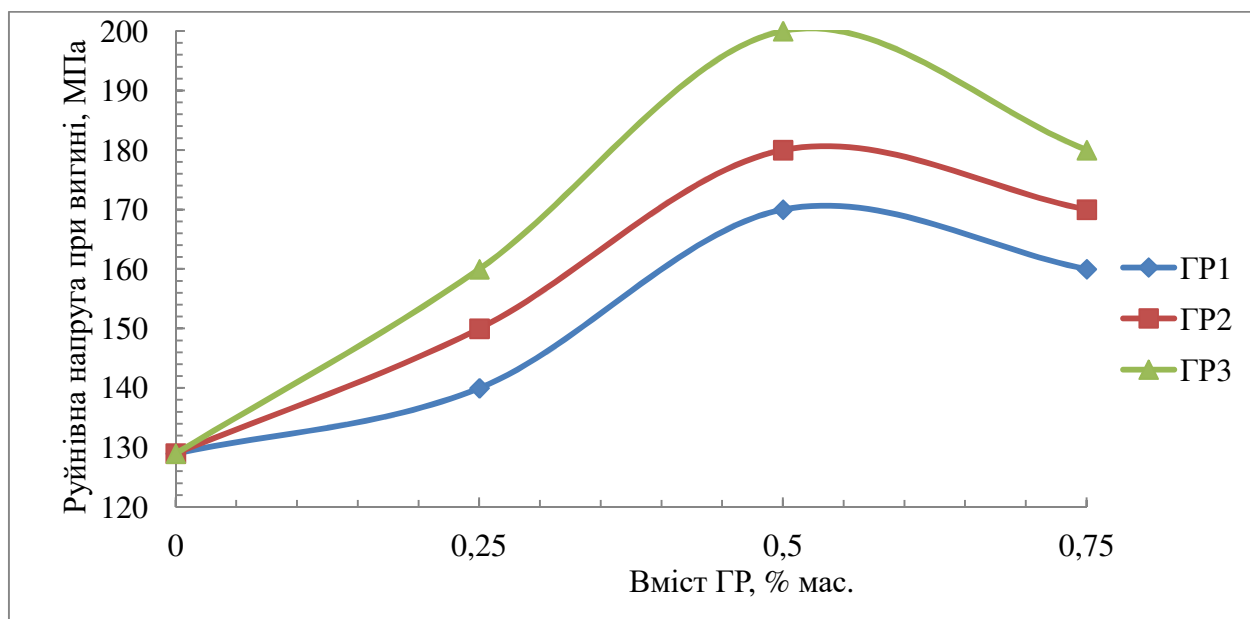


Рисунок 6.6 – Вплив гібридної модифікації ГР на руйнівну напругу при вигині систем ПЛА – ГР від вмісту різних типів ГК

Експериментально також вивчено вплив гібридної модифікації ГР ПЛА на ПТР та температуру топлення в системі ПЛА – ГР – рис. 6.7 – 6.8.

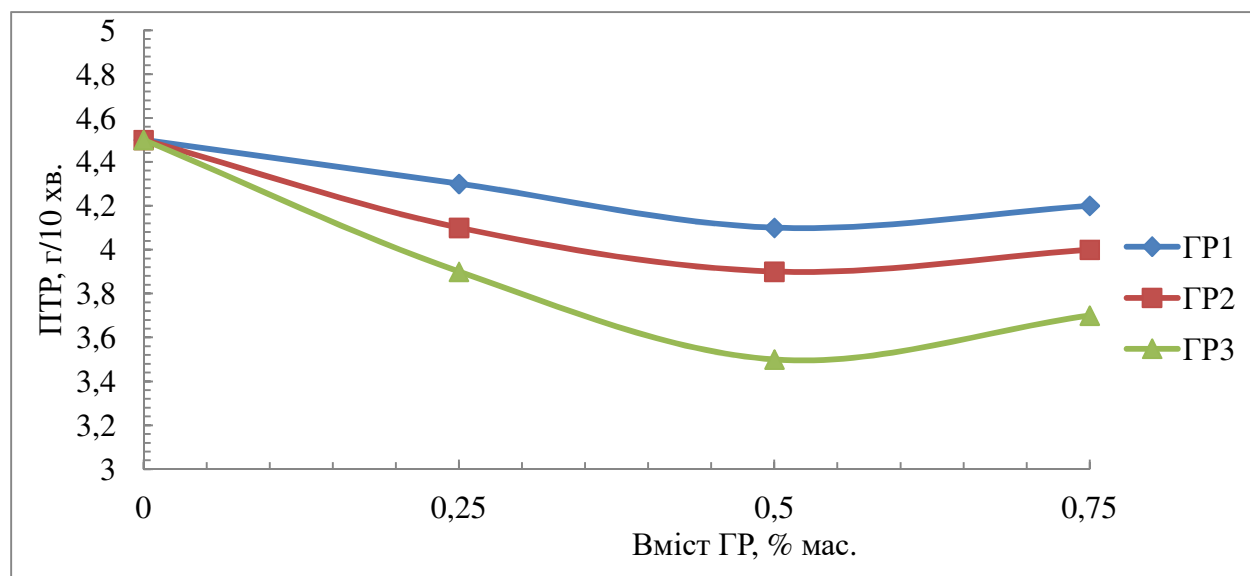


Рисунок 6.7 – Вплив гібридної модифікації ГР на ПТР систем ПЛА – ГР від вмісту різних типів ГР

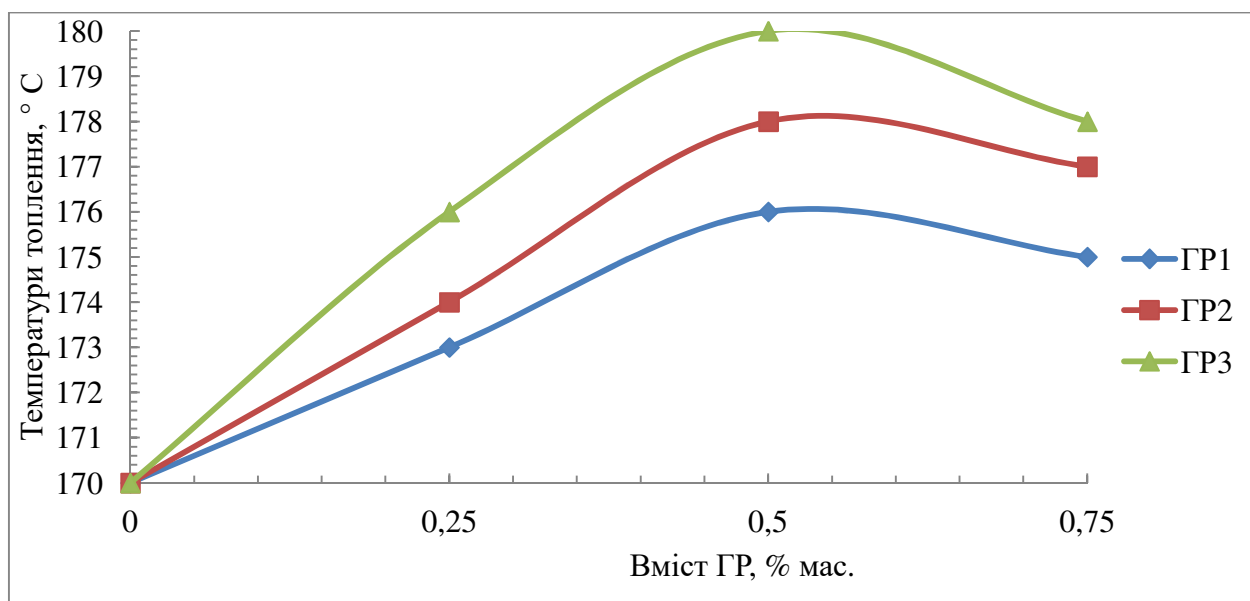


Рисунок 6.8 – Вплив гібридної модифікації ГР на температуру топлення систем ПЛА – ГР від вмісту різних типів ГР

З рисунків 6.7 – 6.8 видно, що при гібридній модифікації відбувається підвищення ППР та температури топлення систем ПЛА-ГР в ряду ГР 3 > 2 > 1, при цьому раціональний вміст ГР в системах ПЛА – ГР становить 0,5 мас. % ГР.

Одним з найбільш ефективних напрямів біодеградабельних матеріалів є одержання композицій ПЛА при їх наповненні різними типами органічних наповнювачів. В роботі [344] було доведено, що з екологічної та технологічної точки зору більш прийнятними матеріалами та виробами є біодеградабельні матеріали на основі термопластичної матриці, за рахунок відсутності токсичних зв'язних та досягненні більшої продуктивності при виготовленні виробів. Основна маса біодеградабельних наповнених матеріалів відноситься до класу композицій виготовлених на основі термопластичної матриці з органічними наповнювачами деревного та не деревного походження. Також встановлено, що у виробництві біодеградабельних наповнених матеріалів використовується широкий спектр органічних наповнювачів і їх сумішей з функціональними наповнювачами [345]. Найбільше застосування знаходять целюлозні і лігніно-целюлозні наповнювачі рослинного походження. Всі рослинні наповнювачі можна розділити на дві групи: деревного і недеревного походження. До

наповнювачів недеревного походження відносять водорості, різні чагарники, трави, плоди, шкаралупу горіхів і т.п. Достатньо широко при одержанні біодеградабельних композиційних матеріалів використовують наповнення кавовими відходами. Тому для виявлення характеру спорідненості у системі ПЛА-ГР-органічні наповнювачі проведено потенціометричні дослідження кислотно-основних властивостей поверхні різних органічних наповнювачів [345, 346]: гречане лушпиння, вівсяне лушпиння, деревне борошно, борошно хвої та кавові відходи. Одержані мікрофотографії представлені на рис. 6.9.

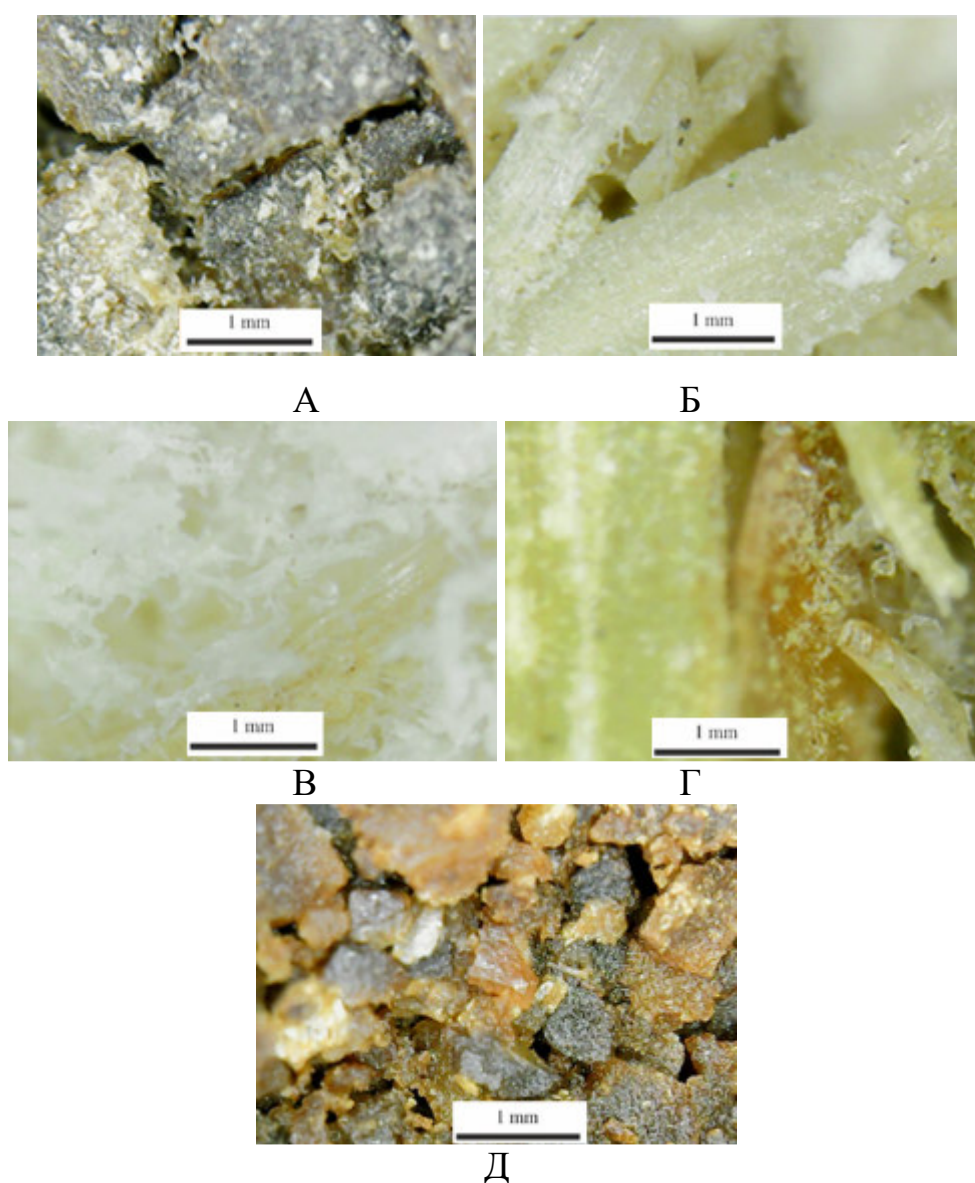


Рисунок 6.9 – Мікрофотографії частинок наповнювачів: А – гречане лушпиння, Б – вівсяне лушпиння, В – деревне борошно, Г – борошно хвої, Д – кавові відходи

З результатів морфологічних досліджень, представлених на рис. 6.9, видно, що вівсяне лушпиння, деревне борошно та борошно хвої мають голчасту структуру, а гречане лушпиння та кавові відходи характеризуються пластинчастою структурою частинок. Частинки усіх наповнювачів, окрім гречаного лушпиння та кавових відходів, вкриті смоляними або маслянистими речовинами, про що свідчить помітний блиск на мікрофотографіях. Необхідно відмітити, що діапазон розміру кавових відходів, гречаного та вівсяного лушпиння, очевидно, є вужчим, ніж у деревного борошна та борошна хвої.

Для потенціометричного аналізу поверхні ПЛА, ГР, гречаного лушпиння, вівсяного лушпиння, деревного борошна, борошна хвої та кавових відходів обрано рН-метричний метод визначення рівня рН водних суспензій pH_0 (табл. 2.5). У водних суспензіях потенціометричним методом досліджувалась зміна рН з часом $pH_{шт}$ та розраховувались рН у рівноважному стані $pH_{суп}^p$ – рис. 6.10 та табл. 6.2. В ході дослідження експериментально визначено, що поверхня ПЛА має характер близький до нейтрального з слабо-основною силою активних центрів $pKa \approx 7,09 - 7,37$, поверхня кавової гущі має характер також близький до нейтрального з слабо-кислотою силою активних центрів $pKa \approx 6,32 - 6,57$. В ході дослідження з'ясувалось, що на поверхні гречаного лушпиння існують два типи активних центрів: слабо-кислотні ($pKa \approx 5,53 - 5,83$) і практично нейтральні ($pKa \approx 6,16 - 6,30$). Поверхня вівсяного лушпиння має характер близький до нейтрального з кислотою силою активних центрів $pKa \approx 6,15 - 6,32$. Поверхні деревного борошна та борошна хвої мають загальний слабо-кислотний характер з центрами $pKa \approx 5,29 - 5,52$ та $pKa \approx 5,02 - 5,36$, відповідно.

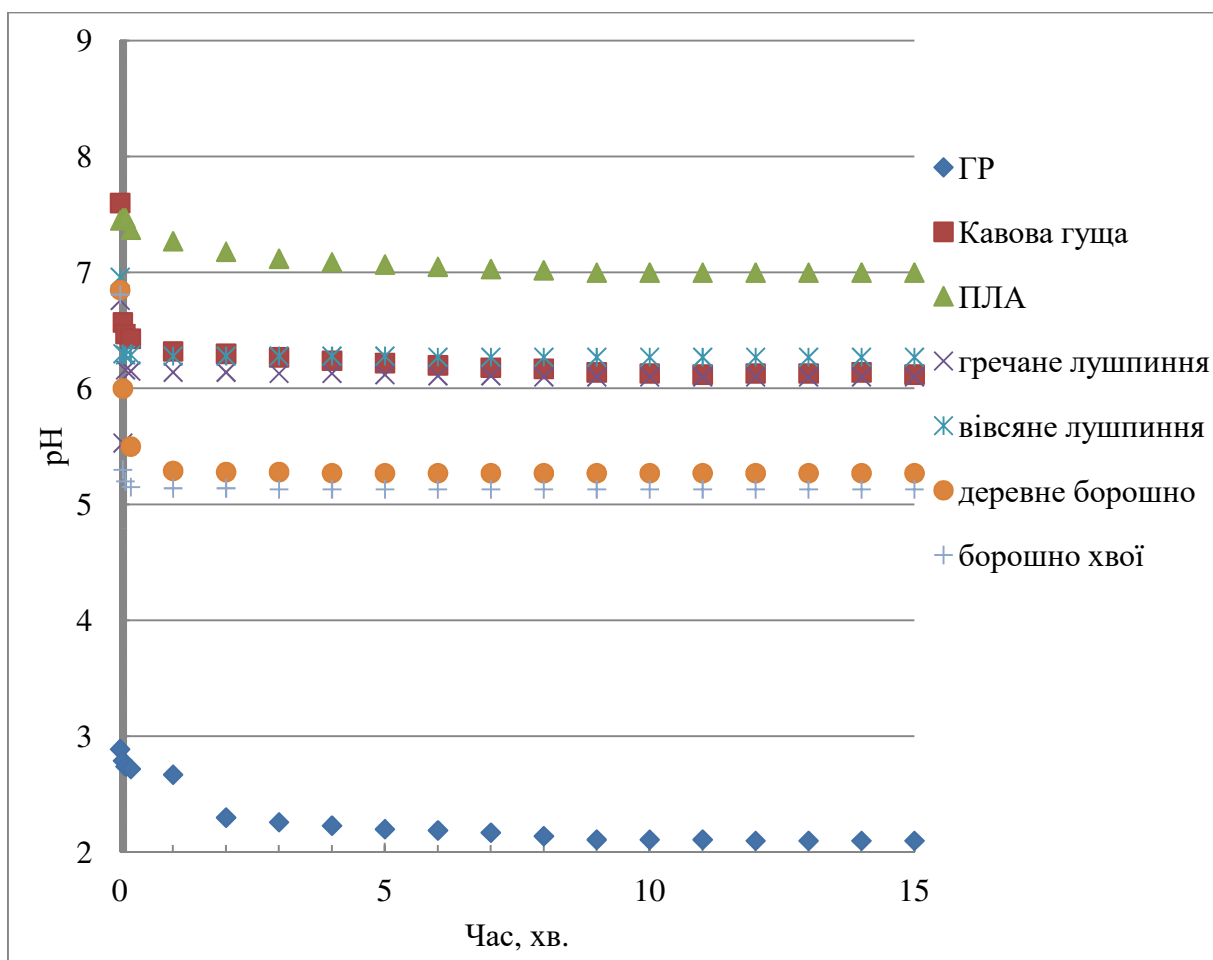


Рисунок 6.10 – Результати дослідження кислотно-основних поверхневих властивостей ПЛА, ГР, гречаного лушпиння, вівсяного лушпиння, деревного борошна, борошна хвої та кавових відходів

Таблиця 6.2 – Результати експериментального визначення інтегральної (загальної) кислотності поверхні ПЛА, ГР та кавової гущі

Матеріал	pH_0	$pH_{\text{суп}}^p$	$pH_{\text{шт}}$	Час встановлення рівноважного стану, с
ПЛА	7,45	7,09	7,37	240
ГР	2,89	2,30	2,67	120
Кавова гуща	7,6	6,32	6,57	60
Гречане лушпиння	6,76	5,53	5,83	40
Вівсяне лушпиння	6,96	6,15	6,18	100
Деревне борошно	6,85	5,29	5,52	180
Борошно хвої	6,81	5,02	5,36	120

Поверхня ГР має загальний сильно-кислотний характер з активними центрами $pK_a \approx 2,30 - 2,67$. Загалом, як найбільш раціональний вид наповнювача

для біодеградабельних наповнених матеріалів на основі ПЛА та ГР з погляду морфологічних та поверхневих характеристик є кавові відходи.

Далі експериментально досліджено гібридну модифікацію у системі ПЛА – кавова гуща. Спочатку дослідили термоокислювальну деструкцію відходів кавової гущі, яку вивчали за допомогою ДТА аналізу. Результати вимірювань представлені на рис. 6.11.

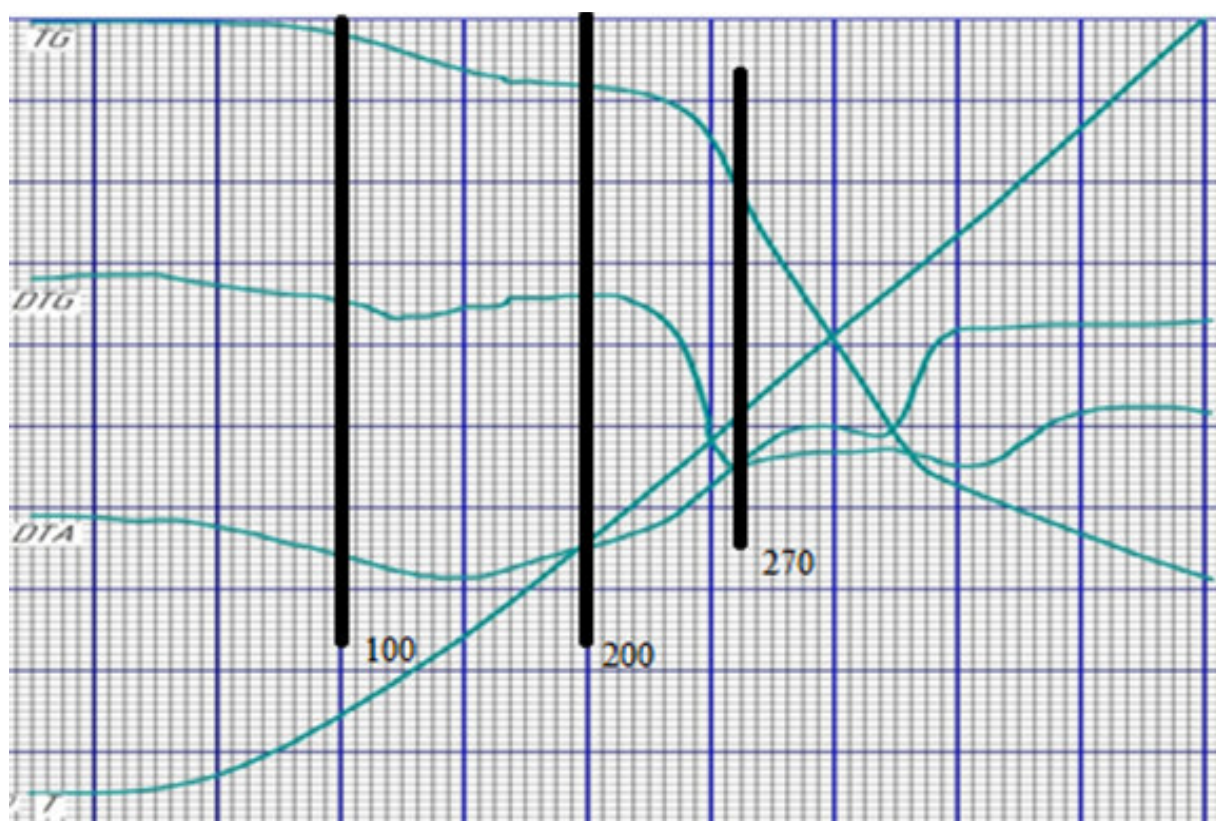


Рисунок 6.11 – Дериватограма відходів кавової гущі

З даних дерривотаграм видно, що відходи кавової гущі не підлягають помітній деструкції до $T \leq 200$ °С, що дозволяє вільно переробляти їх в умовах переробки, характерних для ПЛА.

Далі методом інфрачервоної спектроскопії досліджено зміну у хімічній будові наповненого кавовою гущею ПЛА (рис. 6.12). Загальний вигляд піку у діапазоні довжини поглинання від 2900 см^{-1} до 1800 см^{-1} свідчить про наявність води у зразках [312]. Для кавової гущі (рис. 6.10) це очікуваний результат, адже у процесі сушки вміст води знижувався тільки до 0,5 мас. %, до того ж у кавової

гущі, як у будь-якому наповнювачі органічного (рослинного) походження, також присутнє явище внутрішньомолекулярної рідини [309].

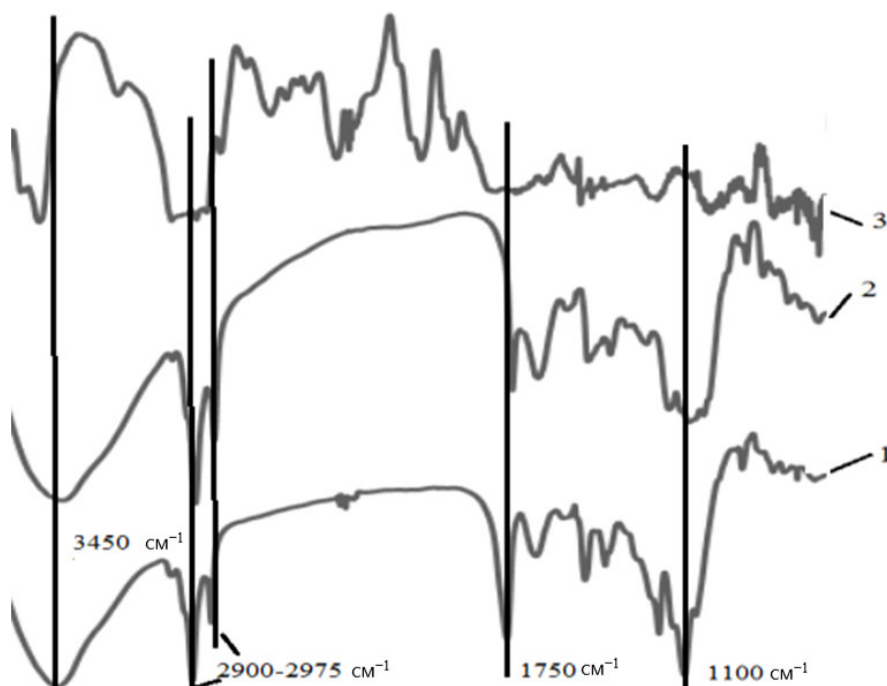


Рисунок 6.12 – ІЧ-спектр: 1 – вихідного ПЛА, 2 – відходи кавової гущі, 3 – композиції на основі ПЛА з 40 мас. % відходів кавової гущі

У випадку додавання не повністю висушеної кавової гущі до ПЛА наявна вода дозволяє запобігти термічній деструкції кавової гущі, адже випаровуючись під час нагрівання, вона охолоджує суміш. Таким чином знижується загальна температура переробки суміші методом екструзії [309]. Температура виготовлення зразків підібрана за температурою топлення полімеру та критичною температурою для кавової гущі. Так, для гущі температура самозаймання становить 245 °C [311], температура початку деструкції – 210 °C. Рациональною температурою переробки є діапазон 180 – 190 °C. Зменшення інтенсивності піку, який відповідає за воду у композиційному матеріалі у порівнянні з кавовою гущею свідчить саме про використання води у процесі нагріву (рис. 6.10). Характерні для натуральної кави кофеїн, теобромин, теofilлин та тригонеллин (діапазон 670 см⁻¹, 1710 – 1717 см⁻¹, 1690 – 1695 см⁻¹, 1645 – 1658 см⁻¹, 1548 – 1550 см⁻¹) не мають яскравого вираження у кавовій гущі, так само як й у композиційному матеріалі. Піки хлорогенових кислот та їх

похідних (діапазон $1625 - 1630 \text{ см}^{-1}$, $1390 - 1440 \text{ см}^{-1}$, $1210 - 1320 \text{ см}^{-1}$, $2900 - 2975 \text{ см}^{-1}$, $3490 - 3500 \text{ см}^{-1}$) присутні як у кавовій гущі, так й у композиційному матеріалі. Температура топлення хлорогенової кислоти становить 208°C , отже оскільки температура переробки композиційного матеріалу не перевищує 190°C , не проходить її вичерпання чи руйнування [311].

Інтерпретація характерних смуг та груп для вихідного ПЛА дещо ускладнена через перекривання групами гущі. Характерним є коливання $-\text{CH}$ групи лактиду в області спектру $2948 - 2932 \text{ см}^{-1}$, яке зберігається й у композиційному матеріалі (рис. 6.12).

Загальні висновки, які можна зробити, аналізуючи дані рисунків 6.9 – 6.10 наступні:

- деструкція вихідного матеріалу ПЛА, так само, як й хімічні перетворення у ньому не відбуваються;
- деструкція, як й хімічні зміни у структурі кавової гущі під час її суміщення з ПЛА не відбуваються;
- можна зробити припущення про переважний вплив кавової гущі на властивості високонаповненого композиційного матеріалу на основі ПЛА [311].

Таким чином, експериментально встановлено, що механізм гібридної модифікації в рамках матричного синтезу системи ПЛА – ГР свідчать про міжмолекулярний зв'язок між ПЛА і ГР, в той же час, за рахунок підвищення ступеня кристалізації та виникнення міжмолекулярних та естерних зв'язків при утворенні більш жорсткої сітчастої структури в системі ПЛА – ГР відбувається підвищення механічних властивостей таких матеріалів.

Встановлено, що підвищення ударної в'язкості та руйнівної напруги при вигині в системі ПЛА – ГР при гібридній модифікації відбувається в ряду $\text{ГР } 3 > 2 > 1$, при цьому раціональний вміст ГР в системах ПЛА – ГР становить 0,5 мас. % ГР. Також показано, що поверхня ПЛА має характер близький до нейтрального зі слабо-основною силою активних центрів $pK_a \approx 7,09 - 7,37$, поверхня кавової гущі має характер також близький до нейтрального зі слабо-кислотою силою

активних центрів $pK_a \approx 6,32-6,57$. Поверхня ГР має загальний сильно-кислотний характер з активними центрами $pK_a \approx 2,30-2,67$.

6.2 Дослідження експлуатаційних властивостей біодеградабельних композитних матеріалів полілактиду в рамках технології гібридної модифікації гуміновими речовинами

Дослідження гібридної модифікації ГР при формуванні комплексу експлуатаційних властивостей біодеградабельних композитних та кавонаповнених композитів на ПЛА проводили з урахуванням того, що раціональний вміст ГР в системах ПЛА-ГР становить 0,5 мас. %. При цьому важливо розглянути особливості технології кавонаповнених композитів ПЛА, модифікованих ГР, як двофазних систем, що дещо відрізняється від течії чистих полімерів [347].

Розрізняють два типи двофазної течії, виходячи зі ступеня фазового поділу. Один тип – двофазний потік дисперсної системи, в якому один компонент існує як дисперсна фаза, диспергована в іншому компоненті, що утворює безперервну фазу. Інший тип – це пошарове, в якому обидва компоненти утворюють безперервні фази, що мають безперервну поверхню розділу. У нашому випадку при наповненні не більше 50 % полімер тече за першим типом і підпорядковується статистичного закону течії.

Досліджені криві течії в галузі переробки кавонаповнених композитів на основі ПЛА з різним відсотковим вмістом відходів кави та деревного борошна (рис. 6.13). За результатом вивчення даних графіків, при наповненні до 50 % матеріал є в'язкоплинним, і в області ньютонівської течії напруга зсуву зростає пропорційно швидкості зсуву. Ефект дилатансії, властивий висококонцентрованим двофазним системам не проявляється.

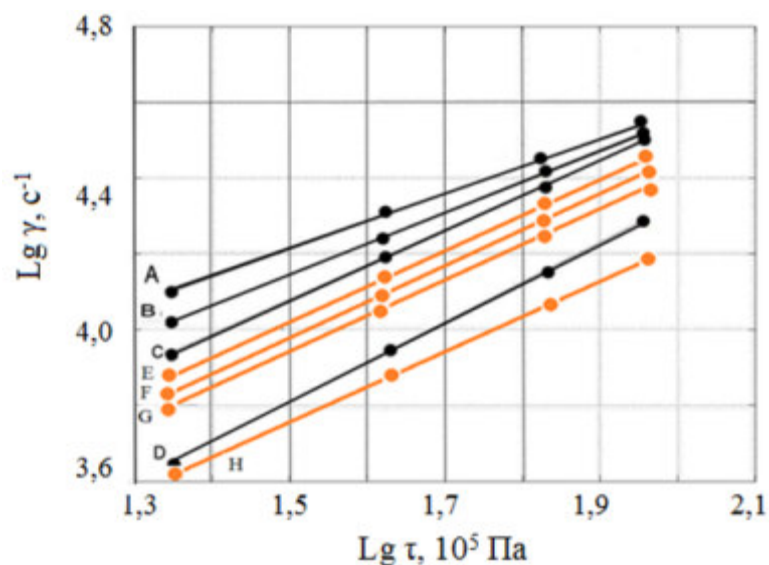


Рисунок 6.13 – Крива течії композитів з різним вмістом деревного борошна (А – 0 мас. %, В – 10 мас. %, С – 30 мас. %, D – 50 мас. %) та відходів кавової гущі (Е – 0 мас. %, F – 10 мас. %, G – 30 мас. %, H – 50 мас. %)

Видно, що зі збільшенням концентрації наповнювача криві течії зразків зміщуються вниз, причому особливо помітно при низьких швидкостях зсуву.

Проведено експериментальне дослідження ефективної в'язкості при різному вмісті наповнювача для різних швидкостей зсуву. Результати цих досліджень представлені на рис. 6.14 [348].

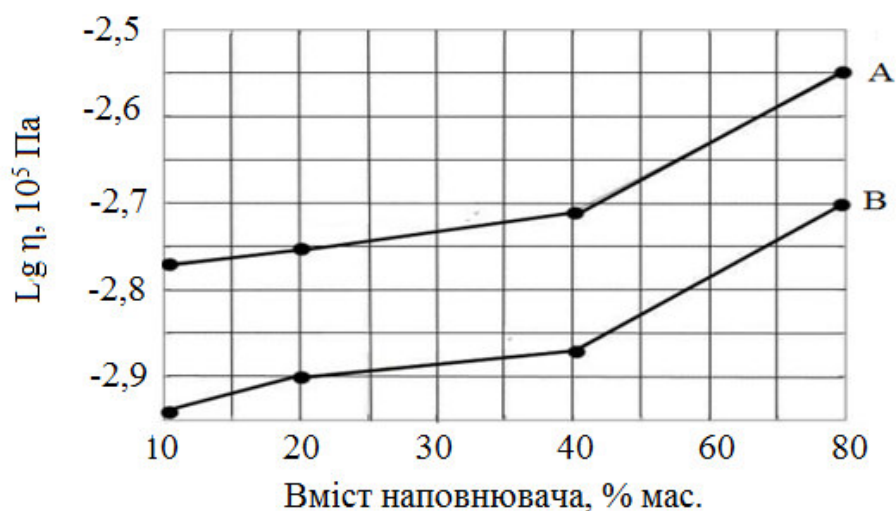


Рисунок 6.14 – Залежність ефективної в'язкості від вмісту наповнювача за різних градієнтів швидкості: А – борошно; В – відходи кави

Наведені дані про залежність ефективної в'язкості від концентрації наповнювача свідчать, що гранична напруга збільшується зі зростанням концентрації наповнювача. При наповненні 60 мас. % і більше матеріал втрачає здатність текти і утворює агломерати з частинок наповнювачів.

Виходячи з того, що не менш важливим технологічним параметром отримання високоякісних кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР є вологість, яка є істотним фактором, що здійснює значний вплив на їх переробку, проведені експериментальні дослідження з визначення раціонального вмісту води в наповнювачах та її вплив на технологічність матеріалу. Важливо відзначити, що вода у вигляді рідини, що знаходиться в волокнах органічного наповнювача, перетворюється на пару при високій температурі і спінює розплав композиту. Пара і виділення летких неорганічних сполук роблять пористість матеріалу неконтрольованою та прогнозованою. Це зменшує густину кінцевого продукту переробки кавонаповнених композитів. З іншого боку, вода, що знаходиться в композиті, є природним пластифікатором і покращує ливарні властивості матеріалу. На рис. 6.15 представлено залежність ефективної в'язкості від вологості кавонаповнених композитів [347].

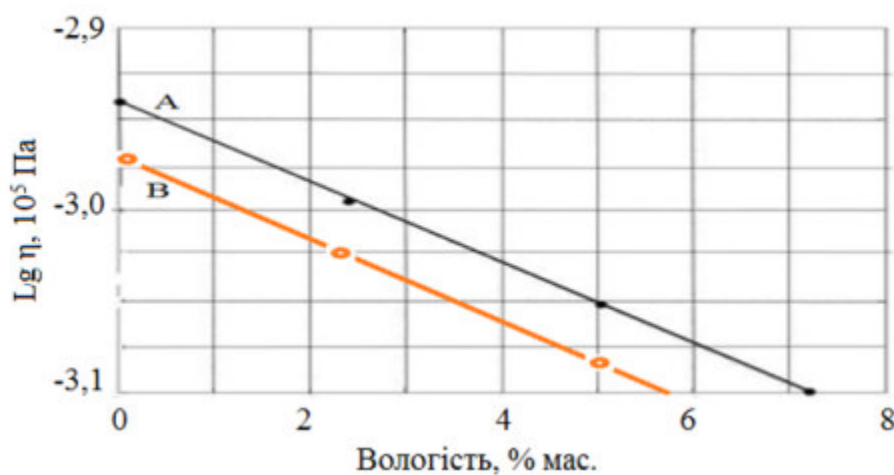


Рисунок 6.15 – Залежність ефективної в'язкості від вологості деревонаповнених та кавонаповнених композитів при $\sigma = 4,89 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$:

А – дерево наповнені композити; В – кавонаповнені композити

Під час переробки вологого матеріалу значно падає навантаження на шнек. При незначній вологості ніяких дефектів не відбувається. Отримані дані докладно характеризують досить високу гігроскопічність матеріалу кавонаповнених композитів та обґрунтовують необхідність ретельного сушіння матеріалу для усунення дефектів у процесі лиття під тиском.

Важливо відзначити, що дисперсно-наповнені матеріали при впливі ударного навантаження виявляють тенденцію руйнування, але мають велику твердість. Дані властивості характерні також для біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гуші та ГР. При наповненні полімерних матеріалів дисперсним наповнювачем ударна в'язкість є параметром, що найбільш знижується. Залежність ударної в'язкості від ступеня наповнення вторинного поліпропілену та кавонаповнених композитів, типу наповнювача представлена на рис. 6.16 [348].

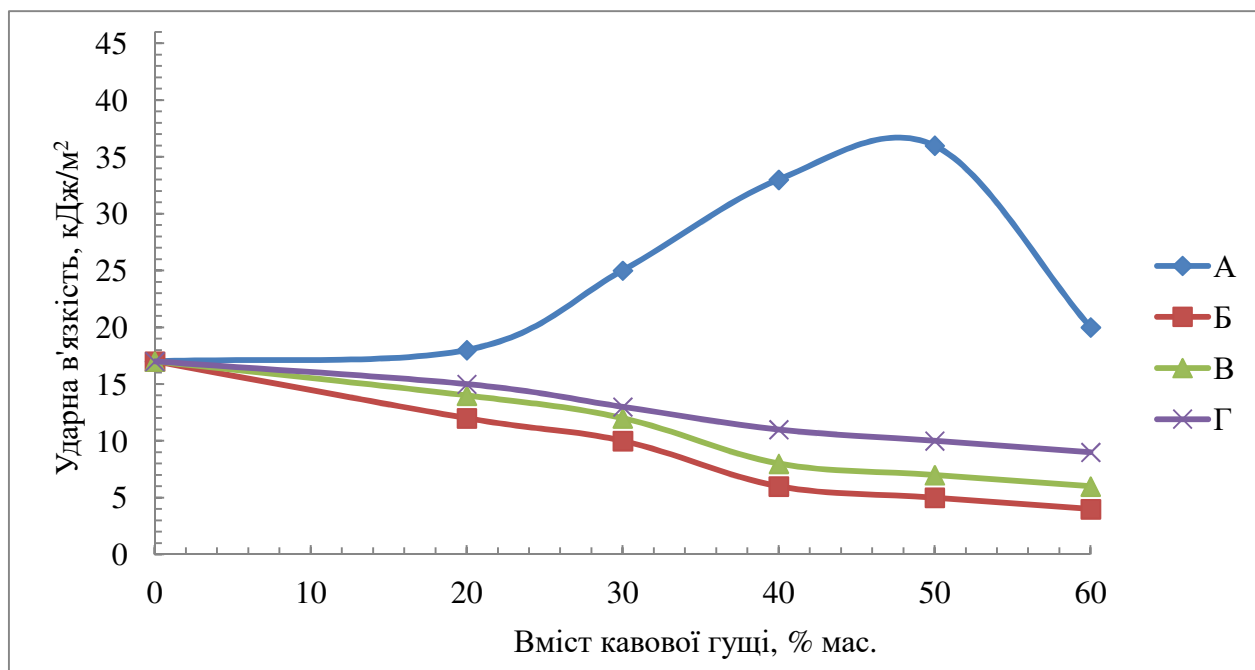


Рисунок 6.16 – Залежність ударної в'язкості від рівня наповнення з різними типами наповнювачів та полімерів: А – кавонаповнені композити на основі ПЛА та ГР, Б – вторинний поліпропілен та деревне борошно, В – вторинний поліпропілен та борошно хвої, Г – вторинний поліпропілен та борошна з листів дерев

З рис. 6.16 видно, що наповнення композитів на основі ПЛА та ГР кавовими відходами є найбільш ефективним з точки зору максимізації ударної в'язкості матеріалів.

Далі експериментально досліджено вплив гібридної модифікації ГР на досягнення максимальних фізико-механічних властивостей біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР: ударної в'язкості і розрідження напруги при вигині – рис. 6.17 – 6.18[313].

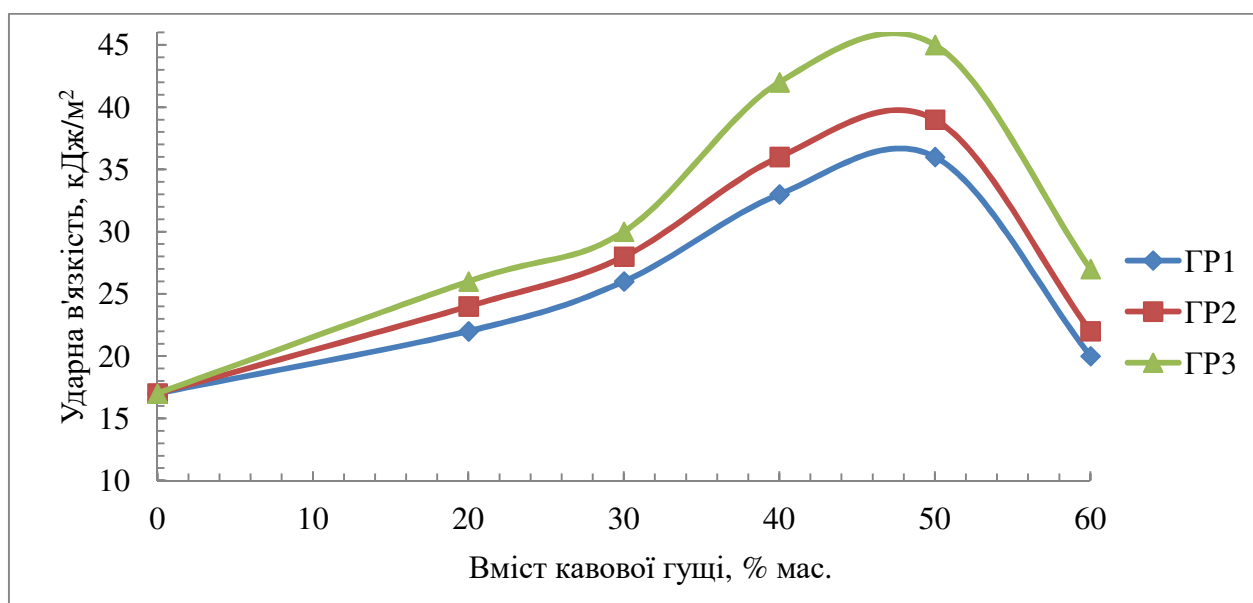


Рисунок 6.17 – Вплив гібридної модифікації ГР на ударну в'язкість біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР

З рис. 6.17 видно, якщо порівнювати залежність значення ударної в'язкості високонаповнених систем гібридних ПЛА – ГР-кавова гуща від вмісту кавової гущі, то простежується тенденція до збільшення значення останньої зі збільшенням вмісту наповнювача [313].

Такі дані свідчать про зростання ударної в'язкості для наповнених кавовою гущею систем ПЛА – ГР в 2, 5 рази для зразка зі вмістом гущі 50 %, що є прогнозованим, адже наповнені полімерні матеріали завжди мають більшу ударну в'язкість у порівнянні з гомополімерами. Збільшення значення руйнуючого напруження при згині (рис. 6.18) також свідчить про технологічність

гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР.

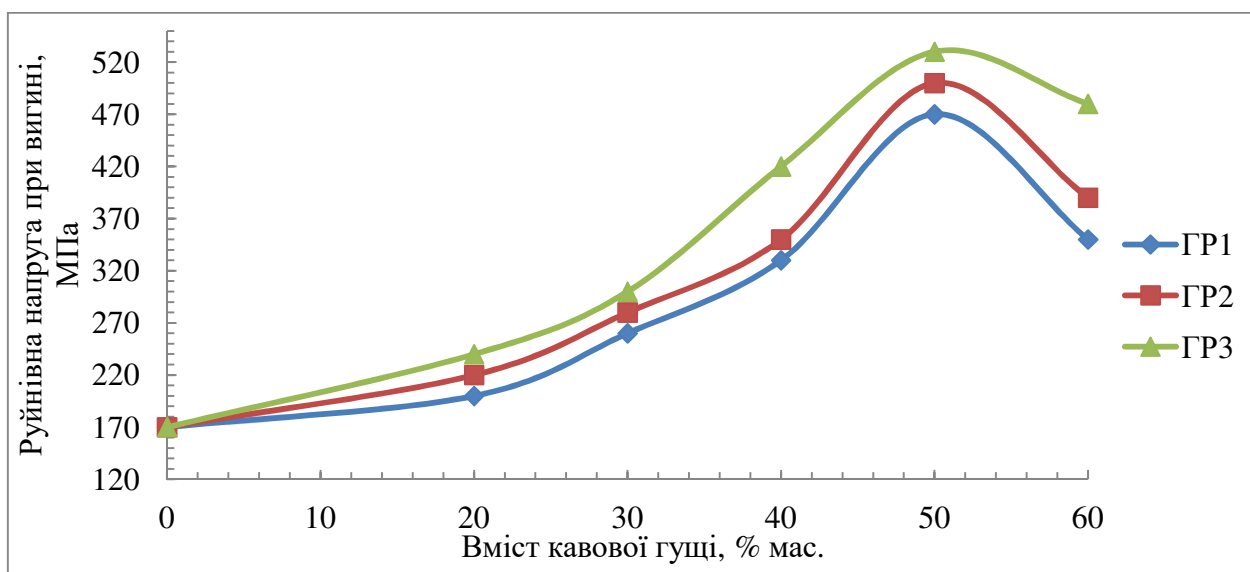


Рисунок 6.18 – Вплив гібридної модифікації ГР на руйнівну напругу при вигині біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР

Так стає очевидним, що кавова гуща рівномірно розподілена у гібридній матриці ПЛА – ГР [311]. При цьому вона навіть дещо «пом'якшує» вихідний доволі жорсткий полімер ПЛА. Все це разом з даними ударної в'язкості дозволяє зробити припущення про можливість формування різноманітних виробів з композиційного матеріалу, при цьому особливої уваги заслуговує композиція зі вмістом кавової гущі 50 мас. %. Важливо також уточнити, що підвищення комплексу фізико-механічних властивостей гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР пов'язане зі зниження питомої поверхні з $5,1 \text{ м}^2/\text{см}$ до $2,8 \text{ м}^2/\text{см}$, що свідчить про те, що внесення відходів кавової гущі збільшує однорідність гібридних систем ПЛА – ГР-кавова гуща.

У таблиці 6.3 наведені результати вивчення впливу ібридної модифікації ГР на міцнісні властивості гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР від основних показників якості бурого вугілля, яке використовувалося для отримання ГР.

Таблиця 6.3 – Експериментальні та розрахункові значення ударної в'язкості гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР до та після їх модифікації ГК*

№	УВ, МПа (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					v^{reg}, c (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		ГР, %	КГ, %	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$UB^{reg}_{1j} = f(ГК, \tau, V^d)$	$UB^{reg}_{2j} = f(ГК, \tau, C^{daf})$	$UB^{reg}_{3j} = f(ГК, \tau, O^{daf}_d)$
1	14	0	0	29,1	80,83	10,90	13	14	16
2	15	0.25	0	29,1	80,83	10,90	17	18	19
3	17	0.5	0	29,1	80,83	10,90	21	23	22
4	16	0.75	0	29,1	80,83	10,90	19	20	21
5	12	0	0	29,1	80,83	10,90	17	19	18
6	33	0.5	40	29,1	80,83	10,90	32	33	34
7	36	0.5	50	29,1	80,83	10,90	35	36	37
8	20	0.5	60	29,1	80,83	10,90	20	21	19
9	14	0	0	43,7	68,10	24,11	17	19	18
10	36	0.5	40	43,7	68,10	24,11	35	37	36
11	39	0.5	50	43,7	68,10	24,11	40	39	38
12	22	0.5	60	43,7	68,10	24,11	21	22	23
13	14	0	0	43,7	60,71	29,12	17	19	18
14	42	0.5	40	43,7	60,71	29,12	43	42	41
15	45	0.5	50	43,7	60,71	29,12	46	44	45
16	27	0.5	60	43,7	60,71	29,12	26	27	28

* УВ – ударна в'язкість; *кількість експериментальних результатів $n = 16$.

Таблиця 6.4 – Експериментальні та розрахункові значення руйнівної напруги при вигині гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР до та після їх модифікації ГК

№	РНВ, МПа (експериментальні значення, Y_{ij})	Фактори (X_{ij})					v^{reg}, c (розрахункові значення, Y^{reg}_{ij})		
		ГР, %	КГ, %	V^d , %	C^{daf} , %	O^{daf}_d , %	$РНВ^{reg}_{1j} = f(ГК, \tau, V^d)$	$РНВ^{reg}_{2j} = f(ГК, \tau, C^{daf})$	$РНВ^{reg}_{3j} = f(ГК, \tau, O^{daf}_d)$
1	129	0	0	29,1	80,83	10,90	130	129	131
2	140	0.25	0	29,1	80,83	10,90	142	140	138
3	170	0.5	0	29,1	80,83	10,90	170	172	168
4	160	0.75	0	29,1	80,83	10,90	162	158	160
5	129	0	0	29,1	80,83	10,90	130	131	129
6	330	0.5	40	29,1	80,83	10,90	331	329	330
7	470	0.5	50	29,1	80,83	10,90	468	473	470
8	350	0.5	60	29,1	80,83	10,90	352	348	350
9	129	0	0	43,7	68,10	24,11	130	131	129
10	350	0.5	40	43,7	68,10	24,11	352	347	350
11	500	0.5	50	43,7	68,10	24,11	500	502	498
12	390	0.5	60	43,7	68,10	24,11	388	392	390
13	129	0	0	43,7	60,71	29,12	129	131	128
14	420	0.5	40	43,7	60,71	29,12	415	420	425
15	530	0.5	50	43,7	60,71	29,12	535	530	525
16	480	0.5	60	43,7	60,71	29,12	470	480	460

* РНВ – руйнівна напруга при вигині; *кількість експериментальних результатів $n = 16$.

Визначено математичну залежність впливу гібридної модифікації ГР на міцнісні властивості гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР від основних показників якості бурого вугілля, яке використовувалося для отримання ГР – табл. 6.5 – 6.6.

Таблиця 6.5 – Математична залежність впливу гібридної модифікації ГР на ударну в'язкість а руйнівну напругу при вигині гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР від основних показників якості бурого вугілля*

№.	Математична залежність	Оцінка статистичної значущості та адекватності
		R^2
6.1	$УВ = 24,4301 - 0,1392 \cdot C^{daf} + 5,4667 \cdot ГР$	0,65
6.2	$УВ = 11,6502 + 0,1427 \cdot O_d^{daf} + 5,4667 \cdot ГР$	0,62
6.3	$УВ = 7,3746 + 0,1313 \cdot V^{daf} + 5,4667 \cdot ГР$	0,53
6.4	$РНВ = 193,2687 - 0,8391 \cdot C^{daf} + 62,5333 \cdot ГР$	0,72
6.5	$РНВ = 115,8122 + 0,8805 \cdot O_d^{daf} + 62,5333 \cdot ГР$	0,71
6.6	$РНВ = 103,8457 + 0,5518 \cdot V^{daf} + 62,5333 \cdot ГР$	0,64

*кількість експериментальних результатів n = 16.

Таблиця 6.6 – Математична залежність впливу гібридної модифікації ГР на ударну в'язкість та руйнівну напругу при вигині гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР від основних показників якості бурого вугілля*

№	Математична залежність	Оцінка статистичної значущості та адекватності
		R^2
6.7	$УВ = 47,1167 - 0,3513 \cdot C^{daf} + 0,1917 \cdot КГ$	0,31
6.8	$УВ = 14,8180 + 0,3625 \cdot O_d^{daf} + 0,1917 \cdot КГ$	0,28
6.9	$УВ = 5,6861 + 0,3025 \cdot V^{daf} + 0,1917 \cdot КГ$	0,25
6.10	$РНВ = 448,2729 - 3,6454 \cdot C^{daf} + 4,5502 \cdot КГ$	0,80
6.11	$РНВ = 112,8920 + 3,7724 \cdot O_d^{daf} + 4,5502 \cdot КГ$	0,80
6.12	$РНВ = 25,7944 + 3,0061 \cdot V^{daf} + 4,5502 \cdot КГ$	0,76

*кількість експериментальних результатів n = 16.

Розроблено математичну залежність для прогнозування експлуатаційних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР залежно від вмісту дисперсної фази у вигляді відходів кавової гущі та ГРЗ, як найбільш ефективних з точки зору збільшення комплексу міцностних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР – табл. 6.7.

Таблиця 6.7 – Математична залежність для прогнозування експлуатаційних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР*

Коефіцієнти		Ударна в'язкість, кДж/м ²	Руйнівна напруга при вигині, МПа
k_1		0,1572	0,0337
k_2		4,340	0,7547
k_3		-37,341	-10,258
k_4		215,84	-2,040
k_5		-5,448	0,9076
k_6		0,0436	-0,0107
k_7		126,57	-193,74
k_8		-10,045	9,623
k_9		0,250	-0,1323
k_{10}		$-1,862 \cdot 10^{-3}$	$5,8535 \cdot 10^{-4}$
Оцінка статистичної значущості та адекватності	R^2	0,90	0,91
Вигляд математичної залежності			
$УВ (РНВ) = k_1 \cdot КГ \cdot ГР^2 + k_2 \cdot КГ^3 + k_3 \cdot ГР^2 + k_4 \cdot ГР + k_5 \cdot КГ \cdot ГР + k_6 \cdot КГ^2 \cdot ГР + k_7 + k_8 \cdot КГ + k_9 \cdot КГ^2 + k_{10} ГР^3$			

* ГР – вміст ГР, мас. %, КГ – вміст кавової гущі, мас. %; *кількість експериментальних результатів n = 16.

У результаті виконання математичного аналізу для обох досліджуваних міцностних характеристик гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР визначено коефіцієнти $k_1 - k_{10}$ у математичних залежностях, які мають різні значення залежно від того, який показник є цільовим для гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР: ударна міцність або напруга на розрив під час згинання. Також

створена математична залежність (табл. 6.5). Для цієї математичної залежності проведено теоретичні розрахунки прогнозованих значень ударної в'язкості та напруги розриву при згині, які представлені у вигляді тривимірної графіки для прогнозування експлуатаційних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР залежно від вмісту дисперсної фази у вигляді відходів кавової гущі та ГРЗ, як найбільш ефективних з погляду підвищення комплексу їх властивостей – рис. 6.19 – 6.20.

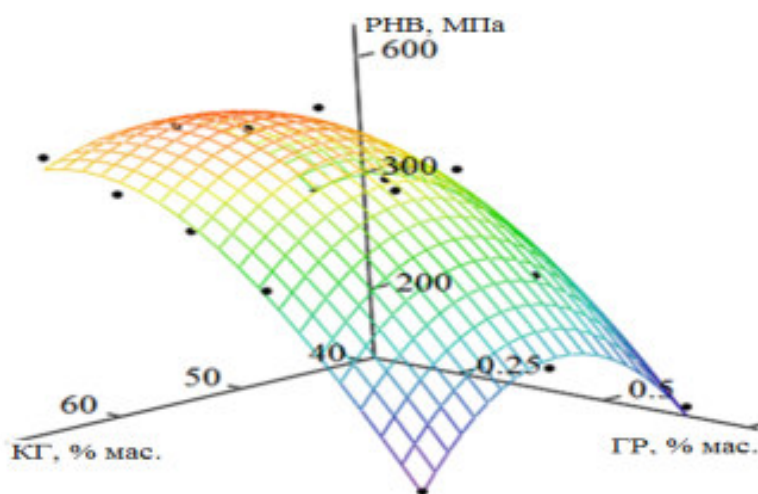


Рисунок 6.19 – Тривимірний графік для прогнозування руйнівної напруги (РНВ) при вигині гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР. *кількість експериментальних результатів $n = 33$.

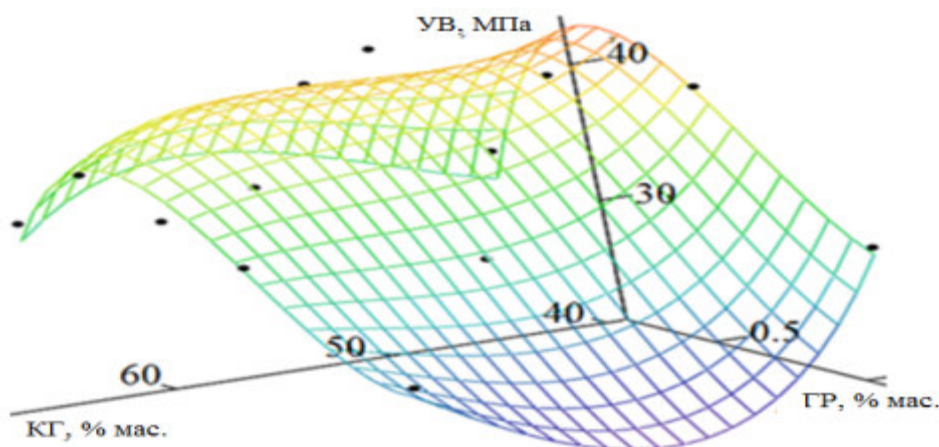


Рисунок 6.20 – Тривимірний графік для прогнозування ударної в'язкості гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР.

*кількість експериментальних результатів $n = 33$.

У результаті отриманих поверхонь стає можливим за найважливішим цільовим показником міцності гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР у вигляді ударної в'язкості або руйнівної напруги при вигині визначити їх раціональний склад, який також забезпечить їх достатній рівень

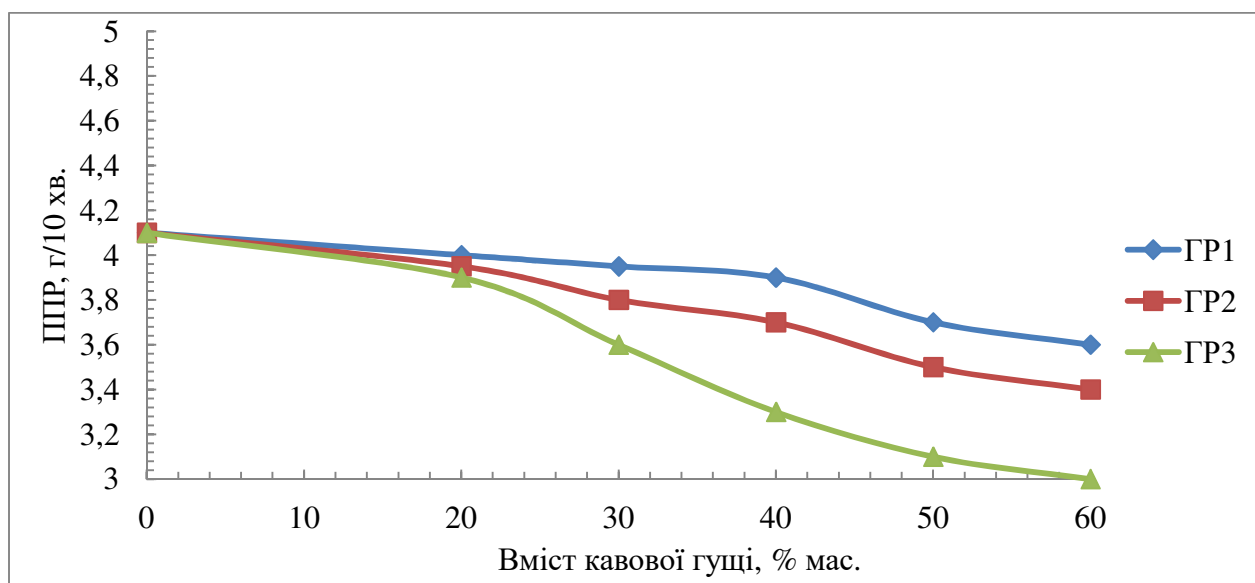


Рисунок 6.21 – Вплив гібридної модифікації ГР на ПТР біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР

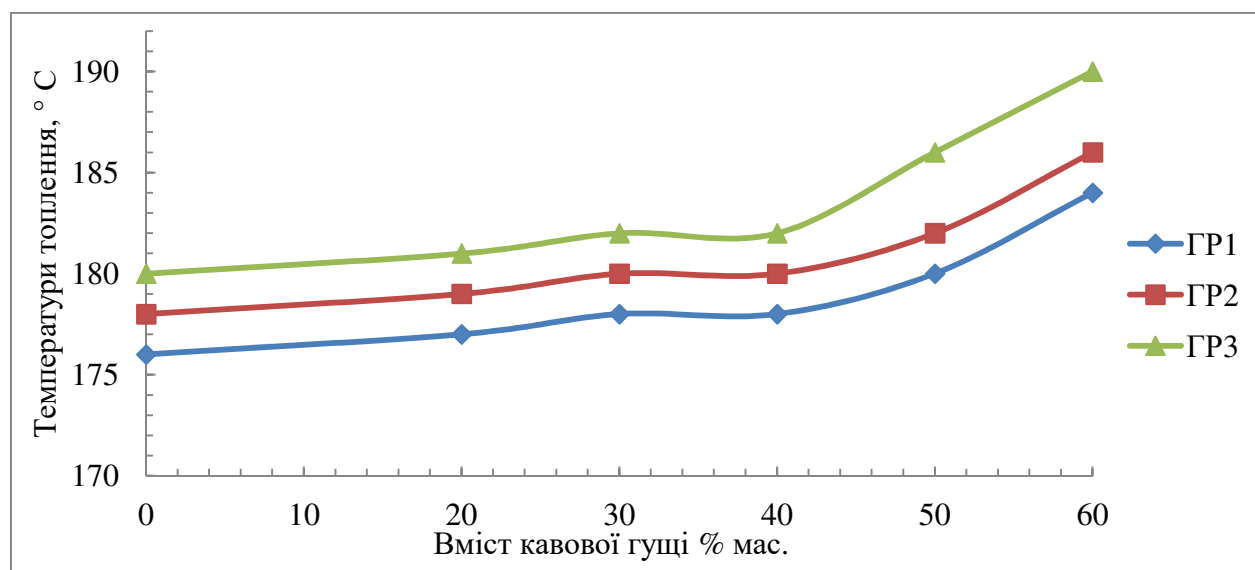


Рисунок 6.22 – Вплив гібридної модифікації ГР на температуру топлення біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР

З рисунків 6.21 – 6.22 видно, що при гібридній модифікації ГР відбувається зниження ПТР та підвищення температури топлення систем ПЛА – ГР – кавава гуща при збільшенні вмісту кавової гущі.

Дані свідчать про зростання ударної в'язкості та руйнівної напруги при вигині за рахунок гібридної модифікації біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР у 2,5 рази, при цьому раціональним з погляду міцностних характеристик є вміст кавової гущі на рівні 50 мас. % та 0,5 мас. % ГР3.

Для таких гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР характерний ППР на рівні 3,1 г/10 хв.. та температурний інтервал переробки 182 – 188 °С. На рис. 6.23 – 6.25 наведено дослідження біодеградації гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при різному вмісті кавової гущі та різних ГР.

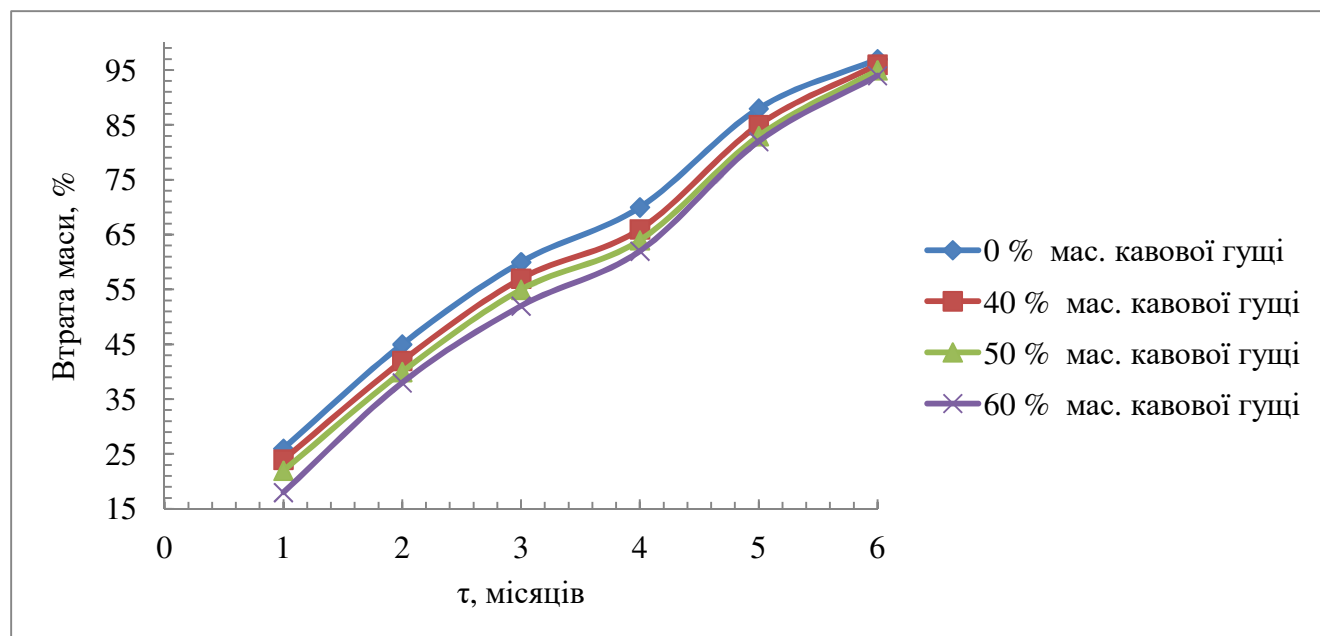


Рисунок 6.23 – Вплив гібридної модифікації ГР на ступінь біодеградації гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГР1 в них та різному вмісті кавової гущі

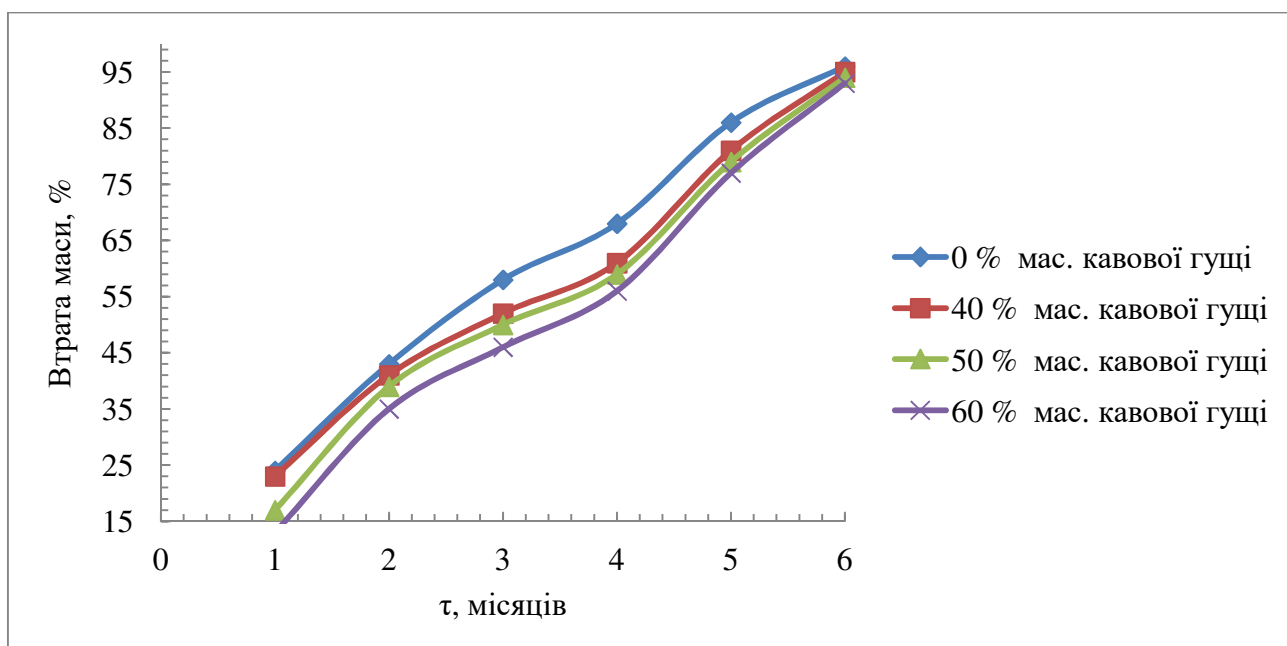


Рисунок 6.24 – Вплив гібридної модифікації ГР на ступінь біодеградації гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГР2 в них та різному вмісті кавової гущі.

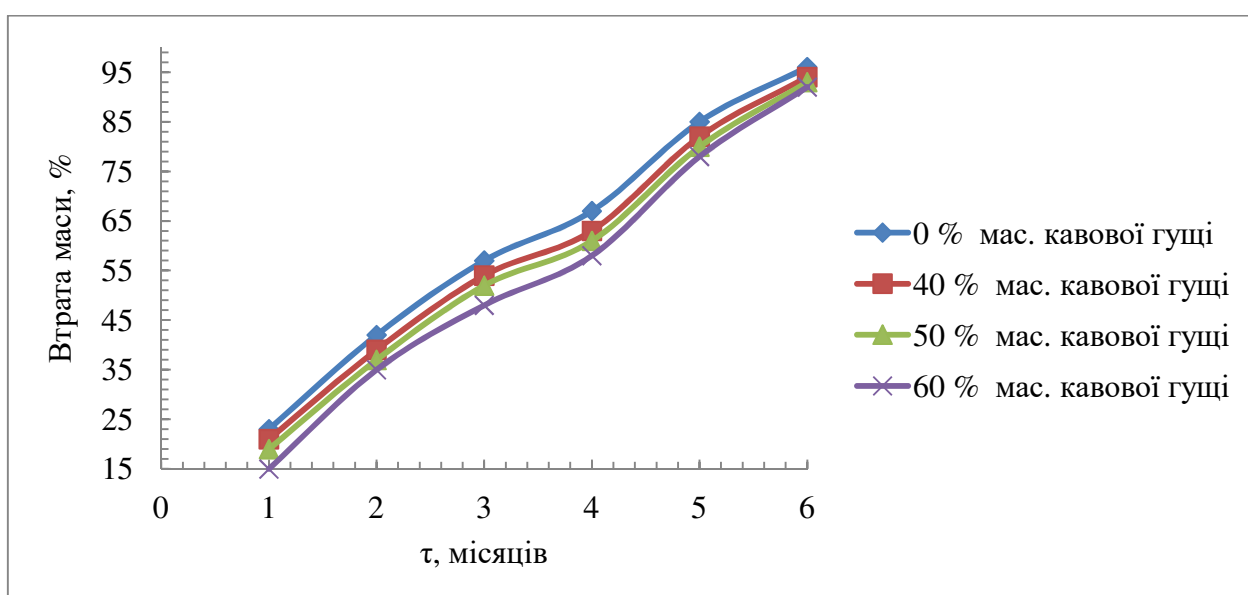


Рисунок 6.25 – Вплив гібридної модифікації ГР на ступінь біодеградації гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГР3 в них та різному вмісті кавової гущі

Загалом, можна побачити, що гібридна модифікація в рамках одержання гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової

гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % різних типів ГР в них та різному вмісті кавової гущі дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації впродовж 6 місяців.

Проведені експериментальні дослідження з визначення впливу гібридної модифікації біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР на найбільш важливі характеристики з точки зору стійкості до основних харчових середовищ, у вигляді чаю, кави, води, миючого засобу, киплячої води та кока-коли. Такі дослідження дуже важливі, виходячи з того, що дуже перспективною галуззю застосування для гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР є одержання багаторазового посуду, тари та пакування харчових продуктів та т.п. Методика дослідження становила витримку зразків полімерних матеріалів в експлуатаційних середовищах у період 7 днів для оцінки сорбційних характеристик.

На основі експериментальних даних за методикою, описаною у [314 – 315] розраховано коефіцієнт дифузії для зразків гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГР3 в них та різному вмісті кавової гущі (таблиця 6.8).

Таблиця 6.8 – Вплив гібридної модифікації ГР на коефіцієнт дифузії у гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР

Композиція	Середовище				
	Вода	Кава	Чай	Миючий засіб	Кока-Кола
ПЛА – 0,5 ГР3 мас. %	$0,95 \cdot 10^{-10}$	$1,73 \cdot 10^{-10}$	$2,02 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$	$2,15 \cdot 10^{-10}$
ПЛА – 0,5 ГР3 мас. % – кавової гущі 40 мас. %	$1,14 \cdot 10^{-10}$	$2,46 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-10}$	$4,84 \cdot 10^{-10}$
ПЛА – 0,5 ГР3 мас. % – кавової гущі 50 мас. %	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$3,35 \cdot 10^{-10}$	$4,01 \cdot 10^{-10}$	$2,86 \cdot 10^{-10}$	$4,88 \cdot 10^{-10}$
ПЛА – 0,5 ГР3 мас. % – кавової гущі 60 мас. %	$3,14 \cdot 10^{-10}$	$3,81 \cdot 10^{-10}$	$4,65 \cdot 10^{-10}$	$3,14 \cdot 10^{-10}$	$6,65 \cdot 10^{-10}$

Дані таблиці 6.8 свідчать про гідрофобний характер поверхні усіх гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР [251]. При цьому коефіцієнт дифузії збільшується в ряді середовищ:

вода < миючий засіб < кава < чай < кока-кола. Також, для всіх гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зі збільшенням вмісту наповнювача кавової гущі коефіцієнт дифузії також збільшувався. Найменший коефіцієнт дифузії за період дослідження сорбційних характеристик був характерний для полімерних композицій на основі ПЛА, при цьому його найменше значення характерне для таких середовищ, як вода та миючий засіб.

Проведено дослідження водопоглинання гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГРЗ в них та різному вмісті кавової гущі – табл. 6.9. Як видно з таблиці 6.8, для гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зі вмістом 40 мас. % кавової гущі характерний невеликий приріст ваги, який через два місяці не перевищує 2 %. Зі збільшенням вмісту кавової гущі збільшення маси гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР, їх водопоглинання досягає 2,2 %. Але навіть такі показники не є критичними для виготовлення посуду.

Таблиця 6.9 – Вплив гібридної модифікації ГР на водопоглинання гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР з різним вмістом кавової гущі

Тип циклу	Збільшення маси зразків за номерами, мас. %			
Вміст кавової гущі, мас. %	0	40	50	60
Вода за температури 20 °С, через циклів				
-10	0,01	1,15	1,74	2,77
-20	0,54	1,30	1,75	2,85
-40	0,55	1,35	1,77	2,95
-60	0,56	1,40	1,78	2,10
-80	0,57	1,45	1,79	2,20

Проведено дослідження стійкості гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГРЗ в них та різному вмісті кавової гущі до дії киплячої води для визначення можливості їх використання для посуду для гарячої їжі та напоїв – табл. 6.10.

Таблиця 6.10 – Вплив гібридної модифікації ГР на стійкість до киплячої води гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР з різним вмістом кавової гущі

Тип циклу	Збільшення маси зразків за номерами, мас. %			
Вміст кавової гущі, мас. %	0	40	50	60
Вода за температури 100 °С, через діб				
-1	0,37	3,2	5,8	8,9
- 3	0,38	3,9	6,5	9,8
- 7	0,41	5,8	7,3	10,5
-15	0,52	13,2	21,3	25,8
-30	0,60	18,2	30,6	37,6
-40	0,70	25,5	37,8	45,1

Аналіз результатів таблиці 6.10 показав, що гібридні екологічно чисті біодеградабельні наповнені композити на основі ПЛА, кавової гущі та ГР які містять 50 і 60 мас. % кавової гущі порівняно з тими, що містить 40 мас. % її за 15 діб показують збільшення маси майже на 2 %. Це не критично з огляду на те, що фактично вони можуть бути рекомендовані, як основа для одержання посуду, тари та пакування, як для холодних, так і гарячих харчових продуктів.

Також проведено дослідження стійкості гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГРЗ в них та різному вмісті кавової гущі до дії агресивного середовища. Аналіз ринку напоїв, які зустрічаються у кав'ярнях поряд з натуральною кавою, дозволив чітко виділити Соса Сола, як найбільш поширений. рН цього напою становить 2,5, тобто це кисле середовище. У таблиці 6.11 наведено результати збільшення маси зразків композиції після занурення у Соса Сола. З результатів табл. 6.11 видно, що усі зразки гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР через 30 діб стали дуже крихкими, а їх поверхня стала пористою. Збільшення маси усіх зразків свідчить про полегшення шляху для проникнення в середину зразків агресивним середовищем через три доби експозиції. Очікувано, ненаповненні гібридні екологічно чисті біодеградабельні матеріали на основі ПЛА та ГР полімер має найнижчий приріст

маси, а серед наповнених кавовою гущею такі властивості притаманні зразку при вмісті кавової гущі 50 мас. %

Таблиця 6.11 – Вплив гібридної модифікації ГР на стійкість до дії агресивного середовища Coca Cola гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР з різним вмістом кавової гущі

Тип циклу	Збільшення маси зразків за номерами, мас. %			
Вміст кавової гущі, %	0	40	50	60
Coca Cola за температури 20 °С, через діб				
-1	0,12	3,0	4,1	4,3
- 3	1,0	9,1	17,3	19,2
- 7	1,6	14,2	19,2	21,4
-15	2,1	27,9	33,5	35,1
-30	2,8	61,5	69,2	72,5

Проведено дослідження сорбційних характеристик гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГРЗ в них та різному вмісті кавової гущі на дію агресивних середовищ у вигляді поверхнево-активних речовин аніонного типу в концентрації 5 % і температурі 75 °С – табл. 6.12.

Таблиця 6.12 – Вплив гібридної модифікації ГР на стійкість до ПАР аніонного типу в концентрації 5 % і температурі 75 °С гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР з різним вмістом кавової гущі

Тип циклу	Збільшення маси зразків за номерами, мас. %			
Вміст кавової гущі, %	0	40	50	60
ПАР аніонного типу в концентрації 5 % і температурі 75 °С, через діб				
-1	0,69	6,1	6,9	7,2
- 3	0,72	6,9	8,2	9,4
- 7	0,79	7,7	9,1	11,1
-15	1,6	12,9	15,6	18,9
-30	2,4	22,6	24,5	29,3
- 40	3,7	30,6	34,5	38,2

Починаючи з 8 дня збільшення ваги може становити до 0,9 % за цикл, постійно збільшуючись до 40 днів. Така поведінка гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР обумовлена здатністю біорозкладати продукти з них за умови створення температури понад 65 °С. Тобто отримані результати доводять, в тому числі фактичну здатність біорозкладати композиції з більшою густиною на основі ПЛА.

Далі проведені експериментальні дослідження на стійкість розроблених гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % ГРЗ в них та різному вмісті кавової гущі з приводу одержання посуду з них до умов дії посудомийних машин. Результати наведено у таблиці 6.13.

Таблиця 6.13 – Вплив гібридної модифікації ГР на стійкість гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР з різним вмістом кавової гущі за підвищених температур середовища

Тип циклу	Збільшення маси зразків за номерами, мас. %			
Вміст кавової гущі, %	0	40	50	60
Посудомийна машина, через циклів				
-10	0,69	6,1	7,9	9,2
- 20	0,72	6,9	8,2	11,4
- 40	0,79	7,7	10,1	13,1
-60	1,2	18,7	22,6	24,9
-80	2,4	24,0	28,5	32,3
-100	3,7	31,6	41,5	52,2

По результатах дослідження встановлено, що до 40 циклів збільшення маси є повільним та не перевищує в середньому для всіх гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР 0,09 мас. % за один цикл. Починаючи з 41 циклу збільшення маси може становити до 0,9 мас. % за цикл, постійно збільшуючись до 100 циклу. Така поведінка гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зумовлена здатністю до біодеградації виробів з них за умови створення температури більшої, ніж 65 °С. Тобто отримані результати доводять, в тому числі, й власно здатність до біодеградації гібридних біодеградабельних

наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР. Гібридні біодеградабельні наповнені композити на основі ПЛА, кавової гущі та ГР, яка має у своєму складі 50 та 60 мас. % кавової гущі у порівнянні з такою, що містить 40 мас. % при 40 циклах миття чи занурення у киплячу воду, демонструють збільшення маси майже на 2 % більше. Це не є критичним з огляду саме на цей показник, але все ж таки слід віддавати перевагу композиції з меншим вмістом гущі.

Нижче на рис. 6.26 – 6.27 показані мікрофотографії поверхні гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР до та після дослідження сорбційних характеристик у різних модельних середовищах.

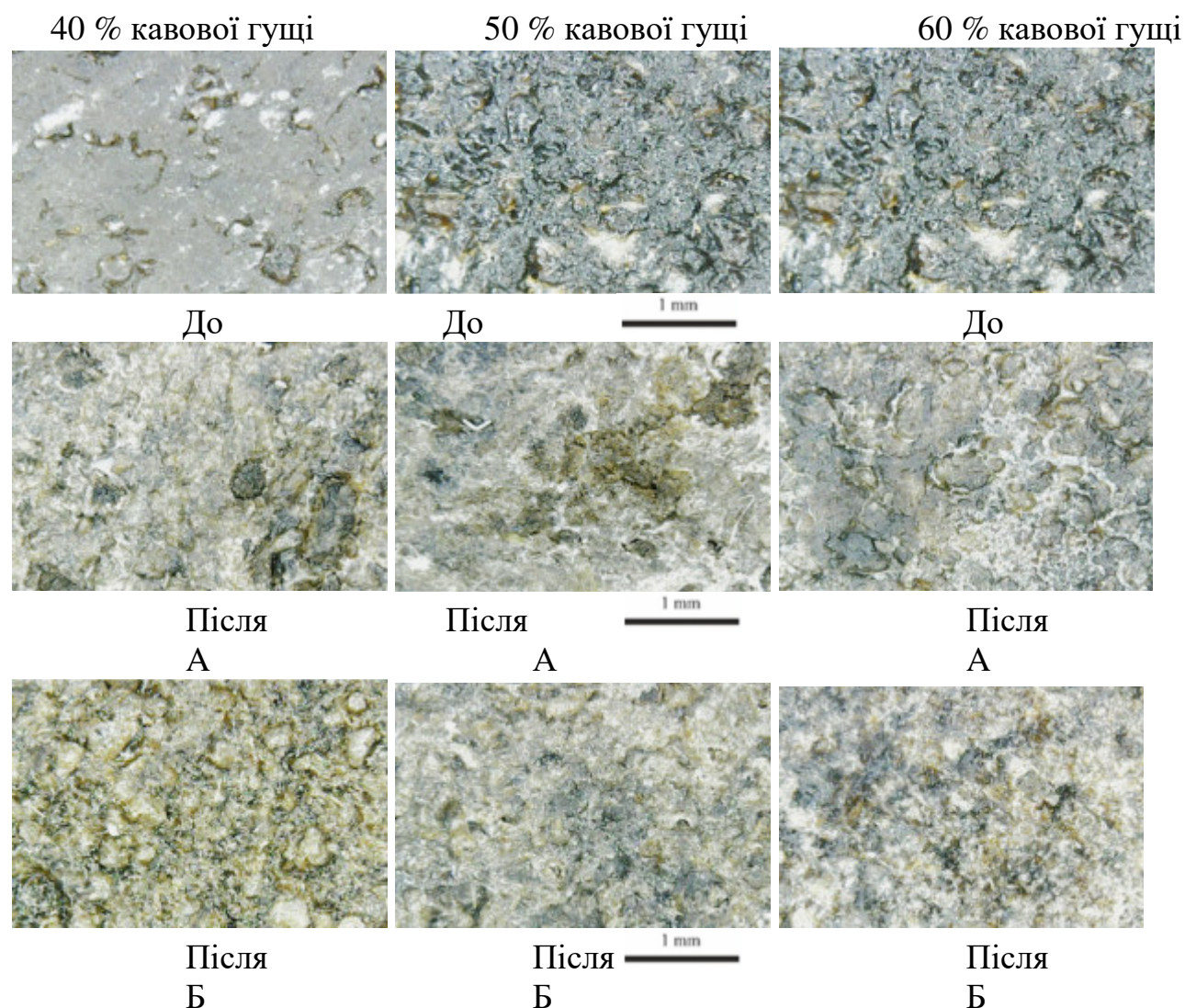


Рисунок 6.26 – Мікрофотографії поверхні гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при 40,50 і 60 мас. %

вмісту відходів кавової гущі до та після дослідження сорбційних характеристик у різних модельних середовищах: А – вода при температурі 20 °С; Б – поверхнево-активна речовина аніонного типу в концентрації 5 % і температурі 75 °С

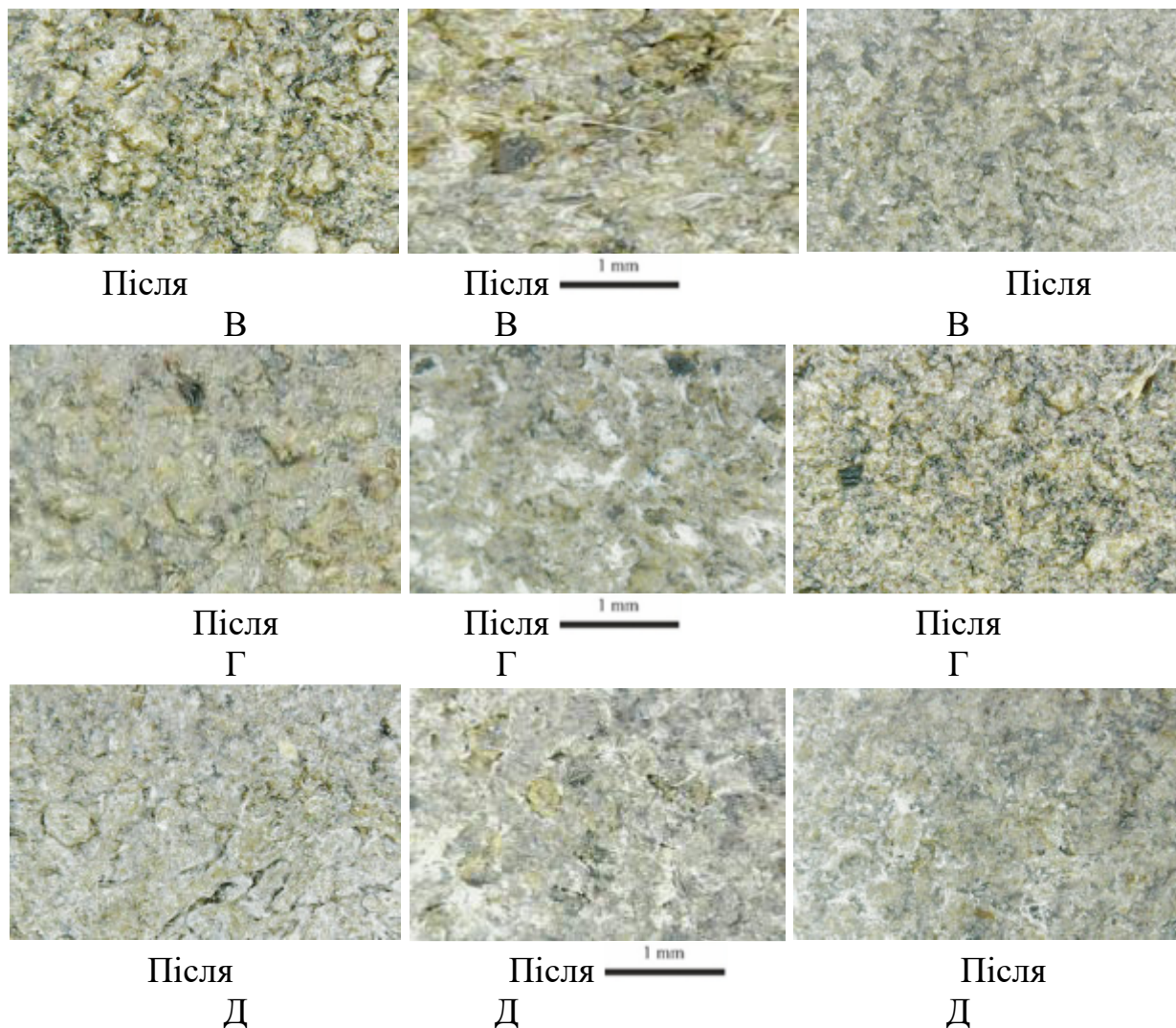


Рисунок 6.27 – Мікрофотографії поверхні гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при 40,50 і 60 %мас. вмісту відходів кавової гущі до та після дослідження сорбційних характеристик у різних модельних середовищах: В – Соса Сола при температурі 20 °; Г – чай при температурі 50 °С; Д – кава при температурі 50 °С

Як видно з рисунка 6.26 – 6.27, найменші зміни поверхні можна спостерігати для гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зі вмістом кавової гущі 50 мас. %, які, як показано вище,

мають найкращі сорбційні характеристики в різних модельних середовищах. Для цих гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зі вмістом кавової гущі 50 мас. %, характерне зберігання якості поверхні зразків в незалежності від виду середовища. Важливо відмітити, щодля гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зі вмістом кавової гущі 50 мас. %, не спостерігається поверхневих ефектів змін у вигляді розбухання та короблення зразків для усіх досліджених модельних середовищах, що вказує про універсальність таких матеріалів.

Варто наголосити, що ГК приймає участь у реакціях обміну, адсорбування і комплексо-утворення з мінеральними елементами, що фактично робить їх синергістами добрив [344, 350]. Наприклад, наявність ГК в ґрунті позитивно корелює зі швидкістю мінералізації органічного азоту, а додавання ГК робить розкладання добрив більш повільним і більш ефективним для рослин, поліпшує рухливість фосфору в ґрунті і уповільнює процес ремінералізації фосфору [9].

Задля встановлення ефективності використання забезпечення екологічної безпеки урбанізованого середовища за рахунок створення екобезпечних будівельних елементів та конструкцій на основі розроблених гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР.

Проведено експериментальне дослідження з моделювання виробів із гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР для міського озеленення у вигляді горщиків для розсади та ваз для озеленення. Результати фітопатологічного моніторингу на ділянках використання горщиків для розсади та ваз для озеленення гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР підтверджують їх перевагу перед традиційними матеріалами в аспекті збереження зелених насаджень та боротьби зі шкідниками та хворобами [350, 351].

Розроблені гібридні біодеградабельні матеріали на основі ПЛА та ГР експериментально використанні як вискоефективні сорбційні мембранні матеріали у формі плівок з порами 20 мкм та робочою поверхнею $28,26 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ для очищення води та лікарських форм від важких металів [316 – 317, 331].

Експериментально досліджено адсорбцію твердими ГР з низькоконцентрованих розчинів іонів металів. На рис. 6.29 наведено селективність мембранних гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР. З рисунку 6.29 видно, що одержанні мембрани гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР мають максимальну селективність вилучення іонів металів по відношенню Cu^{2+} – 95 % та Pb^{2+} – 94 %; а для таких металів, як Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , та Co^{2+} вона становить від 82 до 89 %.

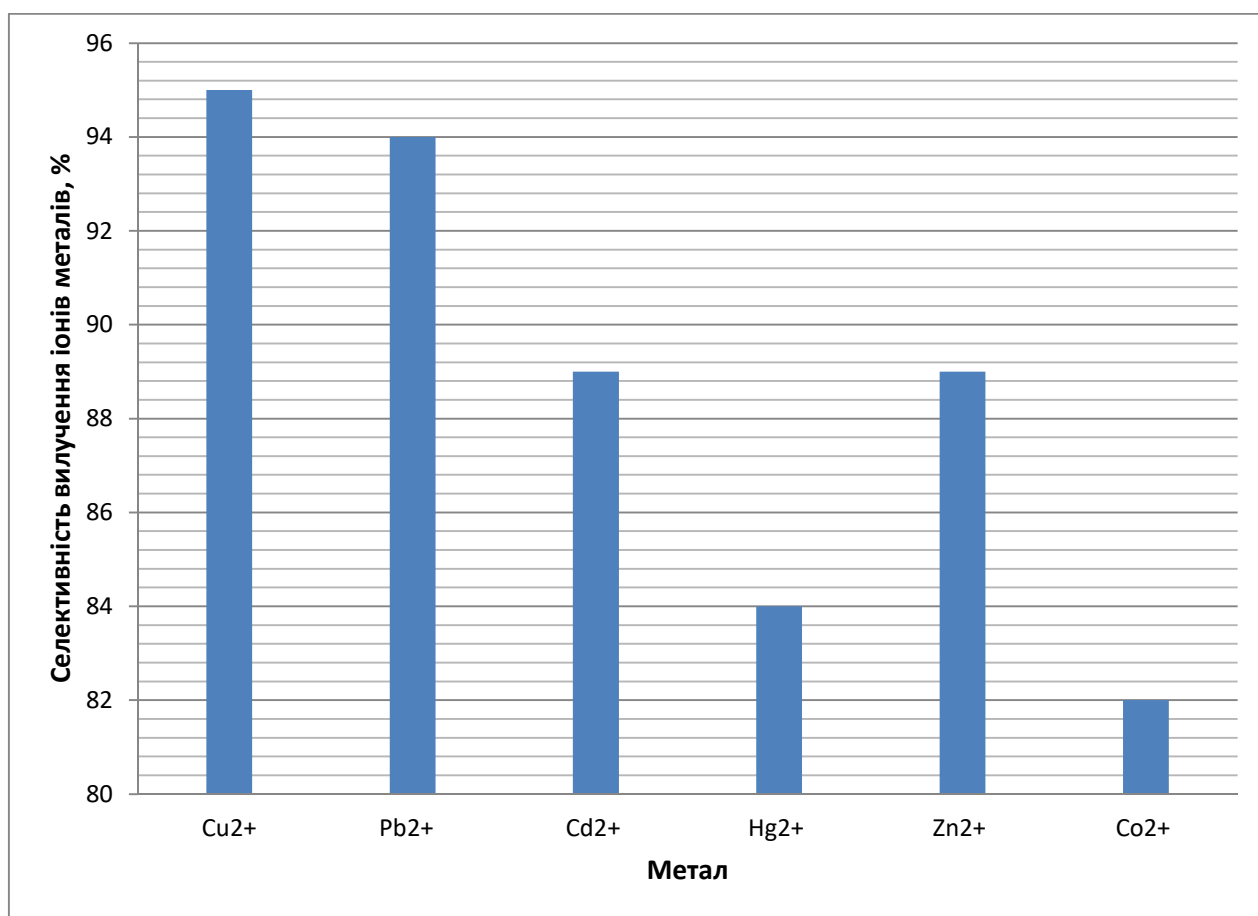


Рисунок 6.29 – Селективність вилучення іонів металів мембранами гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР

Аналізували адсорбцію окремих іонів Cu^{2+} з одночасною адсорбцією кількох різних іонів металів (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Zn^{2+}). Ця область концентрації була обрана на основі потенційного використання мембран гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР як недорогих сорбційних

мембран для екологічно безпечної адсорбції іонів токсичних металів, які часто зустрічаються в низьких, але все ще проблематичних і шкідливих концентраціях. Як бачимо, ефективність адсорбції для одиничних іонів Cu^{2+} становила майже 100 % у використаному діапазоні концентрацій. Його значення дещо знизилося щодо адсорбції із суміші іонів металів, але середня ефективність була вищою за 90 % для всіх використаних іонів металів (табл. 6.14).

Таблиця 6.14 – Середні показники ефективності адсорбції окремих іонів Cu^{2+} та іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Zn^{2+} , адсорбованих із їх суміші.

	Розчин з окремим іоном металу	Розчин з сумішшю іонів металів			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Ефективність адсорбції, %	94 %	89 %	95 %	94 %	89 %
Середня участь у загальній кількості адсорбції іонів, %		21 %	23 %	32 %	24 %
Коефіцієнт розподілу окремих іонів, л/г	0,902	0,236	0,627	0,423	0,135

Порівнюючи відсоток іонів металів, які адсорбувалися, можна побачити, що найлегше адсорбованим металом був свинець. Мідь і цинк адсорбувалися аналогічно. Кадмій демонстрував найнижчий відсоток, але його адсорбція була лише трохи гіршою, ніж у випадку міді та цинку.

Оскільки ефективність адсорбції у багатьох випадках була практично близька до 100 %, а використовувані концентрації є низькими, фактично неможливо підібрати експериментальні дані за допомогою будь-якої із зазвичай використовуваних ізотерм адсорбції. Визначено «коефіцієнт розподілу» як нахил, отриманий із залежності адсорбованої кількості від рівноважної концентрації, де використовували дані з ефективністю нижче 100 % (нульові рівноважні концентрації для 100 % ефективності адсорбції не включалися в розрахунок). Найбільші значення отримано для одноразової адсорбції іонів Cu^{2+} , у випадку адсорбції із суміші цей метал також мав найвищий коефіцієнт розподілу. Сильна адсорбція також виявлена для Pb^{2+} . З іншого боку, адсорбція Zn^{2+} була, за

«коефіцієнтом розподілу», відносно слабкою. Отримані значення «коефіцієнта розподілу» не повністю узгоджуються з результатами, наведеними в таблиці 6.12. Причиною є згадане вище часткове виключення деяких даних адсорбції через нульову рівноважну концентрацію. Тому ці значення можна розглядати лише як додаткові для комплексної ілюстрації досліджуваної адсорбції. Хоча середні частки міді та цинку в загальній кількості адсорбції є практично однаковими, їхній розподіл за міцністю зв'язку був різним. Результати наведені в таблиці 6.15 свідчать, що цинк був зв'язаний менш міцно, і більша частина була присутня в рухливій або іонообмінній формі.

Таблиця 6.15 – Середній вміст рухомої фази, іонообмінної фази, міцнозв'язаної фази та залишкової фази іонів Cu^{2+} та адсорбованих із їх суміші іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Zn^{2+}

	Розчин з окремим іоном металу	Розчин з сумішшю іонів металів			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Рухома фаза	9,8 %	14,4 %	11,2 %	12,4 %	17,8 %
Іонообмінна фаза	17,0 %	25,7 %	18,0 %	19,3 %	21,8 %
Міцнозв'язана фаза	22,2 %	29,2 %	23,6 %	23,1 %	26,7 %
Залишкова фаза	51,0 %	30,7 %	47,2 %	45,2 %	33,7 %

Кадмій демонстрував подібний вміст у слабозв'язаній рухомій або іонообмінній формі. З іншого боку, мідь і свинець є сильно зв'язані, і лише невелика кількість цих металів могла бути вилужена, наприклад, у воду в природі. Як видно, окремі екстрагенти здатні вимивати різну кількість іонів металу, що відповідає різній спорідненості ГР до металу. Вода є слабким вилуговувачем, який може витягувати лише рухливі фракції іонів металів.

Для отримання іонообмінної фракції іонів металу використовували 1 М розчин MgCl_2 . Іони металів, що екстрагуються 1 М розчином HCl , становлять фракцію міцнозв'язаних іонів металів. Розчинність метало-гумінових комплексів

зменшується зі збільшенням співвідношення метал:ГР, які можуть бути пов'язані з поступовим зменшенням вільної іонізованої функціональної групи відповідно до цього збільшення.

Міцнозв'язані та залишкові фази є найвищими для міді та свинцю. Ці два метали значною мірою є зв'язані в сильні комплекси ГР, і лише дуже невелика їх кількість могла бути вимита за нормальних умов.

Одержані результати стійкості адсорбції суттєво змінюються та добре корелюють із віком та ступенем гуміфікації ГР. Використані в роботі ГР належали до групи добре гуміфікованих, більш ароматичних з високим вмістом кислотних функціональних груп, що зумовлює їх високу комплексоутворювальну здатність до утворення стійких метало-гумінових комплексів.

Одержані результати показали, що розподіл іонів металів за міцністю зв'язку залежить від присутності іонів інших металів. Міцнозв'язана і залишкова фракції зменшилися у разі адсорбції із суміші іонів металів, ймовірно, через зайняття міцних місць зв'язування іншими іонами. Це пов'язано зі зниженням ефективності адсорбції порівняно з адсорбцією іонів Cu^{2+} .

З іншого боку, ефективність у всіх випадках була вищою за 80 %, а в деяких випадках вона досягала 100%. Це дуже хороший результат щодо потенційного застосування гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР як екологічно безпечних мембран для важких металів. Експериментально виявлено, що вимивання іонів металів з мембранних гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР у воду було дуже низьким, у більшості випадків він становив близько 10 % і не перевищував 20 %. Більшість іонів металу (≥ 60 %) зв'язані дуже міцно і лише частково вимивались у сильно кислих умовах.

Розроблені гібридні біодеградабельні композити на основі ПЛА та ГР експериментально досліджені для одержання полімерних матриць та матеріалів для мікро- та наноелектроніки [316, 332]. Для одержаних гібридних композитів експериментально досліджено рівень пропускання в області 400 – 800 нм для

різного вмісту наночастинок ГРЗ, як найбільш ефективних з точки зору формування комплексу їх міцностних характеристик – рис. 6.30 [341].

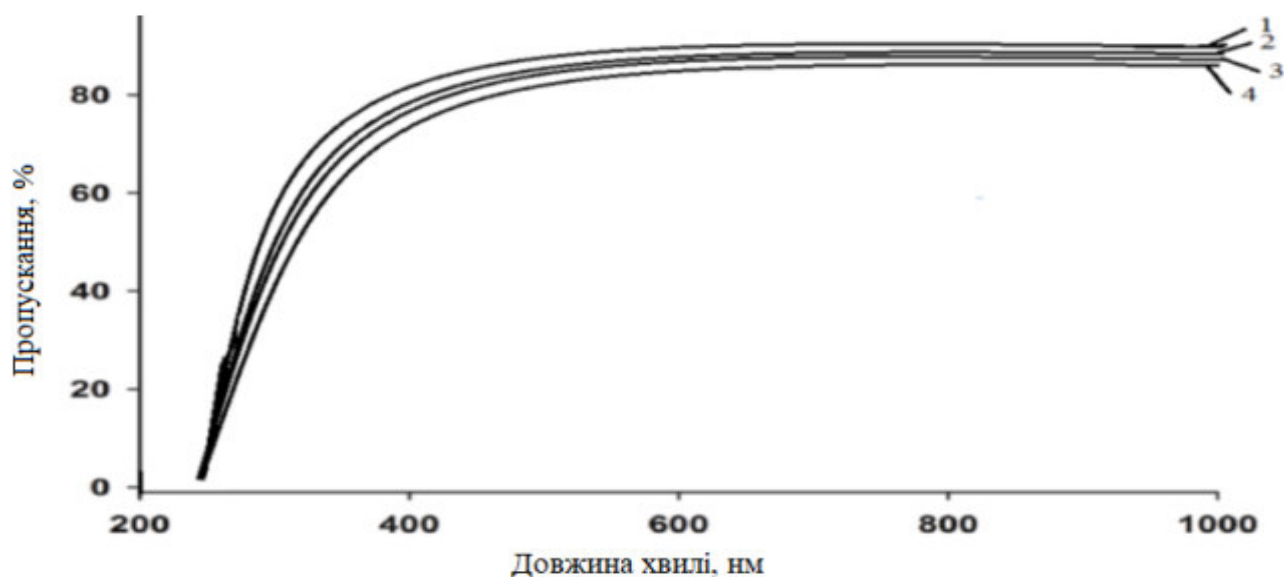


Рисунок 6.30 – Залежність пропускнуої здатності систем ПЛА – ГР від вмісту ГРЗ: 1 – ПЛА, 2 – ПЛА+0,25 мас. % ГРЗ, 3 – ПЛА+0,5 мас. % ГРЗ, 4 – ПЛА+0,75 мас. % ГРЗ

З рис. 6.31 видно, що для усіх досліджених гібридних композитів, незалежно від вмісту ГР спостерігається рівень пропускання більше за 80 %.

Далі експериментально встановлено вплив вмісту наночастинок ГРЗ на рівень опору одержаних гібридних біодеградабельних композитів на основі ПЛА та ГР – рис. 6.31.

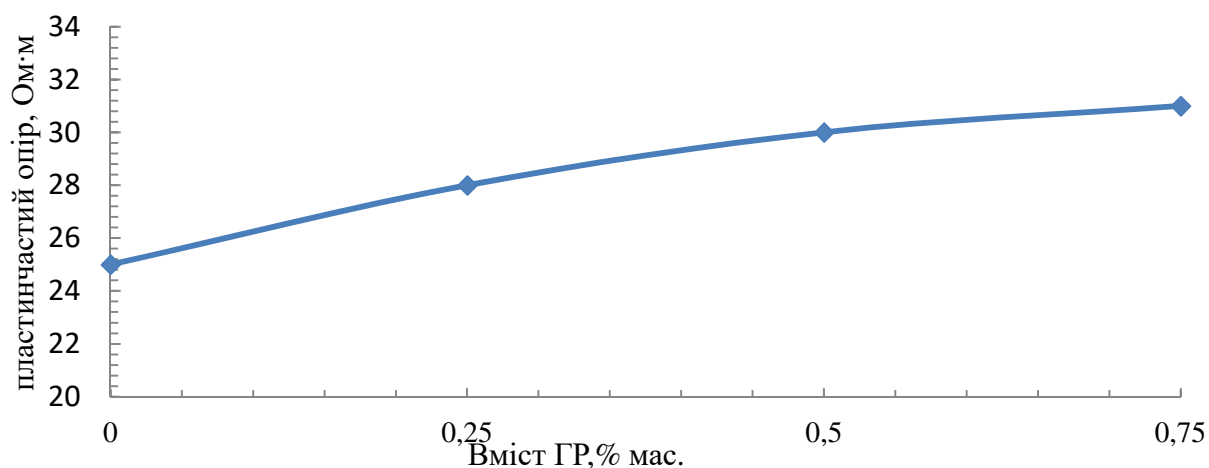


Рисунок 6.31 – Залежність пластинчастого опору систем ПЛА – ГР від вмісту ГРЗ

З рис. 6.31 видно, що рівень опіру одержаних гібридних біодеградабельних композитів на основі ПЛА та ГР становить від 25 до 31 Ом·м, що дозволяє віднести їх до ефективних струмопровідних матеріалів. Такі властивості розроблених композитів на основі ПЛА та ГР дозволяють рекомендувати їх задля застосування мікро- та нанoeлектроніки та як субстратів для виготовлення біосумісних і біодеградабельних оптоелектронних пристроїв в напрямі біoeлектронних систем.

Таким чином, узагальнюючи одержані результати можна зробити висновок про те, що розроблені гібридні біодеградабельні композити на основі ПЛА та ГР за своїми міцностними властивостями та комплексом спектрально-електричних характеристик є перспективною основою для одержання полімерних матриць та матеріалів для мікро- та нанoeлектроніки.

В рамках одержання гібридних біодеградабельних матеріалів на основі систем ПЛА-ГР встановлено раціональний технологічний режим одержання полімерних плівок на основі біоджерельної сировини та ГР, який відбувається методом постадійного одержання, яке включає первину модифікацію ПЛА ГР в одношнековому екструдері при 160 – 170 °С з подальшим компандування одержаного модифікату ПЛА – ГР з біоджерельними поліестерами та компабілізатором у вигляді естерів гліколей при 160 – 170 °С одношнековому екструдері з наступним співвідношенні компонентів у суміші, мас. %:

- ПЛА– 25 – 50 мас. %;
- біоджерельні поліестери – 48,0 – 73,0 мас. %;
- естери гліколей – 0,5 – 2 мас. %;
- ГР – 0,2 – 0,75 мас. %

Експериментально досліджено п'ять композицій гібридних біодеградабельних матеріалів :

- композиція 1 містить 30 мас. % систем ПЛА – ГР і 70 мас. % простих естерів гліколей;

- композиція 2 містить 30 мас. % систем ПЛА – ГР, 69,5 мас. % біоджерельних поліестерів і 0,5 мас. % полі(пропіленгліколя) дигліцидилового етеру;

- композиція 3 містить 30 мас. % систем ПЛА – ГР, 68 мас. % біоджерельних поліестерів, 1,7 мас. % естерів гліколей;

- композиція 4 містить 40 мас. % систем ПЛА – ГР, 58 мас. % біоджерельних поліестерів, 1,5 мас. % естерів гліколей.

- композиція 5 містить 50 мас. % систем ПЛА – ГР, 48 мас. % біоджерельних поліестерів, 1,25 мас. % естерів гліколей.

В таблиці 6.16 наведено технологічні характеристики гібридних біодеградабельних матеріалів на основі систем ПЛА-ГР.

Таблиця 6.16 – Основні технологічні характеристики біодеградабельних екологічно-безпечних полімерних композитів по складу композицій 1 – 5

Номер композиції	Густина, г/см ³	ППР, гр./10 хв. (при 190 ° С та 5 кг.)	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Модуль пружності, МПа	Метод переробки
Композиція 1	1,47	9	24,6	522,00	Лиття під тиском
Композиція 2	1,37 – 1,40	5,0 – 11	23,6	37,70	Екструзія
Композиція 3	1,24 – 1,26	3,0 – 6,5	26,82	160,00	Екструзія з роздувом
Композиція 4	1,24 – 1,26	7,5 – 12	23,92	389,00	Полив плівок
Композиція 5	1,19 – 1,21	2,5 – 6,5	25,66	113,10	Екструзія з роздувом

Фактично експериментально розроблено п'ять гібридних біодеградабельних матеріалів на основі систем ПЛА – ГР для переробки їх різними методами: екструзія, екструзія з роздувом, методом поливу плівок та лиття під тиском.

6.3 Висновки за розділом 6

1. Виявлено наукові основи гібридної модифікації ПЛА ГР при формуванні комплексу експлуатаційних властивостей біодеградабельних композитних матеріалів та кавонаповнених композитів на ПЛА. Встановлено, що механізм гібридної модифікації в рамках матричного синтезу системи ПЛА – ГР свідчить про міжмолекулярний зв'язок між ПЛА і ГР, в той же час, за рахунок підвищення ступеня кристалізації та виникнення міжмолекулярних та естерних зв'язків при утворенні більш жорсткої сітчастої структури в системі ПЛА – ГР відбувається підвищення механічних властивостей таких матеріалів.

2. Встановлено, що підвищення ударної в'язкості та руйнівної напруги при вигині в системі ПЛА – ГР при гібридній модифікації відбувається в ряду $ГР\ 3 > 2 > 1$, при цьому раціональний вміст ГР в системах ПЛА – ГР становить 0,5 мас. % ГР. Також показано, що поверхня ПЛА має характер близький до нейтрального з слабо-основною силою активних центрів $pKa \approx 7,09 - 7,37$, поверхня кавової гущі має характер також близький до нейтрального з слабо-кислотою силою активних центрів $pKa \approx 6,32 - 6,57$. Поверхня ГР має загальний сильно-кислотний характер з активними центрами $pKa \approx 2,30 - 2,67$.

3. Показано, що спостерігається зростання ударної в'язкості для наповнених кавовою гущею систем ПЛА – ГР в 2,5 рази для зразка зі вмістом гущі 50 %, що є прогнозованим, адже наповнені полімерні матеріали завжди мають більшу ударну в'язкість у порівнянні з гомополімерами. Збільшення значення руйнівної напруги при вигині також свідчить про технологічність гібридних екологічно чистих біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР. Так стає очевидним, що кавова гуща рівномірно розподілена у гібридній матриці ПЛА – ГР. При цьому вона навіть дещо «пом'якшує» вихідний доволі жорсткий полімер ПЛА. Розроблено математичну залежність для прогнозування експлуатаційних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР залежно від вмісту дисперсної фази у вигляді відходів кавової гущі та ГР3, як найбільш ефективних з точки зору збільшення комплексу міцностних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР.

4. Встановлено, що гібридна модифікація в рамках одержання гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % різних типів ГР в них та різному вмісті кавової гущі дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації впродовж 6 місяців. Встановлено вплив гібридної модифікації біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР на найбільш важливі характеристики з точки зору стійкості до основних харчових середовищ, у вигляді чаю, кави, води, миючого засобу та кока-коли. Дослідження свідчать про гідрофобний характер поверхні усіх гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР. При цьому коефіцієнт дифузії збільшується в ряді середовищ: вода < миючий засіб < кава < чай < кока-кола. Також, для всіх гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР зі збільшенням вмісту наповнювача кавової гущі коефіцієнт дифузії також збільшувався. Такі дослідження дуже важливі, виходячи з того, що дуже перспективною галуззю застосування для гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР є одержання багаторазового посуду, тари та пакування харчових продуктів та тощо.

5. Доведено ефективність використання гібридної модифікації ГР при одержанні композитів на основі ПЛА для полімерних матриць та матеріалів для мікро- та наноелектроніки. Розроблено мембрани гібридних біодеградабельних матеріалів на основі ПЛА та ГР, які мають максимальну селективність вилучення іонів металів по відношенню Cu^{2+} – 95 % та Pb^{2+} – 94 %; а для таких металів, як Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} та Co^{2+} вона становить від 82 до 89 %. Також сформовані п'ять складів гібридних біодеградабельних матеріалів на основі систем ПЛА – ГР для переробки їх різними методами: екструзія, екструзія з роздувом, методом поливу плівок та лиття під тиском.

РОЗДІЛ 7

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ ВИКОРИСТАННЯ ПОХІДНИХ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГІБРИДНО- МОДИФІКОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Проведені дослідження в розділах 3 – 6 дисертації дали змогу сформулювати технологічні основи використання ГК та ГР бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів, які, в свою чергу дозволяють сформувати комплексний технологічний підхід до створення схем переробки бурого вугілля з подальшим використанням ГР та ГК в процесах одержання гібридних матеріалів: гідрогелів, біоплівок, композитних матеріалів та кавонаповнених композитів [342 – 343].

Загалом формалізовані двустадійні технологічні схеми технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів. При цьому на першій стадії технологій використання ГР бурого вугілля для одержання гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів відбувається одержання ГК та ГР, а на другій стадії відбувається гібридна модифікація ГК та ГР різних типів біодеградабельних матеріалів: гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та композитних матеріалів.

Принципово перша стадія технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів включає виробництво ГК з бурого вугілля шляхом його подрібнення до отримання мікрочастинок, приготування суспензії в слабкому розчині луку та екстрагування, при механічному перемішуванні суспензії в реакторі-змішувачі з мікрочастинок вугілля ГК – рис. 7.1

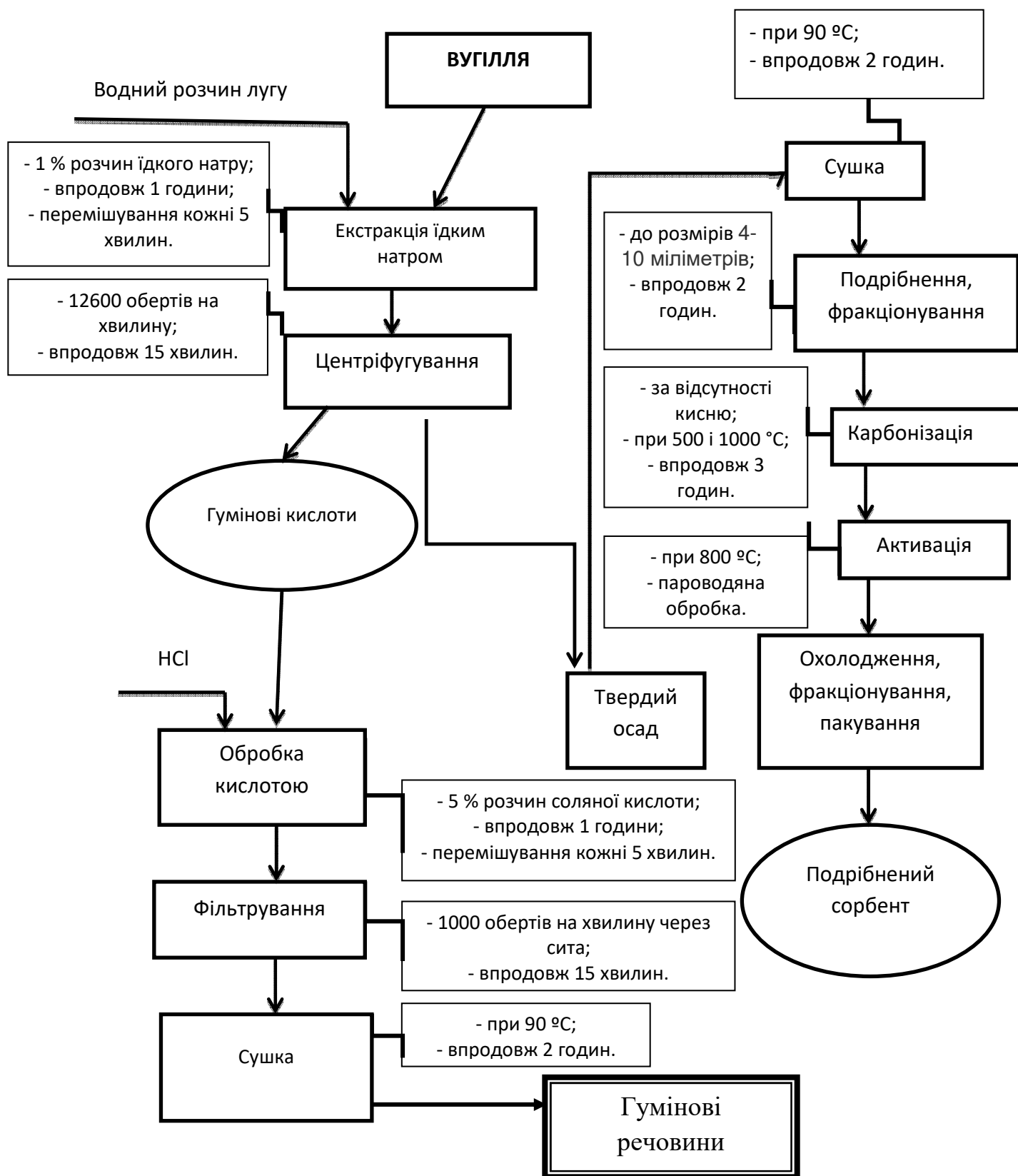


Рисунок 7.1 – Схема першої стадії технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів

Фактично перша стадія є безвідходною схемою переробки бурого вугілля в широкий асортимент продукції технологічного, екологічного та господарського призначення, що користується підвищеним попитом, що включає:

- подрібнені та гранульовані сорбенти (активні вугілля) для очищення технологічних, госппобутових та стічних вод від важких металів, органічних забруднювачів, підготовки води для питного водопостачання, очищення технологічних газів, рекуперації парів вуглеводнів;

- ГК та ГР, як гібридні модифікатори біодеградабельних матеріалів.

Рідкий лужний екстракт ГК одержують екстрагуванням подрібненого бурого вугілля водним розчином лугу з наступним центрифугуванням. Твердий залишок центрифугування спрямовується отриманням гранульованого сорбенту. Частина лужного екстракту ГК піддається кислотній обробці і направляється на фільтрування з подальшим сушінням з метою отримання твердих полідисперсних ГР.

Стадія виробництва ГК та ГР за представленою технологічною схемою – безвідходна, тому що твердий залишок після екстракції вугілля лугом направляється на виготовлення гранульованих сорбентів у вигляді активованого вугілля.

Друга стадія технологічного процесу технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів включає напрями одержання гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та композитних матеріалів.

Опишемо розроблену частину технологічної схеми другої стадії технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів задля одержання гібридних біоградабельних гідрогелей желатину – рис. 7.2. У якості рецепту для отримання гібридних біоградабельних гідрогелей желатину модифікованих ГК використовували склад, наведений у табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Рецептури для проведення гібридної модифікації ГК гібридних біоградабельних гідрогелей желатину

Найменування компонента	Кількість інгредієнту, % мас.
Желатин харчовий	8,7
Вода дистильована	86,3
8,5 % розчин ГК у їдкому натрії	5
РАЗОМ:	100,0

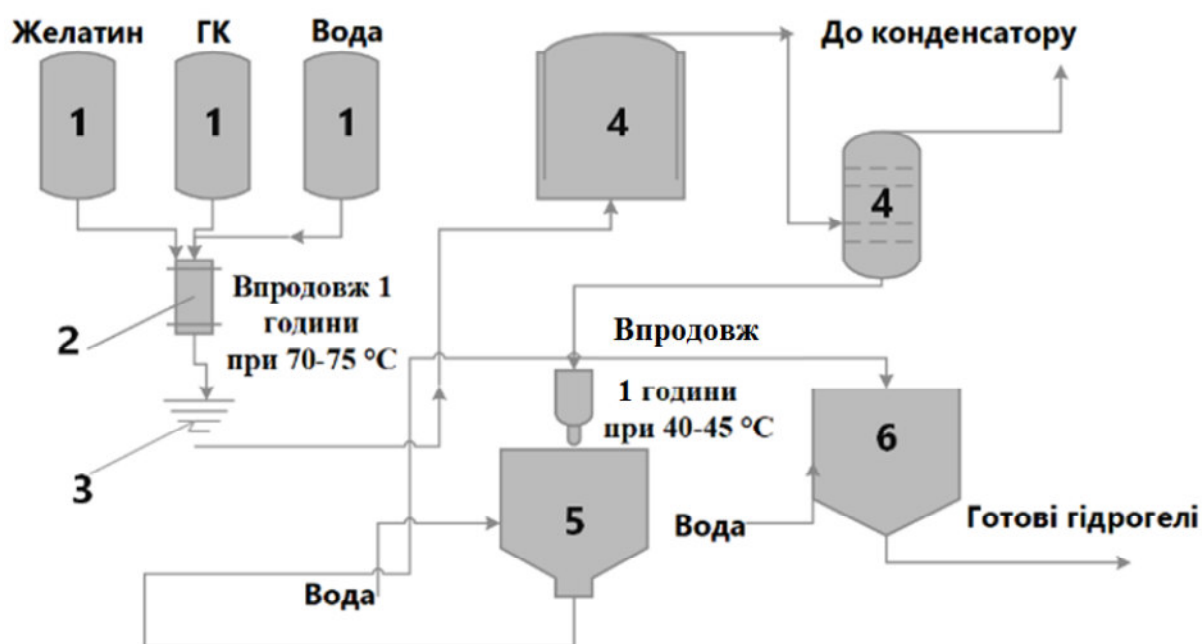


Рисунок 7.2 – Технологічна схема стадії гібридної модифікації ГК при одержанні гібридних біоградабельних гідрогелей желатину: 1 – мірники-дозатори (желатин, вода, ГК); 2 – змішувальний апарат; 3 – фільтр-прес; 4 – деаератор; 5 – формувальна ємність, 6 – ємність збору та промивання кульок полімерного гідрогелю

Для приготування гібридних біоградабельних гідрогелей желатину модифікованих ГК в закритий реактор, з водяною сорочкою, автоматичним регулятором температур і лопатевою мішалкою, вносять розрахований об'єм води очищеної і нагрівають до 70 – 75 °C. У нагрітій воді послідовно розчиняють желатин та ГК при включеній мішалці.

Перемішують до повного розчинення. Процес утворення готових гібридних біоградабельних гідрогелей желатину модифікованих ГК проходить в умовах термостатування желатинової маси за температури не менше 40 – 45 °С.

Опишемо розроблену частину технологічної схеми другої стадії технології використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів задля одержання гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ – рис. 7.3. У якості рецепту для отримання гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ модифікованих ГК використовували склад, наведений у табл. 7.2.

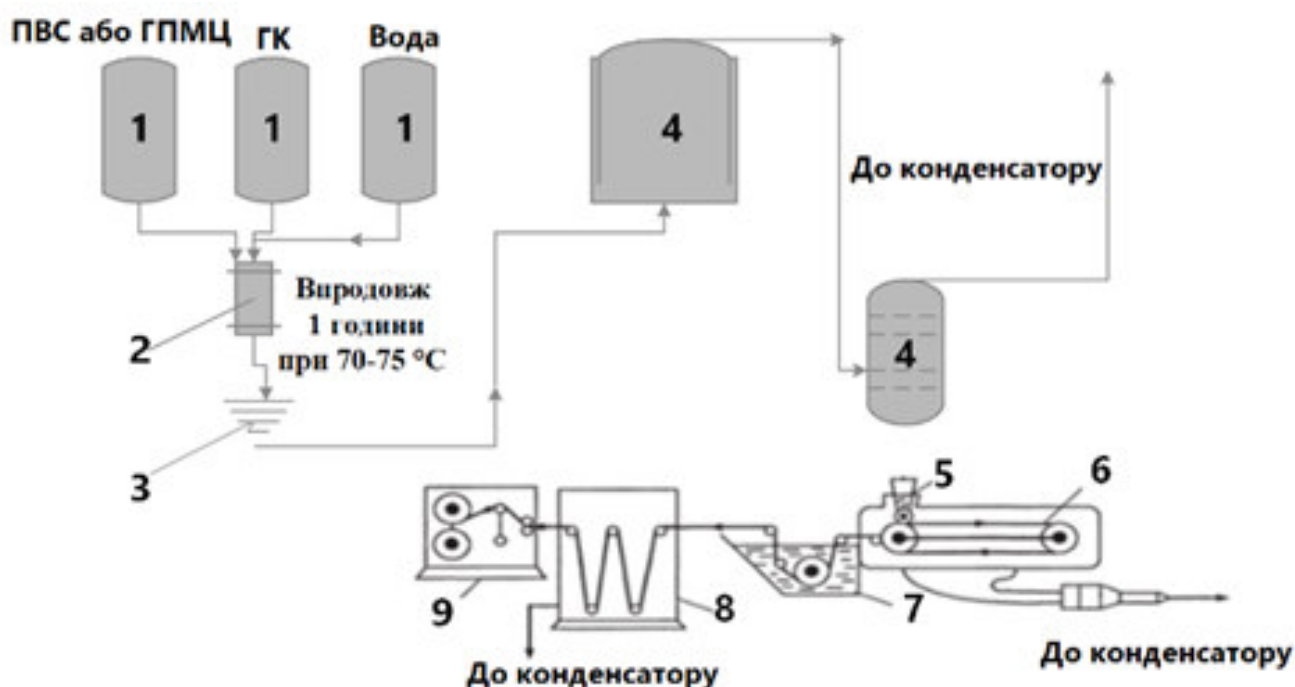


Рисунок 7.3 – Технологічна схема стадії гібридної модифікації ГК при одержанні гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ: 1 – мірники-дозатори (ПВС, ГПМЦ, вода, ГК); 2 – змішувальний апарат; 3 – фільтр-прес; 4 – деаератор; 5 – філь'єра; 6 – виливкова машина; 7 – гідравлічний затвор; 8 – камера досушування; 9 – приймальний пристрій

Таблиця 7.2 – Рецептури для проведення гібридної модифікації ГК гібридних біодеградабельних плівок ПВХ та ГПМЦ

Найменування компонента	Кількість інгредієнту, мас. %	
	біодеградабельні плівки ПВХ	біодеградабельні плівки ГПМЦ
ПВХ	9,5	—
ГПМЦ	-	1,9
Вода дистильована	85,5	93,07
8,5 % розчин ГК у їдкому натрії	5	5
Лимонна кислота	—	0,03
РАЗОМ:	100,0	100,0

Опишемо розроблену частину технологічної схеми другої стадії технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів задля одержання плівок та кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР – рис. 7.4 – 7.5.

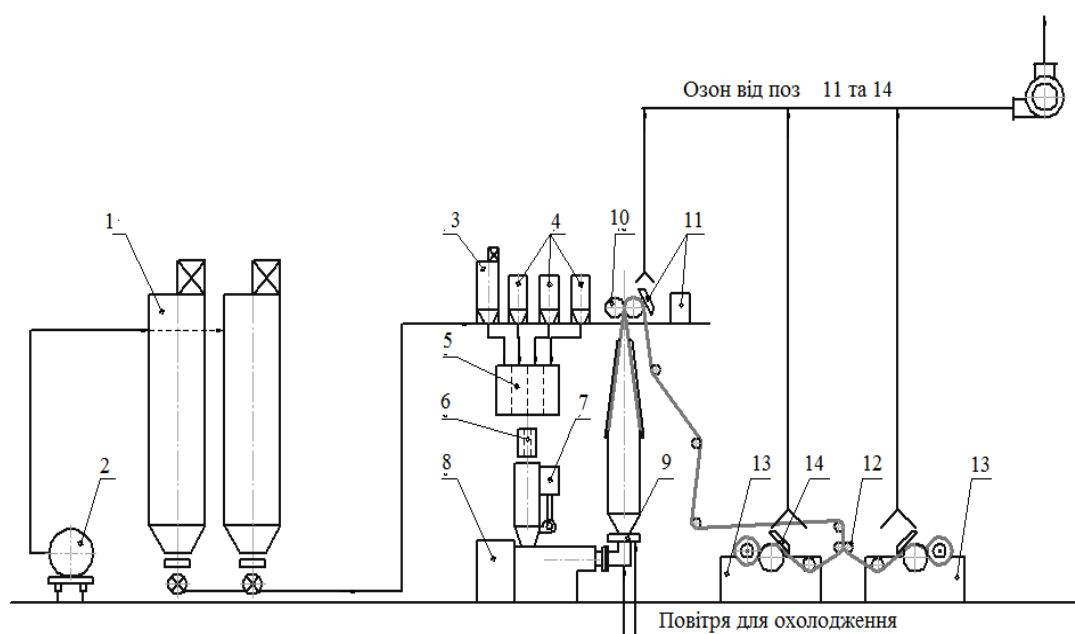


Рисунок 7.4 – Технологічна схема процесу екструзії гібридних біодеградабельних полімерних плівок: 1 – ємкість, 2 – цистерна, 3,4 – ємкість, 5 – дозатор, 6 – металодетектор, 7 – сушарка, 8 – екструдер, 9 – екструзійна головка, 10 – стискаючі валки, 11 – коронатор, 12 – вузол порізки плівкового рукава на полотна, 13 – намотувальний пристрій, 14 – антистатика.

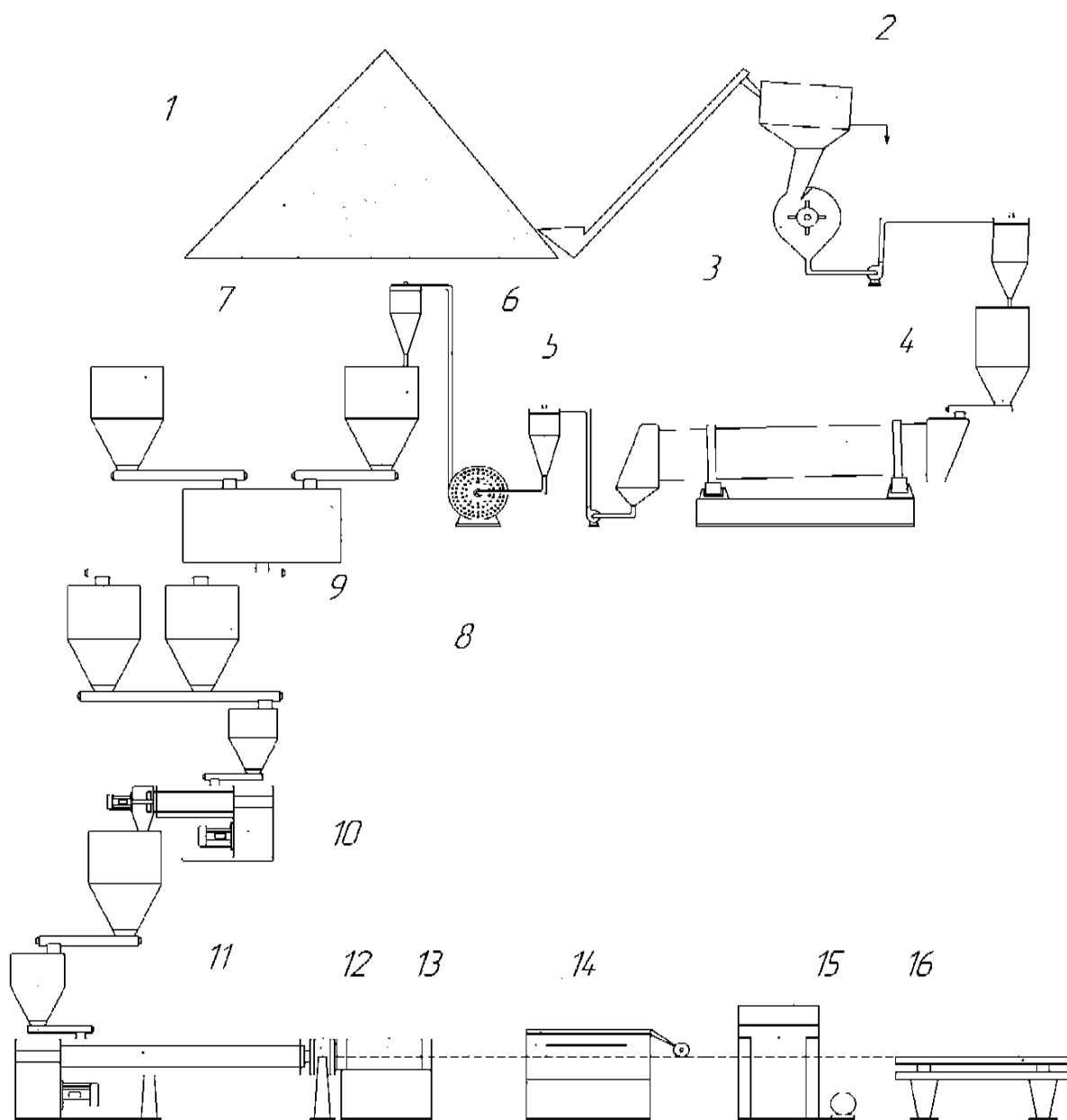


Рисунок 7.5 – Технологічна схема стадії гібридної модифікації ГК при одержанні гібридних біодеградабельних кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР: 1 – склад кавової гущі, 2 – барабанный відділювач великих домішок, 3 – молоткова дробарка, 4 – сушарка барабанного типу; 5 – дробарка дисмембраторного типу, 6 – бункер подрібненого та висушеного кавової гущі, 7 – бункер ПЛА з ГР, 8 – змішувач, 9 – бункери готової суміші, 10 – екструдер-гранулятор, 11 – екструдер, 12 – фільєра, 13 – вакуум калібруюче-охолоджувальний пристрій, 14 – пристрій обдування стисненим повітрям, 15 – пристрій, що тягне, і апарат для тиснення, 16 – шліфувальна машина та ріжучий пристрій.

За для ефективного компаундування гібридних біодеградабельних полімерних плівок необхідно використовувати високошвидкісний двохстадійний змішувач Xinda SHR-10A за такими технологічними параметрами: об'єм змішувача 10 л, режим обігріву 130 – 140 °С, діапазон регулювання швидкості обертання 1200 – 1250 об./хв.

В таблиці 7.3 наведено технологічні характеристики оптимізованих гібридних біодеградабельних полімерних плівок.

Таблиця 7.3 – Основні технологічні характеристики оптимізованих гібридних біодеградабельних полімерних плівок

Густина,	ППР, гр./10 хв. (при 190 ° С та 5 кг)	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Модуль пружності, МПа	Метод переробки
1,19 – 1,21	2,5 – 6,5	5,6	113 – 100	Екструзія з роздувом

В рамках налаштувань технологічного режиму для переробки гібридних біодеградабельних полімерних плівок використовували екструзійну лінію для роздуву плівок.

Для екструзії з роздувом рукава використовували лінію з L/D 20 –30, швидкість шнека становила 60 об/хв., ступінь роздуву рукава була приблизно 5. Виробництво гібридних біодеградабельних полімерних плівок здійснюється методом екструзії рукава з роздувом за схемою «знизу – вгору». Технологічний процес виробництва гібридних біодеградабельних полімерних плівок складається з наступних стадій:

- підготовка і завантаження сировини;
- екструзія універсальних біодеградабельних гранул з формуванням рукава;
- пневматична розтяжка, витяжка, охолодження рукава;
- намотування в рулони, відрізка рулонів;
- упаковка готової продукції, транспортування на склад;
- переробка відходів виробництва.

У якості рецепту для одержання гібридних біодеградабельних полімерних плівок та біодеградабельних кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР використовували склад, наведений у табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Рецептури для проведення гібридної модифікації ГК гібридних біодеградабельних кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР

Найменування компонента	Кількість інгредієнту, мас. %
ПЛА	50
Кавова гуща	49,5
ГР	0,5
РАЗОМ:	100,0

Рентабельність виробництва гібридних біодеградабельних полімерних плівок та біодеградабельних кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР складає 43,3 %.

Розглянуті питання аналізу небезпечних та шкідливих виробничих факторів, що виникають у технологічних процесах використання похідних бурого вугілля для одержання гібридно-модифікованих матеріалів. Характеристика шкідливих речовин наведена у таблиці 7.6.

Таблиця 7.5 – Характеристика шкідливих речовин

Речовина	Токсичність	ГДК, мг/м ³	Клас небезпеки
Їдкий натр	Їдка речовина, здатна викликати хімічні опіки	0,5	2
Азотна кислота	Летюча безбарвна рідина, сильна одноосновна кислота, димить на повітрі здатна викликати хімічні опіки.	2,0	3

Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів, що виникають в виникають у технологічних процесах використання похідних бурого вугілля для одержання гібридно-модифікованих матеріалів, приведені в табл. 7.6.

Таблиця 7.6 – Перелік небезпечних та шкідливих виробничих факторів та їх джерела в технологічних процесах використання похідних бурого вугілля для одержання гібридно-модифікованих матеріалів

Небезпечні (шкідливі) виробничі фактори	Джерела виникнення	Норматив	Література
Механічні	Рухомі частини апаратів і механізмів: центрифуга, гранулятор, екструдер, вібросито, компресори, насоси, валки та ін.	Безпечність експлуатації обладнання	ДСТУ 3273
Підвищений рівень шуму	Центрифуга, вібросито, електродвигуни, вентиляційні установки, насоси, циклонний сепаратор та ін.	L=80 дБА	ДСТУ 2867
Підвищений рівень вібрації	Центрифуга, електродвигуни, вібросито, насоси та ін.	L=102дБА	ДСТУ ГОСТ 12.1.012
Підвищений рівень напруги 220, 380 В	Щити управління, центрифуга, екструдер, електродвигуни компресорів, циклонного сепаратора та ін.	U _{дот.} =2,0 В I _{дот.} =0,3 мА	ДСТУ ГОСТ 12.1.038-2008

Розглянути питання інтеграції розроблених технологічних основ переробки бурого вугілля з подальшим використанням ГР та ГК в процесах одержання гібридних матеріалів на існуючих та нових виробничих потужностях підприємств з видобування бурого вугілля та одержання полімерних гідрогелів, біоплівки та композитних матеріалів. Така інтеграція може відбуватися такими шляхами:

- створення на підприємства з видобування бурого вугілля ділянок цеху з реалізації технологій одержання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів, яка включає виробництво ГК та ГР з бурого вугілля шляхом його подрібнення до отримання мікрочастинок, приготування суспензії в слабкому розчині луку та екстрагування, при

механічному перемішуванні суспензії в реакторі-змішувачі з мікрочастинок вугілля ГК при подальшому одержанні ГР;

- створення на підприємства з одержання гідрогелів, біоплівок, композитних матеріалів ділянок цеху з реалізації технологій одержання ГР та ГК з бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів з подальшим їх використанням при одержанні готової товарної продукції гідрогелів, біоплівок, композитних матеріалів та кавонаповнених композитів;

- створення нових підприємств з повним циклом виробництва гідрогелів, біоплівок, композитних матеріалів та кавонаповнених композитів, яке буде включати цех з реалізації технологій одержання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів та цех в виробництва товарних гідрогелів, біоплівок, композитних матеріалів та кавонаповнених композитів, модифікованих ГК та ГР.

Висновки за розділом 7

1. Сформульовано комплексний технологічний підхід до створення схем переробки бурого вугілля з подальшим використанням ГР та ГК в процесах одержання гібридних біодеградабельних матеріалів: гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та композитних матеріалів.

2. Формалізовані двустадійні технологічні схеми технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів. При цьому на першій стадії технологій використання ГР бурого вугілля для одержання гібридно-модифікованих біодеградабельних матеріалів відбувається одержання ГК та ГР, а на другій стадії відбувається гібридна модифікація ГК та ГР різних типів біодеградабельних матеріалів: гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та композитних матеріалів. Принципово перша стадія технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів включає виробництво ГК з бурого вугілля шляхом його подрібнення до отримання мікрочастинок, приготування

суспензії в слабкому розчині лугу та екстрагування, при механічному перемішуванні суспензії в реакторі-змішувачі з мікрочастинок вугілля ГК. Друга стадія технологічного процесу технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів включає напрями одержання гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та композитних матеріалів.

3. Розроблені частини технологічної схеми другої стадії технологій використання ГР та ГК бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів задля одержання гібридних біоградабельних гідрогелей желатину, гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГМПЦ, гібридних біодеградабельних полімерних плівок та кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР.

4. Була проведена оцінка економічної ефективності розроблених згідно гібридної модифікації ГК технологій одержання гібридних біоградабельних гідрогелей желатину, гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГМПЦ, гібридних біодеградабельних полімерних плівок та кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР. Рентабельність виробництва гібридних біодеградабельних матеріалів склала 40 %.

ВИСНОВКИ

За результатами виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну проблему створення науково-технологічних основ непаливного використання ГК та ГР вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів з підвищеним комплексом міцностних та експлуатаційних властивостей.

Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволяє сформулювати наступні загальні висновки:

1. При формуванні класифікаційного розподілу сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних експериментально вивчено мінімальні та максимальні значення показників якості бурого вугілля згідно українських та міжнародних стандартів. Згідно цих класифікацій в Україні переважно існує суббітумінозне вугілля, а поклади лігніту дуже обмежені. В рамках аналізу родовищ, показників якості та потенціалу видобутку бурого вугілля України доведено актуальність розробки неенергетичних методів його використання для розробки технологій одержання новітніх та модифікації існуючих матеріалів. 1. Якісні, кількісні та спектроскопічні дослідження гумінових речовин бурого вугілля показали, що за рахунок наявності великої кількості різних функціональних груп в їх складі, такі гумінові похідні вугілля мають значну функціональність виступати гібридним модифікатором. Встановлено, що фенольні гідроксильні $-OH$ та карбоксильних $COO-$ груп у кількості 2-4 мас. % визначають здатність гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів (біодеградабельних речовин) за рахунок таких механізмів: хімічної взаємодії за метилен гідроксильними групами з утворенням естерних зв'язків, координаційного зв'язування з аміногрупами з утворенням пептидних груп $-CONH-$, диполь-дипольної взаємодії з присутністю водневих зв'язків та конформаційних змін. На підставі аналізу гумінових речовин, одержаних з різних типів вугілля, експериментально встановлено їх нанодисперсність з розміром часток від 52 до

380 нм та індексом полідисперсності від 0,38 до 1,00. Встановлені хімічні та фізичні характеристики гумінових речовин бурого вугілля свідчать про їх високу функціональність при створенні ефективних біодеградабельних матеріалів різного типу та функціональної направленості: гідрогелів, плівок, композитів та композитних матеріалів.

2. Встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами бурого вугілля гідрогелів желатину відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок водневих зв'язків між гуміновими речовинами та желатином, перебудови первинних амідів в суміші желатину з гуміновими речовинами вугілля, які при взаємодії з молекулами води «секвеструють» їх, перешкоджаючи координації з ланцюгами желатину та викликають конформаційні зміни вторинної структури желатину, що дозволяє зменшити час втрати липкості (мінімальний час втрати липкості 4 хвилини) та підвищити їх ступінь набухання (максимальна ступінь набрякання 36,4 %) та надати їм антибактеріальні властивості, які підсилюються аналогічно в ряду $ГК3 > ГК2 > ГК1$ при раціональному вмісті гумінових речовин на рівні 15 мас. %. За визначеним комплексом експлуатаційних властивостей одержані гібридні біоградабельні гідрогелі желатину, модифіковані гуміновими речовинами, рекомендовані для одержання антибактеріальних гелів, масок для шкіри людини, а також для виготовлення патчів для біологічно-активних речовин.

3. Встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля ПВС відбувається за механізмом матричного синтезу і пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами гуміновими речовинами вугілля та супроводжується наданням їм антибактеріальні властивості по відношенню плісняви *Aspergillus*, які підсилюються аналогічно в ряду $ГК3 > ГК2 > ГК1$ при раціональному вмісті гумінових речовин на рівні 15 мас %.

4. Встановлено, що між функціональними групами гумінових речовин вугілля та ПВС виникають додаткові взаємодії, відбувається посилення

кристалізації ланцюгів ПВС, утворюються надмолекулярні структуру полімеру, в яких гумінові речовини вугілля виконують роль агенту зшивання ланцюгів, що дозволяє отримувати біодеградабельні міцні (максимальна міцність при розриві до 29 МПа) та водостійкі (мінімальне водопоглинення 160 %) плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих та вологих харчових продуктів (м'ясо, хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання;

5. Встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля ГПМЦ відбувається за механізмом матричного синтезу пов'язаного зі зшиванням ГПМЦ за рахунок багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксильною групою гумінових речовин вугілля, при цьому, збільшення вмісту гумінових речовин вугілля у досліджуваних розчинах ГПМЦ спричиняє агломерацією та посиленням процесів структуроутворення полімеру, що дозволяє знизити водопоглинення (мінімальне водопоглинення 350 %) та збільшити міцність (максимальна міцність при розриві до 19 МПа) біодеградабельних плівок ГПМЦ та надати їм антибактеріальні властивості до плісняви *Aspergillus*, які підсилюються аналогічно в ряду ГК3 > ГК2 > ГК1 при раціональному вмісті гумінових речовин на рівні 15 % мас. За визначеним комплексом експлуатаційних властивостей одержані гібридні біоградабельні плівки ГПМЦ, модифіковані гуміновими речовинами, рекомендовані для одержання міцних водорозчинних плівок з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

6. Встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля ПЛА відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок наявності водневих та естерних зв'язків між ПЛА і гуміновими речовинами вугілля, що спричиняє утворення більш жорсткої сітчастої структури та підвищення ступеня кристалізації в порівнянні з вихідним полімером, що дозволяє підвищити міцність (максимальні ударна в'язкість 45 кДж/м² та межа міцності при згині 520 МПа) гібридних композитів ПЛА. З досягнутого рівня властивостей гібридних

біодеградабельних композитів ПЛА модифікованих гуміновими речовинами, доведено високу перспективу застосування їх для одержання тари та пакування харчових продуктів, мембран та матриць для мікро- та наноелектроніки.

7. Розроблена двостадійна технологічна схема процесів одержання гібридних гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ і композитів ПЛА при використанні гумінових речовин бурого вугілля. При цьому на першій стадії одержують гумінові речовини бурого вугілля – гібридні модифікатори, а на другій стадії здійснюють гібридну модифікацію гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС, ГПМЦ і композитів ПЛА отриманими на першій стадії модифікаторами. Результати розробок науково-технологічних основ отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля пройшли успішні напівпромислові випробовування в умовах ТОВ «ЕВА ГЛОБАЛ ТЕХНОЛОДЖІ» та прийняті до впровадження, що підтверджено актом впровадження. Спеціалістами ТОВ «НВП «МАТЕРІАЛ ВІЗАРД» та ПАТ «Хімфармзавод «Червона Зірка» виконані роботи з одержання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля, що засвідчено протоколом про випробування. Теоретичні та практичні результати, які отримані під час виконання досліджень використовуються в Державному підприємстві «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут «УВХІН» (м. Харків) та впроваджені у навчальний процес кафедр військової фармації Української військово-медичної академії (м. Київ), технології переробки нафти, газу та твердого палива та технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ», що підтверджено актами впровадження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Stevens F.J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. - New York. John Wiley and Sons. 1994.
2. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in soil substances: The new view. *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39. P. 900-915.
3. Дрищенко А.Ю., Шустов О.О. Буре вугілля України: умови залягання та перспективи освоєння : навч. посіб. - Дніпропетровськ: НГУ, 2015. – 332 с.
4. Tiwari J., Ramanathan A., Baudh K., Korstad J. Humic substances: Structure, function and benefits for agroecosystems—a review. *Pedosphere*. 2023. Vol. 33(2). P. 237-249.
5. De Melo, B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering* 2016. Vol. 62, P. 967–974.
6. Yang F., Antonietti M. Artificial Humic Acids: Sustainable Materials against Climate Change. *Advanced Science*. 2020. Vol. 7(5). P. 1902992.
7. Chen Y., Aviad T. In Humic Substances in Soil and Crop Sciences, Selected Readings, American Society of Agronomy. - Madison, WI 1990, pp. 161–186.
8. Burlakovs J., Klavins M., Karklina A. Remediation of soil contamination with heavy metals by using zeolite and humic acid additives. *Latvian Journal of Chemistry* 2012. Vol. 51. P. 336.
9. Zhang S., Yuan L., Li W., Lin Z., Li Y., Hu S., Zhao B. Effects of urea enhanced with different weathered coal-derived humic acid components on maize yield and fate of fertilizer nitrogen. *Journal of Integrative Agriculture* 2019. Vol. 18. P. 656–666. doi: 10.1016/S2095-3119(18)61950-1
10. Meng F., Yuan G., Wei J., Bi D., Ok Y.S., Wang H. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils. *Chemosphere*. 2017. Vol. 181 P.461-467. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.127.
11. Lagomarsino A., Grego S., Kandeler E. Soil organic carbon distribution drives microbial activity and functional diversity in particle and aggregate-size

fractions. *Pedobiologia*. 2012. Vol. 55. P.101–110.
<https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2011.12.002>

12. Flaig R., Koritsanszky T., Dittrich B., Wagner A., Luger P. Intra- and intermolecular topological properties of amino acids: a comparative study of experimental and theoretical results. *J Am Chem Soc*. 2002. Vol. 3. P.124(13):3407-17. doi: 10.1021/ja011492y.

13. Christoforidis K. C., Louloudi M., Deligiannakis Y. Effect of humic acid on chemical oxidation of organic pollutants by iron (II) and H₂O₂: A dual mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015. T. 3. №. 4. P. 2991-2996.

14. Huang Y.N., Qian T.T., Dang F., Yin Y.G., Li M., Zhou D.M. Significant contribution of metastable particulate organic matter to natural formation of silver nanoparticles in soils. *Nat Commun*. 2019. Vol. 21. T. 10(1). P. 3775. doi: 10.1038/s41467-019-11643-6.

15. Brown P. A., Gill S. A., Allen S. J. Metal removal from wastewater using peat. *Water research*, 2000. Vol. 34(16). P. 3907-3916.

16. Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2000. Vol. 47(2). P. 195-200. doi: 10.1006/eesa.2000.1947

17. Demir-Cakan R., Baccile N., Antonietti M., Titirici M. M. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry of materials*. 2009. Vol. 21(3). P. 484-490.

18. McDowell W. H. Dissolved organic matter in soils—future directions and unanswered questions. *Geoderma*. 2003. Vol. 113(3-4). P. 179-186.

19. Thomsen M., Lassen P., Dobel S., Hansen P.E., Carlsen L., Mogensen B.B. Characterisation of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere*. 2002. Vol. 49(10). P. 1327-37. doi: 10.1016/s0045-6535(02)00335-1.

20. Akkanen J., Penttinen S., Haitzer M., Kukkonen J.V. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. *Chemosphere*. 2001. Vol. 45(4-5). P. 453-62. doi: 10.1016/s0045-6535(01)00038-8.

21. Ящук В. У., Корецький А. П., Ковбасенко Р. В., Дмитрієв О. П., Ковбасенко В. М. Гумінові речовини – безпечні регулятори екосистем. – К. : Національна академія аграрних наук України, 2016. – 89 с.
22. Jaroššová M., Klejdus B., Kováèik J., Babula P., Hedbavny J. Humic acid protects barley against salinity. *Acta Physiol Plant.* 2016. Vol. 38. P. 161.
23. Городній М.М., Шикула М.К. Агроєкологія. – К.: Вища школа, 1993. - 347 с.
24. Bertis S.A., Ashvud E.R. Bruns, D. Textbook of clinical chemistry and molecular diagnostics. 4th Ed. Filadelfiya: WB Saunders, 2006.
25. Islam K.M.S., Schuhmacher A., Gropp J.M. Humic acid substances in animal agriculture. *Pondicherry Journal of Nursing.* 2005. Vol. 4(3). P. 126–134.
26. Stepchenko L.M. The value of cathepsin B and its inhibitors in the regulation of metabolism in broiler chickens for the actions of humic substances. *Nature Anim. Biol.* 2010. Vol. 12(2). P. 180–188.
27. Jaeschke H., Gores G.J., Cederbaum A.I., Hinson J.A., Pessayre D., Lemasters J.J. Mechanisms of hepatotoxicity. *Toxicol. Sci.* 2002. Vol. 65(2). P. 166–176.
28. Серова Д.О., Таран О.В., Дьомшина О.О. Біологічна активність препаратів на основі гумінових речовин у печінці піщанок (*Meriones unguiculatus*). *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія.* 2016. Т. 24(2). С. 410–415.
29. Pena-Mendes E.M., Havel J., Patoska J. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* 2005. Vol.3. P. 13-24.
30. Єфімова І. В., Смирнова О. В., Бессарабов В. І., Семенова Р. Г. Зміна структури гумінових кислот як спосіб регулювання антиоксидантних властивостей. *Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин.* 2019. Вип. 2. Т. 1. С. 29-39.
31. Beer A.M., Lukanov J., Sagorchev P. A new view on quality controlled application of peat and medical treatment. *Peatlands Internat.* 2003. Vol.1. P.25–29.

32. Klöcking R., Helbig B., Schötz G., Schacke M., Wutzler P. Anti-HSV-1 activity of synthetic humic acid-like polymers derived from p-diphenolic starting compounds. *Antivir Chem Chemother.* 2002. Vol. 13(4). P. 241-9. doi: 10.1177/095632020201300405.
33. Корнієнко Я. М., Степанюк А.Р. Процес вилучення гуміновмісних речовин з торфу: Монографія. [Електронне видання]. 146 с.:
34. Awad A. Shehata Neutralization of the antimicrobial effect of glyphosate by humic acid in vitro. *Chemosphere.* 2014. Jun. Vol. 104. P. 258-61.
35. Ansorg R., Rochus W. Studies on the antimicrobial effect of natural and synthetic humic acids (author's transl). *Arzneimittel-Forschung-Drug Research.* 1978. Vol. 28. P. 2195–2198.
36. Kneist S. Antibakterielle und antimykotische Wirkung von Huminsubstanzen aus dem Alteicher Moor. *Akademie gemeinnütziger Wissenschaften zu Erfurt. Jahrbuch.* 2005. P. 65.
37. Zhu H., Jia Z., Misra H., Li Y.R. Oxidative stress and redox signaling mechanisms of alcoholic liver disease: Updated experimental and clinical evidence. *J. Dig. Dis.* 2012. 13(3), 133–142.
38. Сапон А.Ю., Тишко Ю.А. Степанюк А.Р. Моделювання процесу екстракції гумінів з бурого вугілля. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій.* 2013. Вип. 43. Т.1. С. 52-54.
39. Banach-Szott M., Debska B., Tobiasova E. Properties of humic acids depending on the land use in different parts of Slovakia. *Environ Sci Pollut.* 2021. Vol. 28. P. 58068–58080.
40. Yan S., Zhang N., Li J. et al. Characterization of humic acids from original coal and its oxidization production. *Sci Rep.* 2021. Vol. 11. P. 15381.
41. Zhou L., Yuan L., Zhao B., Li Y., Lin Z. Structural characteristics of humic acids derived from Chinese weathered coal under different oxidizing conditions. *PLoS ONE.* 2019. Vol. 14(5). P. e0217469.

42. Akimbekov N.S., Digel I., Tastambek K.T., Sherelkhan D.K., Jussupova D.B., Altynbay N.P. Low-Rank Coal as a Source of Humic Substances for Soil Amendment and Fertility Management. *Agriculture* 2021. Vol. 11. P. 1261.
43. Dai S., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*. 2018. Vol. 186. P. 155–164.
44. Hoffmann J., Hoffmann K. The Utilization of Peat, Lignite and Industrial Wastes in the Production of Mineral-Organic Fertilizers. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences* 2007. Vol. 2. P. 254–259.
45. Yazawa Y., Wong M., Gilkes R., Yamaguchi T. Effect of additions of brown coal and peat on soil solution composition and root growth in acid soil from wheatbelt of western Australia. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2000. Vol. 31. P. 743–758.
46. Pahalvi H.N., Rafiya L., Rashid S., Nisar B., Kamili A.N. Chemical Fertilizers and Their Impact on Soil Health BT—Microbiota and Biofertilizers. In *Ecofriendly Tools for Reclamation of Degraded Soil Environs*; Dar, G.H., Bhat, R.A., Mehmood, M.A., Hakeem, K.R., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland. 2021. P. 1–20.
47. Ece A., Saltali K., Eryigit N., Uysal F. The effects of leonardite applications on climbing bean (*Phaseolus vulgaris* L.) yield and the some soil properties. *J. Agron.* 2007. Vol. 6. P. 480–483.
48. Kwiatkowska J., Provenzano M., Senesi N. Long term effects of a brown coal-based amendment on the properties of soil humic acids. *Geoderma* 2008. Vol. 148. P. 200–205.
49. Tran C.K.T., Rose M.T., Cavagnaro T., Patti A. Lignite amendment has limited impacts on soil microbial communities and mineral nitrogen availability. *Applied Soil Ecology*. 2015. Vol. 95. P. 140–150.
50. Cubillos-Hinojosa J.G, Valero N., Peralta Castilla A.D.J. Effect of a low rank coal inoculated with coal sol-ubilizing bacteria for the rehabilitation of a saline-sodic

soil in field conditions. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*. 2017. Vol. 70. P. 8271–8283.

51. Tang Y., Wang X., Yang Y., Gao B., Wan Y., Li Y.C., Cheng D. Activated-Lignite-Based Super Large Granular Slow-Release Fertilizers Improve Apple Tree Growth: Synthesis, Characterizations, and Laboratory and Field Evaluations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017. Vol. 65. P. 5879–5889.

52. Saha B.K., Rose M.T., Wong V., Cavagnaro T., Patti A.F. Hybrid brown coal-urea fertiliser reduces nitrogen loss compared to urea alone. *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 601–602. P. 1496–1504.

53. Saha B.K., Rose M.T., Wong V.N.L., Cavagnaro T.R., Patti A.F. Nitrogen Dynamics in Soil Fertilized with Slow Release Brown Coal-Urea Fertilizers. *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. P. 14577.

54. Imbufe A.U., Patti A.F., Surapaneni A., Jackson R., Webb A. Effects of brown coal derived materials on pH and electrical conductivity of an acidic vineyard soil. In *Proceedings of the 3rd Australian New Zealand Soils Conference, Sydney, Australia*, 5–9 December 2004.

55. Yazawa Y., Wong M., Gilkes R., Yamaguchi T. Effect of additions of brown coal and peat on soil solution composition and root growth in acid soil from wheatbelt of western Australia. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2000. Vol. 31. P. 743–758.

56. Cubillos-Hinojosa J.G., Valero N., Melgarejo L.M. Assessment of a low rank coal inoculated with coal solubilizing bacteria as an organic amendment for a saline-sodic soil. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2015, Vol. 2. P. 21.

57. Liu F., Xing S., Du Z. Nitric Acid Oxidation for Improvement of a Chinese Lignite as Soil Conditioner. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2011. Vol. 42. P. 1782–1790.

58. Dębska B., Maciejewska A., Kwiatkowska J. The effect of fertilization with brown coal on Haplic Luvisol humic acids. *Plant Soil Environ*. 2011. Vol. 48. P. 33–39.

59. Yang F., Tang C., Antonietti M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. *Chemical Society Reviews*. 2021. Vol. 50. P. 6221–6239.
60. Wang X., Muhmood A., Dong R., Wu S. Synthesis of humic-like acid from biomass pretreatment liquor: Quantitative appraisal of electron transferring capacity and metal-binding potential. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 255. P. 120243.
61. Yang F., Zhang S., Fu Q., Antonietti M. Conjugation of artificial humic acids with inorganic soil matter to restore land for improved conservation of water and nutrients. *Land Degradation and Development*. 2019. Vol. 31. P. 884–893.
62. Dai S., Bechtel A., Eble C.F., Flores R.M., French D., Graham I.T., Hood M.M., Hower J.C., Korasidis V.A., Moore T.A. Recognition of peat depositional environments in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*. 2020. Vol. 219. P. 103383.
63. Das T., Bora M., Tamuly J., Benoy S.M., Baruah B.P., Saikia P., Saikia B.K. Coal-derived humic acid for application in acid mine drainage (AMD) water treatment and electrochemical devices. *International Journal of Coal Science and Technology*. 2021. Vol. 8. P. 1479–1490.
64. Zhang S., Du Q., Cheng K., Antonietti M., Yang F. Efficient phosphorus recycling and heavy metal removal from wastewater sludge by a novel hydrothermal humification-technique. *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 394. P. 124832.
65. Fatima N., Jamal A., Huang Z., Liaquat R., Ahmad B., Haider R., Ali M.I., Shoukat T., Alothman Z.A., Ouladsmane M. et al. Extraction and Chemical Characterization of Humic Acid from Nitric Acid Treated Lignite and Bituminous Coal Samples. *Sustainability* 2021. Vol. 13. P. 8969.
66. Skłodowski P., Maciejewska A., Kwiatkowska J. The effect of organic matter from brown coal on bioavailability of heavy metals in contaminated soils. In *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. - Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2006. P. 299–307.
67. Perdue E.M. Modeling Concepts in Metal-Humic Complexation. *Soil Health Substances and Chemical Contaminants. Soil Health Service*. 2015. P. 305–316.

68. Dauletbay A., Serikbayev B.A., Kamysbayev D.K., Kudreeva L.K. Interaction of metal ions with humic acids of brown coals of Kazakhstan. *Journal of Experimental Nanoscience*. 202. Vol. 15. P. 406–416.
69. Fuentes M., Olaetxea M., Baigorri R., Zamarreño A.M., Etienne P., Láiné P., Ourry A., Yvin J.-C., Garcia-Mina J.M. Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013. Vol. 129. P. 14–17.
70. Zhou S., Chen S., Yuan Y., Lu Q. Influence of Humic Acid Complexation with Metal Ions on Extracellular Electron Transfer Activity. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 17067.
71. Klučáková M., Pavlíková M. Lignitic Humic Acids as Environmentally-Friendly Adsorbent for Heavy Metals. *Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 7169019.
72. Pekař M., Klučáková M. Comparison of Copper Sorption on Lignite and on Soils of Different Types and Their Humic Acids. *Environmental Engineering Science*. 2008. Vol. 25. P. 1123–1128.
73. Pusz A. Influence of brown coal on limit of phytotoxicity of soils contaminated with heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 149. P. 590–597.
74. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A. Extraction of Phenols From Aqueous Solutions by Magnetic Sorbents Modified with Humic Acids. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2019. Vol. 74. P. 257–264.
75. Tong K., Zhang Y., Fu D., Meng X., An Q., Chu P.K. Removal of organic pollutants from super heavy oil wastewater by lignite activated coke. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 447. P. 120–130.
76. Vitkova M., Dercová K., Molnárová J., Tothova L., Polek B., Godočíková J. The Effect of Lignite and *Comamonas testosteroni* on Pentachlorophenol Biodegradation and Soil Ecotoxicity. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2010. Vol. 218. P. 145–155.

77. Qin K., Leskovar D.I. Lignite-derived humic substances modulate pepper and soil-biota growth under water deficit stress. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2018. Vol. 181. P. 655–663.
78. Sugier D., Kołodziej B., Bielińska E. The effect of leonardite application on *Arnica montana* L. yielding and chosen chemical properties and enzymatic activity of the soil. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013. Vol. 129. P. 76–81.
79. Hofrichter M., Fakoussa R.M. Biodegradation and Modification of Coal. In Biopolymers Online; Steinbüchel, A., Ed. -Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005.
80. Fakoussa R.M., Hofrichter M. Biotechnology and microbiology of coal degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1999. Vol. 52. P. 25–40.
81. Wagner N.J. Geology of Coal; Alderton, D., Elias, S.A., Eds. – Oxford. Academic Press. 2021. - P. 745–761.
82. Ezeokoli O., Bezuidenhout C.C., Maboeta M.S., Khasa D.P., Adeleke R.A. Structural and functional differentiation of bacterial communities in post-coal mining reclamation soils of South Africa: Bioindicators of soil ecosystem restoration. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. P. 1759.
83. Li Y., Liu B., Yuan L., Xue S., Liu X., Wu Z., Chen J. Subsurface Microbial Invasion Affects the Microbial Community of Coal Seams. *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35. P. 8023–8032.
84. Barnhart E.P., Weeks E.P., Jones E.J., Ritter D.J., McIntosh J.C., Clark A.C., Ruppert L.F., Cunningham A.B., Vinson D., Orem W., et al. Hydrogeochemistry and coal-associated bacterial populations from a methanogenic coal bed. *International Journal of Coal Geology*. 2016. Vol. 162. P. 14–26.
85. Sekhohola L., Igbini E.E., Cowan A.K. Biological degradation and solubilisation of coal. *Biodegradation*. 2013. Vol. 24. P. 305–318.
86. Valero N., Gómez L., Pantoja M., Ramírez R. Production of humic substances through coal-solubilizing bacteria. *Brazilian Journal of Microbiology*. 2014. Vol. 45. P. 911–918.

87. Romanowska I., Strzelecki B., Bielecki S. Biosolubilization of Polish brown coal by *Gordonia alkanivorans* S7 and *Bacillus mycoides* NS. *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 131. P. 430–436.

88. Rose M.T., Patti A.F., Little K.R., Brown A.L., Jackson W.R., Cavagnaro T.R. A Meta-Analysis and Review of Plant-Growth Response to Humic Substances. In Practical Implications for Agriculture; Sparks, D.L., Ed. Academic Press. – Oxford. 2014. Vol. 124. P. 37–89.

89. Bekele A., Roy J.L., Young M.A. Use of biochar and oxidized lignite for reconstructing functioning agronomic topsoil: Effects on soil properties in a greenhouse study. *Canadian Journal of Soil Science*. 2015. Vol. 95. P. 269–285.

90. Senesi N. The fractal approach to the study of humic substances. In Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. Elsevier. - Amsterdam, The Netherlands. 1994. P. 3–41.

91. Amoah-Antwi C., Kwiatkowska-Malina J., Fenton O., Szara E., Thornton S.F., Malina G. Holistic Assessment of Biochar and Brown Coal Waste as Organic Amendments in Sustainable Environmental and Agricultural Applications. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2021. Vol. 232. P. 1–25.

92. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. Physiological effects of humic substances on higher plants. *Soil Biology and Biochemistry*. 2002. Vol. 34. P. 1527–1536.

93. Yoon H.Y., Jeong H.J., Cha J.-Y., Choi M., Jang K.-S., Kim W.-Y., Kim M.G., Jeon J.-R. Structural variation of humic-like substances and its impact on plant stimulation: Implication for structure-function relationship of soil organic matters. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 725. P. 138409.

94. Muscolo A., Sidari M., Nardi S. Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013. Vol. 129. P. 57–63.

95. Pinton R., Cesco S., Varanini Z. Role of Humic Substances in the Rhizosphere. In Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic

Matter in Environmental Systems; John Wiley and Sons. – Hoboken. NJ. 2009. P. 341–366.

96. Imbufe A.U., Patti A.F., Burrow D., Surapaneni A., Jackson W.R., Milner A.D. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia. *Geoderma*. 2005. Vol. 125. P. 321–330.

97. Olaetxea M., de Hita D., Garcia C.A., Fuentes M., Baigorri R., Mora V., Garnica M., Urrutia O., Erro J., Zamarreño A.M. et al. Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root- and shoot- growth. *Applied Soil Ecology*. 2018. Vol. 123. P. 521–537.

98. Billingham K. Humic products: Potential or presumption for agriculture? *In Proceedings of the 27th Annual Conference of the Grassland Society of NSW Inc. Orange. Australia*. 24–26 July 2012. P. 24–26.

99. Gunka V., Pyshyev S. Lignite oxidative desulphurization. Notice 1: process condition selection. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2014. Vol. 1 (1). P. 62–69.

100. Gunka V., Pyshyev S. Lignite oxidative desulphurization. Notice 2: effects of process parameters. *International Journal of Coal Science and Technology*. 2015. Vol. 2. P. 196–201.

101. Pysh'yev S., Gunka V., Bratychak M., Grytsenko Yu. Kinetic regularities of high-sulphuric brown coal oxidative desulphurization. *Chemistry and Chemical Technology*. 2011. Vol. 5. (1). P. 107–113.

102. Gunka V., Shved M., Prysiazhnyi Y., Pyshyev S., Miroshnichenko D. Lignite oxidative desulphurization: notice 3 – process technological aspects and application of products. *International Journal of Coal Science & Technology* 2019. Vol. 6. P. 63–73.

103. Gunka V., Pyshyev S. Technology of oxidative desulphurization of lignite. *Petroleum & Coal*. 2015. Vol. 57 (6). P. 696–704.

- 104 Bielowicz B., Kasiński J.R. The possibility of underground gasification of lignite from Polish deposits. *International Journal of Coal Geology*. 2014. Vol. 131. P. 304–318.
105. Li X., Kim N., Youn S., An T.K., Kim J., Lim S., Kim S.H. Sol-Gel-Processed Organic-Inorganic Hybrid for Flexible Conductive Substrates Based on Gravure-Printed Silver Nanowires and Graphene. *Polymers (Basel)*. 2019. Vol. 17(11(1)). P. 158. doi: 10.3390/polym11010158.
106. Kickelbick G. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. – Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. Weinheim. 2007. P. 516.
107. Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites. Nalwa H.S. (eds). - American Scientific Publishers. 2003. 810 p.
108. Khomenko E.S., Zaichuk A.V., Karasik E.V., Kunitsa A.A. Quartz ceramics modified by nanodispersed silica additive. *Functional Materials*. 2018. T. 25. № 3. P. 613-618.
109. Zhyhailo M., Demchyna O., Rymsha Kh., Yevchuk I. The development of proton conductive hybrid organic-inorganic membranes. *Proceedings of IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9)*. 14-18. 05. 2018. Lviv. P. 382-385.
107. Ghorayeb A.M., Liang W.Y., Yoffe A.D. Band Structure Changes upon Lithium Intercalation of 1T- and 4Hb-TaS₂. In: Dresselhaus M.S. (eds) *Intercalation in Layered Materials*. NATO ASI Series. 1986. Vol 148. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5556-5_6
108. Mauritz K.A. Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides. *Materials Science and Engineering*. 1998. C 6(2-3). P. 121-133.
109. Laberty-Robert C., Valler K., Pereira F. et al. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells. *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. P. 961-1005.

110. Aparicio M., Duran A. Hybrid organic/inorganic sol-gel materials for proton conducting membranes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004. Vol. 31(1-3). P. 103-107.

111. Wu C.G. Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts. C.G. Wu, T. Bein. *Chemistry of Materials*. 1994. Vol. 6, № 8. P. 1109-1112.

112. Najafi Moghadam P., Nazarzadeh Zareh E. Synthesis of conductive nanocomposites based on polyaniline/poly(styrene-alt-maleic anhydride)/polystyrene. *e-Polymers*. 2010. Vol. 10(1). P. 054. <https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.588>

113. Peruzzo P.J., Anbinder P.S., Pardini O.R., Vega J., Costa C.A., Galembeck F., Amalvy J.I. Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems. *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 72(3). P. 429-437.

114. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly(N,N'-dimethylacrylamide)/silica gel polymer hybrids by in situ polymerization method. *Polymer Journal*. 1998. Vol. 30(1). P. 60-65.

115. Goward G.R. Poly(pyrrole) and poly(thiophene)/vanadium oxide interleaved nanocomposites: positive electrodes for lithium batteries. G.R. Goward, F. Leroux, L.F. Nazar. *Electrochimica Acta*. 1998. Vol. 43, № 10-11. P. 1307-1313.

116. Rolison. D.R. Electrical conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry. D.R. Rolison, B. Dunn. *Journal of Materials Chemistry*. 2001. V. 11, № 4. P. 963-980.

117. Wu C.M., Wu Y.H., Xu T.W., Fu Y.X. Novel anion-exchange organanicinorganic hybrid membranes prepared through sol-gel reaction and UV.thermal curing. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. Vol. 107(3). P. 1865-1871.

118. Mammeri F., Bourhis E., Rozes L. and Sanchez C. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. Vol. 15. P. 3787-3811.

119. Kaddami H., Becker-Willinger C., Schmid H. Monitoring morphology and properties of hybrid organic-inorganic materials from in situ polymerization of

tetraethoxysilane in polyimide polymer: 1. Effect of the coupling agent on the microstructure and interfacial interaction. *e-Polymers* 2006. 010.

120. Wei Y., Jin D., Yang C., Kels M.C., Qiu K-Yu. Organic-inorganic hybrid materials: relations of thermal and mechanical properties with structures. *Materials Science and Engineering*. 1998. Vol. C6. P. 91-98.

121. Meskin P.E. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , NiFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders. P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, B.R. Churagulov, Yu.D. Tretyakov. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2006. Vol. 13. № 1. P. 47-53.

122. Bharti D.B., Bharati A.V. Synthesis of ZnO nanoparticles using a hydrothermal method and a study its optical activity. *The Journal of Biological and Chemical Luminescence*. 2016. Vol. 32. P. 317–320.

123. Mikhailov, O.V. Gelatin Matrix as Functional Biomaterial for Immobilization of Nanoparticles of Metal-Containing Compounds. *J. Funct. Biomater.* 2023. Vol. 14. P. 92. <https://doi.org/10.3390/jfb14020092>

124. Sharma S., Singh B.P. Mechanical Properties of Graphene–Carbon Nanotube Reinforced Hybrid Polymer Nanocomposites. *All-carbon Composites and Hybrids*. 2021. Vol. 12. P. 278-316.

125. Gong G., Xie B.-H., Yang M.-B., Yang W., Zhang W.-Q., Zhao M. Mechanical properties and fracture behavior of injection and compression molded polypropylene/coal gangue powder composites with and without a polymeric coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007. Vol. 38(7). P. 1683–1693.

126. Atikler U., Basalp D., Tihminlioğlu F. Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene, filled with calcium carbonate and fly ash. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 102(5). P. 4460–4467.

127. Ahmad I., Mahanwar P. A. Mechanical properties of fly ash filled high density polyethylene. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering Eng.* 2010. Vol. 9(3). P. 183–198.

128. Pardo S. G., Bernal C., Ares A., Abad M. J., Cano J. Rheological, thermal, and mechanical characterization of fly ash-thermoplastic composites with different coupling agents. *Polymer Composites*. 2010. Vol. 31(10). P. 1722–1730.

129. Nilsen-Nygaard J., Noriega Fernández E., Radusin T., Rotabakk B.T., Sarfaz J., Sharmin N., Sivertsvik M., Sone I., Petersen M.K. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2021. Vol. 20 (2). P. 1333–1380.

130. Kaur G., Uisan K., Lun Ong K., Ki Lin C. Recent Trends in Green and Sustainable Chemistry & Waste Valorisation: Rethinking Plastics in a KICcular economy. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2018. Vol. 9. P. 30–39.

131. Cecchini C. Bioplastics made from upcycled food waste. Prospects for their use in the field of design. *The Design Journal*. 2017. Vol. 20. P. 1596-1610.

132. Bessada S., Alves R., Oliveira M. Coffee Silverskin: A Review on Potential Cosmetic Applications. *Cosmetics*. 2018. Vol. 5. P. 5.

133. Cabrera F.C. Eco-friendly polymer composites: A review of suitable methods for waste management. *Polymer Composites*. 2021. Vol. 42. P. 2653–2677.

134. Pinto L., Bonifacio M., Addolorata De G. E., Santovito E., Cometa S., Bevilacqua A., Baruzzi F. Biopolymer hybrid materials: Development, characterization, and food packaging applications. *Food packaging and shelf life*. 2021. Vol. 28. P. 100676.

135. Pires J., Paula C. D. D., Souza V. G. L., Fernando A. L., Coelho I. Understanding the barrier and mechanical behaviour of different nanofillers in chitosan films for food packaging. *Polymers*. 2021. Vol. 13(5). P. 721.

136. Pires J. R. A., Souza V. G. L., Fernando A. L. Chitosan/montmorillonite bionanocomposites incorporated with rosemary and ginger essential oil as packaging for fresh poultry meat. *Food Packaging and Shelf Life*. 2018. Vol. 17, P. 142–149.

137. Sharma S., Singh B.P. Mechanical Properties of Graphene–Carbon Nanotube Reinforced Hybrid Polymer Nanocomposites. *All-carbon Composites and Hybrids*. 2021. Vol. 12. P. 278-316.
138. Nilsen-Nygaard J., Noriega Fernández E., Radusin T., Rotabakk B.T., Sarfaz J., Sharmin N., Sivertsvik M., Sone I., Petersen M.K. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2021. Vol. 20 (2). P. 1333–1380.
139. Döhler N., Wellenreuther C., Wolf A. Market dynamics of biodegradable bio-based plastics: Projections and linkages to European policies. *HWWI Research Paper*. 2020. Vol. 193.
140. Nam S., Scanlon M.G., Han J.H., Izydorczyk M.S. Extrusion of pea starch containing lysozyme and determination of antimicrobial activity. *J Food Sci*. 2007. Vol. 72(9). P. E477-84.
141. Gonzalez A., Igarzabal C. I. A. Soy protein – Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. *Food Hydrocolloids*. 2013. Vol.33. I. 2. P. 289-296.
142. Nguyen N.P.U., Dang N.T., Doan L., Nguyen T.T.H. Synthesis of Silver Nanoparticles: From Conventional to ‘Modern’ Methods—A Review. *Processes*. 2023. Vol. 11. P. 2617. <https://doi.org/10.3390/pr11092617>
143. Song D.H., Hoa V.B., Kim H.W., Khang S.M., Cho S.-H., Ham J.-S., Seol K.-H. Edible Films on Meat and Meat Products. *Coatings*. 2021. Vol. 11. P. 1344. <https://doi.org/10.3390/coatings11111344>
144. Patrignani F., Siroli L., Gardini F., Lanciotti R. Contribution of Two Different Packaging Material to Microbial Contamination of Peaches: Implications in Their Microbiological Quality. *Front. Microbiol*. 2016. Vol. 7. P. 938. doi: 10.3389/fmicb.2016.00938
145. Wrońska N., Katir N., Nowak-Lange M., El Kadib A., Lisowska K. Biodegradable Chitosan-Based Films as an Alternative to Plastic Packaging. *Foods*. 2023. Vol. 12. P. 3519. <https://doi.org/10.3390/foods12183519>

146. Singh P., Nanda A. Synthesis of Highly Dispersed Zinc Oxide Nanoparticles Through Ultrasonication Assisted by Hydrothermal Treatment: A Novel Approach. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2015. Vol. 45. P. 1121 - 1131.
147. Tavares L., Sousa L.R., Magalhães da Silva S., Lima P.S., Oliveira J.M. Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Biodegradable Polymers for Application in Food Packaging Industry. *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 1634. <https://doi.org/10.3390/polym15071634>
148. Baidurah S. Methods of Analyses for Biodegradable Polymers: A Review. *Polymers*. 2022. Vo. 14. P. 4928. <https://doi.org/10.3390/polym14224928>
149. Ghatge S., Yang Y., Ahn J.H., Hur H.G. Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Appl Biol Chem*. 2020. Vol. 63. P. 27. <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00511-3>
150. Zhang Y. L., Guo S., Lu R. Gasfenzi cailiao kexue yu gong-cheng. *International Polymer Science and Technology*. 2008. Vol. 5. P. 14-18.
151. Yang J. H., Yu J. G., Ma X. F. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. *Chinese Chemical Letters*. 2006. Vol.17. No 1. P. 133-136.
152. Yates M. R., Barlow C. Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers – A critical review. *Resources conservation and recycling*. 2013. Vol. 78. P. 54-66.
153. Kumar A. P., Pandey J. K., Singh R. P. Photo-bio-degradability of agro waste and ethylenepropylene copolymers composites under abiotic and biotic environments. *Journal of Polymers and the Environment*. 2006. Vol.14. No 2. P. 203-212.
154. Musioł M., Jurczyk S., Kwiecień M. et. al. The impact of shape memory test on degradation profile of a bioresorbable polymer. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018. Vol. 81. P. 39-45.
155. Yusoff N.H., Pal K., Narayanan T., de Souza F.G. Recent trends on bioplastics synthesis and characterizations: Polylactic acid (PLA) incorporated with tapioca starch for packaging applications. *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1232. P. 129954.

156. Wu Y., Gao X., Wu J., Zhou T., Nguyen T.T., Wang Y. Biodegradable Polylactic Acid and Its Composites: Characteristics, Processing, and Sustainable Applications in Sports. *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 3096. <https://doi.org/10.3390/polym15143096>
157. Lu Y., Zhang C., Zhao H., et al. Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process. *Bioresource Technology*. 2009. Vol.100.
158. Naser A.Z., Deiab I., Darras B.M. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review. *RSC Adv*. 2021. Vol. 11. P. 17151–17196.
159. Bartolucci L., Cordiner S., De Maina E., Kumar G., Mele P., Mulone V., Igliński B., Piechota G. Sustainable Valorization of Bioplastic Waste: A Review on Effective Recycling Routes for the Most Widely Used Biopolymers. *Int. J. Mol. Sci*. 2023. Vol. 24. P. 7696.
160. Sarkingobir Y., Lawal A.A. Bioplastics: Their advantages and concerns. *Mater. Metallurg. Eng*. 2021. Vol. 11. P. 13–18.
161. Huang T., Qian Y., Wei J., Zhou C. Polymeric Antimicrobial Food Packaging and Its Applications. *Polymers (Basel)*. 2019. Vol. 25(11(3)). P. 560. doi: 10.3390/polym11030560
162. Reddy K. M., Feris K., Bell J., Wingett D. G., Hanley C., Punnoose A. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. P. 213902.
163. Antimicrobial polymers and methods of manufacture thereof: pat. 20110150977A1 US. № EP2005/006146; declared 23.12.2009; published 29.01.2013.
164. Технологія виробництва та переробки полімерів медико-біологічного призначення. навч. Посібник. В. А. Авраменко [та ін.]. ред. М. П. Єфремова.– Харків. Технологічний Центр, 2018. – 335 с.
165. Lerner I. Bio-plastics Growth Set to Shoot up. *ICIS Chemical Business*. 2012. Vol. 281. No 10. P. 32-33.

166. Nanosilver coated bacterial cellulose: pat. 13758582 CN. № 20130211308; declared 04.02.2013; published 15.08.2013.

167. Process for the production of biodegradable films having improved mechanical properties: pat. 13391586 CN. № EP2005/006146; declared 08.06.2005; published 22.12.2005.

168. Process for the production of biodegradable films having improved mechanical properties: pat. 13391586 CN. № EP2005/006146; declared 08.06.2005; published 22.12.2005.

169. Preparation method of biodegradable PVA blown film with antibacterial property: pat. 201210257467.5 CN. № 103144280; declared 24.07.2012; published 12.06.2013.

170. Nozhevnikova A. N., Simankova M. V., Parshina S. N. et al. Temperature characteristics of methanogenic archaea and acetogenic bacteria isolated from cold environments. *Water Science and Technology*. 2001. Vol.44.

171. Plastic capable of being completely biodegraded: pat. 201410581071.5 CN. № 104356617; declared 27.10.2014; published 18.02.2015

172. Polymers containing bioactive glass with antimicrobial effect: pat. 10477098 CN. № 2492171; declared 15.07.2004; published 10.07.2007.

173. Prasertsan P., Thong S. O., Birkeland N. K. Optimization and microbial community analysis for production of biohydrogen from palm oil mill effluent by thermophilic fermentative process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34.

174. Muthuraj R., Misra M., Mohanty A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. Vol.135. P. 24.

175. Petica A., Gavrilu S., Lungu M. Colloidal silver solutions with antimicrobial properties. *Materials Science and Engineering: B*. 2008. Vol.152. P.22.

176. Polymers containing bioactive glass with antimicrobial effect: pat. 10477098 CN. № 2492171; declared 15.07.2004; published 10.07.2007.

177. Process for the production of biodegradable films having improved mechanical properties: pat. 13391586 CN. № EP2005/006146; declared 08.06.2005; published 22.12.2005.

178. Rajkiewicz M., Mikolaska A. Biodegradowalne materialy polimerowe. *Przemysł Chemiczny*. 2009. Vol.88. No 1. P. 61-66.

179. Reddy M. M., Vivekanandhan S., Misra M. et al. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in polymer science*. 2013. Vol.38. I. 10-11. P. 1653-1689.

180. Marcos B., Aymerich T., Monfort J. M., Garriga M.. Use of antimicrobial biodegradable packaging to control. *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham. *International Journal of Food Microbiology*. 2007. Vol. 120 (1–2). P. 152–158.

181. Debiagi F., Kobayashi R.K.T., Nakazato G., Panagio L.A., Mali S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oil. *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 52. P. 664–670.

182. Falguera V., Quintero J.P., Jimenez A., Munoz J.A., Ibarz A. Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*. 2011. Vol. 22 (6). P. 292–303.

183. Brandelero R.P.H., Brandelero E.M., de Almeida F.M. Biodegradable films of starch/PVOH/alginate in packaging systems for minimally processed lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Ciencia e Agrotecnologia*. 2016. Vol. 40 (5). P. 510–521.

184. Gómez-Aldapa C.A., Velazquez G., Gutierrez M.C., Rangel V.E., Castro-Rosas J., Loredó R.Y.A. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 239. P. 122027.

185. Nurbabayeva Zh.N. Study of biodegradable properties of new film materials based on polyvinyl alcohol. *Scientific community of students of the XXI century. NATURAL SCIENCES: Sat. Art. by mat. XXXVII int. stud. scientific-practical conf.* No. 1 (36).

186. Chobit M.R., Bilozir R.M., Tokarev V.S. Obtaining complex polyacrylamide hydrogels as a basis for cosmetics. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University*. 2017. P. 310–318.

187. Voronko N.G., Derkach S.R., Belyaevsky A.T. Structural properties of food multicomponent gels according to the method of scanning electron microscopy. *Bulletin of the Moscow State Technical University*. 2004. №1.

188. Mulder G., Tallis A.J., Marshall V.T., Mozingo D., Phillips L., Pierce G.F., Chandler L.A., Sosnowski B.K. Treatment of nonhealing diabetic foot ulcers with a platelet-derived growth factor gene-activated matrix (GAM501): results of a phase 1/2 trial. *Wound Repair Regen*. 2009. Vol. 17 (6). P. 772.

189. Blume P., Driver V.R., Tallis A.J., et al. Formulated collagen gel accelerates healing rate immediately after application in patients with diabetic neuropathic foot ulcers. *Wound Repair Regen*. 2011. Vol. 19 (3). P. 302–308.

190. Rabbany S.Y., Pastore J., Yamamoto M., Miller T., Rafii S., Aras R., Penn M. Continuous delivery of stromal cell-derived factor-1 from alginate scaffolds accelerates wound healing. *Cell Transplant*. 2010. Vol. 19 (4). P. 399–408.

191. Stilhano R.S., Madrigal J.L., Wong K., Williams P.A., Martin P.K.M., Yamaguchi F.C.M., Samoto V.Y., Han S.W., Silva E. Injectable alginate hydro-gel for enhanced spatiotemporal control of lentivector delivery in murine skeletal muscle. *Journal of Controlled Release*. 2016. Vol. 237. P. 42–49.

192. Wegman F., Bijenhof A., Schuijff L., et al. Osteogenic differentiation as a result of BMP-2 plasmid DNA based gene therapy in vitro and in vivo. *European Cell Materials*. 2011. Vol. 21. 230–242.

193. Kong H.J., Kim E.S., Huang Y.C., Mooney D.J. Design of biodegradable hydro-gel for the local and sustained delivery of angiogenic plasmid DNA. *Pharmaceutical Research*. 2008. Vol. 25 (5). P. 1230–1238.

194. Chang-Sheng Wang, Nick Virgilio, Paula M. Wood-Adams & Marie-Claude Heuzey. A gelation mechanism for gelatin/polysaccharide aqueous mixtures. *Food Hydrocolloids*. 2018. Vol. 79. P.462–472.

195. Bishai M., De S., Adhikari B., Banerjee R. A comprehensive study on enhanced characteristics of modified polylactic acid based versatile biopolymer. *European Polymer Journal*. 2014, 54, 52–61.

196. Xu X., Zhen W., Bian S. Structure, performance and crystallization behavior of poly (lactic acid)/humic acid amide composites. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. 2018, Vol. 57. 1858–1872.

197. Xu X., Zhen W. Preparation, performance and non-isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/amidated humic acid composites. *Polymer Bulletin*. 2018. Vol. 75. P. 3753–3780.

198. Liu P., Zhen W. Structure-property relationship, rheological behavior, and thermal degradability. Performance, rheological behavior and enzymatic degradation of poly (lactic acid of poly(lactic acid)/fulvic acid amide composites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018. Vol. 29. P. 2192–2203.

199. Liu P., Zhen W., Bian S., Wang X. Preparation and performance of poly(lactic acid)/fulvic acid benzhydrazide composites. *Advances in Polymer Technology*. 2018. Vol. 37. P. 2788–2798.

200. Zhang H., Zhen W. Modified fulvic acid composites. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 139. P. 181–190.

201. Duan K., Zhen W. The synthesis of poly (lactic acid)-fulvic acid graft polymer and its effect on the crystallization and performance of poly (lactic acid). *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2019. Vol. 58. P. 1875–1888.

202. ДСТУ 908:2006. Кислота лимонна моногідрат харчова. Технічні умови. – К. Держспоживстандарт України, 2007. – 24 с.

203. Zarrinbakhsh N., Wang T., Rodriguez-Urbe A., Misra M., Mohanty A.K., Characterization of wastes and coproducts from the coffee industry for composite material production. *Bio Resources*. 2016. Vol. 11 P. 7637–7653.

204. ДСТУ 4096–2002 Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань. – Київ. ДП «Держспоживстандарт України». 2009. – 12 с.

205. ДСТУ ISO 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT) Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння.–Київ. ДП «Держспоживстандарт України». 2008. –40 с.

206. ISO 5073:2021 Brown coals and lignites — Determination of humic acids. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/79744.html> (Last accessed: 08.04.2024).

207. Підгорна Л.П., Черкашина Г.М., Лебедєв В.В. Теорія та методи дослідження і випробування пластмас, клеїв та герметиків. –Харків. НТУ «ХПІ». 2015. –276 с.

208. ISO 2431:2019 Paints and varnishes – Determination of flow time by use of flow cups. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/73851.html> (Last accessed: 08.04.2024).

209. Mohrig J. R., Hammond C. N., Schatz P. F. Techniques in Organic Chemistry, 3rd ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2010.

210. ISO 62:2008. Plastics — Determination of water absorption. URL:<https://www.iso.org/standard/41672.html> (Last accessed: 08.04.2024).

211. ISO 527-2:2012. Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. URL: <https://www.iso.org/standard/56046.html> (Last accessed: 08.04.2024).

212. Danchenko Y., Andronov V., Kariev A., Lebedev V., Rybka E., Meleshchenko R., Yavorska D. Research into surface properties of disperse fillers based on plant raw materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017.Vol.5 12 (89). P. 20–26.

213. ISO 846:1997. Plastics — Evaluation of the action of microorganisms. URL:<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:846:ed-2:v1:en> (Last accessed: 08.04.2024).

214. Єріна А.М. Статистичне моделювання та прогнозування. КНЕУ, 2001. – 170 с.

215. Draper M., Smith G. Applied regression analysis. John Wiley & Sons, 1998. – 736 p.

216. Статюха, Г. О., Складанний Д.М., Бондаренко О.С. Вступ до планування оптимального експерименту. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 124 с.
217. Belov O., Shustov O., Adamchuk A., Hladun O. Complex processing of brown coal in Ukraine: history, experience, practice, prospects. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 277. P. 251–268.
218. Babets Ye.K., Bielov O.P., Shustov O.O., Barna T.V., Adamchuk A.A. The development of technological solutions on mining and processing brown coal to improve its quality. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho hirnychoho Universytetu*. 2019. Vol. 6, P. 36–44.
219. Shustov O.O., Bielov O.P., Perkova T.I., Adamchuk A.A. Substantiation of the ways to use lignite concerning the integrated development of lignite deposits of Ukraine. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho hirnychoho Universytetu*. 2018. Vol. 3. P.5–13.
220. Мінеральні ресурси України: URL: <https://minerals-ua.info/> (дата звернення: 25.03.2024).
221. Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S. Method for calculating the gross calorific value of coal on a moist ash-free basis. *Solid Fuel Chemistry*. 2018. Vol. 52(5). P. 279–288.
222. Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S. Moisture-holding capacity of coals. *Solid Fuel Chemistry*. 2017. Vol. 51(6). P. 337–348.
223. Cheng Y., Jiang H., Zhang X., Cui J., Song C., Li X. Effects of coal rank on physicochemical properties of coal rank and on methane adsorption. *International journal of coal science and Technology*. 2017. Vol.4, P. 129–146.
224. Miroshnichenko D.V., Pyshyev S.V., Lebedev V.V., Bilets D.Y. Deposits and Quality Indicators of Brown Coal in Ukraine. *Nauk. Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2022. Vol. 3. P. 5-10.
225. Лебедєв В.В., Тихомирова Т.С., Савченко Д.О., Лозовицький А.О., Литвиненко Є.І. Вивчення особливостей гелеутворення та реологічних процесів гідрогелей на основі желатину для косметології та медицини. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2020. №4. С. 3-10.

226. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Лендич Є.С., Борисенко Л.М., Савченко Д.О., Мазченко М.В., Тихомирова Т.С., Литвиненко Є.І., Ворожбіян Р.М. Вивчення особливостей отримання гелів на основі агар-агару для косметології та медицини з антибактеріальними властивостями. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2021. №4. С. 67-74.

227. Liu J., Zhang L., Liu C., Zheng X., Tang K., Tuning structure and properties of gelatin edible films through pullulan dialdehyde crosslinking. *LWT - Food Science and Technology*. 2021. Vol. 138. P. 110607.

228. Campiglio C. E., Contessi Negrini N., Farè S., Draghi L., Cross-linking strategies for electrospun gelatin scaffolds. *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 2476

229. Norziah M., Al-Hassan A., Khairulnizam A., Mordi M., Norita M., Characterization of fish gelatin from surimi processing wastes: Thermal analysis and effect of transglutaminase on gel properties. *Food Hydrocolloids*. 2009. Vol.23. P. 1610– 1616.

230. Klucakova M., Smilek J., Sedlacek P., How humic acids affect the rheological and transport properties of hydrogels. *Molecules* 2019. Vol. 24. P. 1545.

231. Piccolo A., The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*. 2001. Vol.166. P. 810– 832.

232. Angelico R., Ceglie A., He J.-Z., Liu Y.-R., Palumbo G., Colombo C., Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with ferrihydrite. *Chemosphere*. 2014. Vol. 99. P. 239– 247.

233. De Melo B. A. G., Motta F. L., Santana M. H. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 62. P. 967– 974.

234. Canellas L. P., Olivares F. L., Aguiar N. O., Jones D. L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Scientia Horticulturae*. 2015. Vol. 196. P. 15– 27.

235. Venezia V., Pota G., Silvestri B., Vitiello G., Di Donato P., Landi G., Mollo V., Verrillo M., Cangemi S., Piccolo A., Luciani G. A study on structural evolution of

hybrid humic Acids-SiO₂ nanostructures in pure water: Effects on physico-chemical and functional properties. *Chemosphere*. 2022. Vol. 287. P. 131985.

234. Vitiello G., Venezia V., Verrillo M., Nuzzo A., Houston J., Cimino S., D'Errico G., Aronne A., Paduano L., Piccolo A., Luciani G. Hybrid humic acid/titanium dioxide nanomaterials as highly effective antimicrobial agents against gram (–) pathogens and antibiotic contaminants in wastewater. *Environmental Research*. 2021. Vol.193. P.110562.

235. He B., Wang W., Song Y., Ou Y., Zhu J. Structural and physical properties of carboxymethyl cellulose/gelatin films functionalized with antioxidant of bamboo leaves. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 164. P. 1649–1656.

236. Sahraee S.; Ghanbarzadeh B., Milani J. M., Hamishehkar H., Development of gelatin bionanocomposite films containing chitin and ZnO nanoparticles. *Food and Bioprocess Technology*. 2017. 10. 1441– 1453.

237. Liu F., Chiou B.-S., Avena-Bustillos R. J., Zhang Y., Li Y., McHugh T. H., Zhong F. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*. 2017. Vol.65. P.1– 9.

238. Derkach S. R., Voron'ko N. G., Sokolan N. I., Kolotova D. S., Kuchina Y. A. Interactions between gelatin and sodium alginate: UV and FTIR studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2020. Vol. 41. P. 690– 698.

239. Apostolov A., Fakirov S., Vassileva E., Patil R., Mark J. DSC and TGA studies of the behavior of water in native and crosslinked gelatin. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 71. P.465– 470.

240. Thakur S.; Govender P. P., Mamo M. A.; Tamulevicius S.; Thakur V., K. Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond. *Vacuum*. 2017. Vol. 146.P. 396– 408.

242. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Z., Pyshyev S., Savchenko D., Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Pet. Coal*. 2021. Vol. 63. P. 46-654.

243. Лебедєв В.В., Чжан Сяобін, Мірошніченко Д.В., Шульга І.В., Лисенко Л.А., Попов Є.М. Технологічні аспекти одержання та властивості полімерних гідрогелів та біоплівки модифікованих гуміновими речовинами. *Вуглехімічний журнал*. 2022. №.2. С. 12-21.

244. Лебедєва К.О., Черкашина Г.М., Савченко Д.О., Лебедєв В.В. Вивчення особливостей гелеутворення та реологічних властивостей гідрогелів на основі агар-агару. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2022. № 3. С. 42-51.

245. Michal I., Olga H., Barbora B., Jiri K. FT-IR study of gamma-radiation induced degradation of polyvinyl alcohol (PVA) and PVA/humic acids blends. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2010. Vol. 283. P.9-13.

246. Kanmaz N., Saloglu D., Hizal J. Humic acid embedded chitosan/poly (vinyl alcohol) pH-sensitive hydrogel: synthesis, characterization, swelling kinetic and diffusion coefficient. *Chemical Engineering Communications*. 2019. Vol. 206. P.1168-1180.

247. Asing J., Wong N.C., Lau S. Optimization of extraction method and characterization of humic acid derived from coals and composts. *Journal of Tropical Agriculture and Food Science*. 2009. Vol. 37. P. 211-223.

248. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpää M. A review on modification methods to cellulosebased adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*. 2016. Vol. 91 P. 156-173.

249. Liu Y., Wang W.B., Wang A.Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite hydrogel composites. *Desalination*. 2010. Vol. 259. P. 258-264.

250. Santos A.M.P., Bertoli A.C., Borges A.C.C.P., Gomes R.A.B., Garcia J.S., Trevisan M.G. New organomineral complex from humic substances extracted from poultry wastes: synthesis, characterization and controlled release study. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2018. Vol. 29. P. 140-150.

251. Sudiono S., Yuniarti M., Siswanta D., Kunarti E., Triyono S., Santosa S.J. The role of carboxyl and hydroxyl groups of humic acid in removing AuCl_4^- from aqueous solution. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 17. P. 95-104.
252. Shaabani Y., Sirousazar M., Kheiri F. Crosslinked swellable clay/egg white bionanocomposites. *Applied Clay Science*. 2016. 126. P. 287-296.
253. Santos A.M.N., Moreira A.P.D., Carvalho C.W.P., Luchese R., Ribeiro E., McGuinness G.B., Mendes M.F., Oliveira R.N. Physically cross-linked gels of PVA with natural polymers as matrices for manuka honey release in wound-care applications. *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 559.
254. Abitbol T., Johnstone T., Quinn T.M., Gray D.G. Reinforcement with cellulose nanocrystals of poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by cyclic freezing and thawing. *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. P. 2373-2379.
255. Chen R., Zhang Y., Shen L., Wang X., Chen J., Ma A., Jiang W. Lead(II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 268. P. 348-355.
256. Lebedev V.; Miroshnichenko D.; Xiaobin Z.; Pyshyev S.; Savchenko D.; Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol. *Pet. Coal*. 2021. Vol. 63. P. 953-962.
257. Anjali T. Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation. *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 87. P. 457-460.
258. Qin Y., Hu H., Luo A., Wang Y., Huang X., Song P. The flocculating properties of chitosan-graft-polyacrylamide flocculants (I)—effect of the grafting ratio. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 99. P. 3110-3115.
259. Lu S., Liu W., Wang Y., Zhang Y., Li P., Jiang D., Fang C., Li Y. An adsorbent based on humic acid and carboxymethyl cellulose for efficient dye removal from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 135. P. 790-797.
260. Lebedev, V.; Sizhuo, D.; Xiaobin, Z.; Miroshnichenko, D.; Pyshyev, S.; Savchenko, D. Hybrid Modification of Eco-Friendly Biodegradable Polymeric Films

by Humic Substances from Low-Grade Metamorphism Coal. *Pet. Coal.* 2022. Vol. 64. P. 539-546.

261. Miroshnichenko D., Lebedeva K., Cherkashina A., Lebedev V., Tsereniuk O., Krygina N. Study of Hybrid Modification with Humic Acids of Environmentally Safe Biodegradable Hydrogel Films Based on Hydroxypropyl Methylcellulose. *C.* 2022. Vol. 8. P. 71.

262. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д. В., Савченко Д. О., Тихомирова Т. С., Забіяка Н. А. Дослідження біодеградабельних плівок на основі етерів целюлози з бактерицидними властивостями. *Інтегровані технології та енергозбереження.* 2022. № 2. С. 55-64.

263. Tawakkal I.S.M.A., Cran M.J., Miltz J., Bigger S.W. A Review of Poly(Lactic Acid)-Based Materials for Antimicrobial Packaging. *Journal of Food Science.* 2014. Vol. 79. P. R1477–R1490.

264. Jamshidian M., Tehrany E.A., Imran M., Jacquot M., Desobry S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* 2010. Vol. 9. P. 552–571.

265. Balla E., Daniilidis, V.; Karlioti, G.; Kalamas, T.; Stefanidou, M.; Bikiaris, N.D.; Vlachopoulos, A.; Koumentakou, I.; Bikiaris, D.N. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers* 2021. Vol. 13. P. 1822. <https://doi.org/10.3390/polym13111822>

266. Rebocho A.T., Pereira J.R., Freitas F., Neves L.A., Alves V.D., Sevrin C., Grandfils C., Reis M.A.M. Production of Medium-Chain Length Polyhydroxyalkanoates by *Pseudomonas Citronellolis* Grown in Apple Pulp Waste. *Applied Food Biotechnology.* 2019. Vol. 6. P. 71–82.

267. Carrasco F., Pagès P., Gámez-Pérez J., Santana O.O., MasPOCH M.L. Processing of Poly(Lactic Acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties. *Polymer Degradation and Stability.* 2010. Vol. 95. P. 116–125.

268. Sanchez-Garcia M.D., Lagaron J.M. On the Use of Plant Cellulose Nanowhiskers to Enhance the Barrier Properties of Polylactic Acid. *Cellulose*. 2010. Vol. 17. P. 987–1004.

269. Gonçalves I., Lopes J., Barra A., Hernández D., Nunes C., Kapusniak K., Kapusniak J., Evtyugin D.V., Lopes da Silva J.A., Ferreira P.. Tailoring the Surface Properties and Flexibility of Starch-Based Films Using Oil and Waxes Recovered from Potato Chips Byproducts. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 163. P. 251–259.

270. Mironescu M. Investigations on Wastewaters at Potato Processing and Starch Recovery and Characterisation. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 2011. Vol. 17. P. 134–138.

271. Muangrat R., Nuankham C. Moisture Sorption Isotherm and Changes in Physico-Mechanical Properties of Films Produced from Waste Flour and Their Application on Preservation Quality of Fresh Strawberry. *Food Science and Nutrition*. 2018. Vol. 6. P. 585–593.

272. Oliveira G., Gonçalves I., Nunes C., Ferreira P., Coimbra M.A., Martin C., Bras J. Feasibility of Chitosan Crosslinked with Genipin as Biocoating for Cellulose-Based Materials. *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 242. P. 116429.

273. Sugumaran V., Bhunia H., Narula A.K. Evaluation of Biodegradability of Potato Peel Powder Based Polyolefin Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018. Vol. 26. P. 2049–2060.

274. Bunmechimma L., Leejarkpai T., Riyajan S.A. Fabrication and Physical Properties of a Novel Macroporous Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Fibre Product. *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 240. P. 116215.

275. Nikolic L., Ristic I., Adnadjevic B., Nikolic V., Jovanovic J., Stankovic M. Novel microwave-assisted synthesis of poly (D,L-lactide): The influence of monomer/initiator molar ratio on the product properties. *Sensors*. 2010. Vol. 10. P. 5063-5073.

276. Luo S.H., Wang Z.Y., Mao C.X., Huo J.P. Synthesis of biodegradable material poly (lactic acid-co-glycerol) via direct melt polycondensation and its reaction mechanism. *Journal of Polymer Research*. 2011. Vol. 18. P. 2093-2102.

277. Lebedev V., Miroshnichenko D., Bilets D., Mysiak V. Investigation of Hybrid Modification of Eco-Friendly Polymers by Humic Substances. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 154–161.

278. Lebedev V. V., Miroshnichenko D. V., Mysiak V. R., Bilets D. Y., Tykhomyrova T. S., Savchenko D. O. Hybrid eco-friendly biodegradable construction composites modified with humic substances. *Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture*. 2022. Vol. 87. P. 92-99.

279. Klingel T., Kremer J.I., Gottstein V., De Rezende T.R., Schwarz, S., Lachenmeier D.W. A Review of Coffee By-Products Including Leaf, Flower, Cherry, Husk, Silver Skin, and Spent Grounds as Novel Foods within the European Union. *Foods*. 2020. Vol. 9. P. 665.

280. Murthy P.S., Naidu M.M. Sustainable Management of Coffee Industry By-Products and Value Addition. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. Vol. 66. P. 45–58.

281. Krishna Mohan G.V., Naga Babu A., Kalpana K., Ravindhranath K. Removal of Chromium (VI) from Water Using Adsorbent Derived from Spent Coffee Grounds. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019. Vol. 16. P. 101–112.

282. Tran T.H., Le A.H., Pham T.H., Nguyen D.T., Chang S.W., Chung W.J., Nguyen D.D. Adsorption Isotherms and Kinetic Modeling of Methylene Blue Dye onto a Carbonaceous Hydrochar Adsorbent Derived from Coffee Husk Waste. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 725. P. 138325.

283. Wen X., Liu H., Zhang L., Zhang J., Fu C., Shi X., Chen X., Mijowska E., Chen M.J., Wang D.Y. Large-Scale Converting Waste Coffee Grounds into Functional Carbon Materials as High-Efficient Adsorbent for Organic Dyes. *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 272. P. 92–98.

284. Passos C.P., Sério A., Ferreira S.S., Kukurová K., Ciesarová Z., Nunes F.M., Coimbra M.A. Microwave Assisted Extraction of Carbohydrate-Rich Fractions from Spent Coffee Grounds: Formulation of Biscuits Enriched in Dietary Fibre. *Trends in Carbohydrate Research*. 2015. Vol. 7. P. 12–17.

285. Iriondo-DeHond A., Aparicio García N., Fernandez-Gomez B., Guisantes-Batan E., Velázquez Escobar F., Blanch G.P., San Andres M.I., Sanchez-Fortun S., del Castillo M.D. Validation of Coffee By-Products as Novel Food Ingredients. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2019. Vol. 51. P. 194–204.

286. Passos C.P., Coimbra M.A. Microwave Superheated Water Extraction of Polysaccharides from Spent Coffee Grounds. *Carbohydrate Polymers*. 2013. Vol. 94. P. 626–633.

287. Couto R.M., Fernandes J., da Silva M.D.R.G., Simões P.C. Supercritical Fluid Extraction of Lipids from Spent Coffee Grounds. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 51. P. 159–166.

288. Passos C.P., Moreira A.S.P., Domingues M.R.M., Evtuguin D.V., Coimbra M.A. Sequential Microwave Superheated Water Extraction of Mannans from Spent Coffee Grounds. *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 103. P. 333–338.

289. Nunes F.M., Domingues M.R., Coimbra M.A. Arabinosyl and Glucosyl Residues as Structural Features of Acetylated Galactomannans from Green and Roasted Coffee Infusions. *Carbohydrate Research*. 2005. Vol. 340. P. 1689–1698.

290. Batista M.J.P.A., Ávila A.F., Franca A.S., Oliveira L.S. Polysaccharide-Rich Fraction of Spent Coffee Grounds as Promising Biomaterial for Films Fabrication. *Carbohydrate Polymers*. 2020. 233. P. 115851.

291. Coelho G.O., Batista M.J.A., Ávila A.F., Franca A.S., Oliveira L.S. Development and Characterization of Biopolymeric Films of Galactomannans Recovered from Spent Coffee Grounds. *Journal of Food Engineering*. 2021. Vol. 289. P. 110083.

292. Cerqueira, M.A.; Bourbon, A.I.; Pinheiro, A.C.; Martins, J.T.; Souza, B.W.S.; Teixeira, J.A.; Vicente, A.A. Galactomannans Use in the Development of

Edible Films/Coatings for Food Applications. *Trends in Food Science & Technology*. 2011. Vol. 22. P. 662–671.

293. Okur I., Soyler B., Sezer P., Oztop M.H., Alpas H. Improving the Recovery of Phenolic Compounds from Spent Coffee Grounds (SCG) by Environmentally Friendly Extraction Techniques. *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 613.

294. De Melo M.M.R., Barbosa H.M.A., Passos C.P., Silva C.M. Supercritical Fluid Extraction of Spent Coffee Grounds: Measurement of Extraction Curves, Oil Characterization and Economic Analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014. Vol. 86. P. 150–159.

295. Barbosa H.M.A., de Melo M.M.R., Coimbra M.A., Passos, C.P., Silva C.M. Optimization of the Supercritical Fluid Coextraction of Oil and Diterpenes from Spent Coffee Grounds Using Experimental Design and Response Surface Methodology. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014. Vol. 85. P. 165–172.

296. Angeloni G., Guerrini L., Masella P., Bellumori M., Daluiso S., Parenti A., Innocenti M. What Kind of Coffee Do You Drink? An Investigation on Effects of Eight Different Extraction Methods. *Food Research International*. 2019. Vol. 116. P. 1327–1335.

297. Siriwong C., Boopasiri S., Jantarapibun V., Kongsook B., Pattanawanidchai S., Sae-Oui P. Properties of natural rubber filled with untreated and treated spent coffee grounds. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. Vol. 135. P. 46060.

298. Essabir H., Raji M., Laaziz S.A., Rodrique D., Bouhfid R., el kacem Qaiss A. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 149. P. 1–11.

299. Moustafa H., Guizani C., Dupont C., Martin V., Jeguirim M., Dufresne A. Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent to Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 1906–1916.

300. Lee H.K., Park Y.G., Jeong T., Song Y.S. Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. P. 42043.

301. Wu H., Hu W., Zhang Y., Huang L., Zhang J., Tan S., Cai X., Liao X. Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground–plastic composites. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. P. 10205–10214.
302. Zarrinbakhsh N., Wang T., Rodriguez-Urbe A., Misra M., Mohanty A.K. Characterization of wastes and coproducts from the coffee industry for composite material production. *BioResources*. 2016. Vol. 11. P. 7637–7653.
303. Campos-Vega R., Loarca-Piña G., Vergara-Castañeda H.A., Oomah B.D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science and Technology*. 2015. Vol. 45. P. 24–36.
304. Esquivel P., Jiménez V.M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*. 2012. Vol. 16. P. 488–495.
305. Bessada S.M.F., Alves R.C.P.P., Oliveira M.B. Coffee Silverskin: A Review on Potential Cosmetic Applications. *Cosmetics*. 2018. Vol. 5. P. 5.
306. Bessada S.M.F., Alves R.C., Costa A.S.G., Nunes M.A., Oliveira M.B.P.P. Coffea canephora silverskin from different geographical origins: A comparative study. *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 645. P. 1021–1028
307. Sarasini F., Tirillò J., Zuurro A., Maffei G., Lavecchia R., Puglia D., Dominici F., Luzi F., Valente T., Torre L. Recycling coffee silverskin in sustainable composites based on a poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrix. *Industrial Crops and Products*. 2018. Vol. 118. P. 311–320.
308. Kourmentza C., Economou C.N., Tsafrakidou P., Kornaros M., Spent coffee grounds make much more than waste: exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 172. P. 980-992.
309. Cruz M.V., Paiva A., Lisboa P., Freitas F., Alves V.D., Barreiros S., Barreiros S., Reis M.A.M. Production of polyhydroxyalkanoates from spent coffee grounds oil obtained by supercritical fluid extraction technology. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 157. P. 360-363.

310. Obruca S., Benesova P., Petrik S., Oborna J., Prikryl R., Marova I. Production of polyhydroxyalkanoates using hydrolysate of spent coffee grounds. *Process Biochemistry*. 2014. Vol. 49. P. 1409-1414.
311. Lebedev V., Tykhomyrova T., Litvinenko I., Avina S., Saimbetova Z. Design and Research of Eco-Friendly Polymer Composites. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 1006. P. 259–266.
312. Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry. Brooks/Cole, Pacific Grove. - CA. 2001.
313. Мірошніченко Д., Тихомирова Т., Савченко Д., Мазченко М., Мисяк В., Кочетов М., Соловей Л. Дослідження гібридних екологічно безпечних біодеградабельних композитів на основі полілактиду, кавової гущі та гумінових речовин. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2022. № 4. С. 46-54.
314. Lebedev V., Tykhomyrova T., Filenko O., Cherkashina A., Lytvynenko O. Sorption Resistance Studying of Environmentally Friendly Polymeric Materials in Different Liquid Mediums. *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1038. P. 168–174.
315. Lebedev V., Tykhomyrova T., Lytvynenko O., Grekova A., Avina S. Sorption characteristics studies of eco-friendly polymer composites. *E3S Web of Conferences*. 2021. Vol. 280. P. 11001.
316. EL-Ghoul Y., Alminderej F.M., Alsubaie F.M., Alrasheed R., Almousa N.H. Recent Advances in Functional Polymer Materials for Energy. Water, and Biomedical Applications: A Review. *Polymers*. 2021. Vol. 13, P. 4327.
317. Zagho M.M., Hussein E.A. and Elzatahry A.A., Recent Overviews in Functional Polymer Composites for Biomedical Applications. *Polymers*. 2018. Vol. 10. P. 739.
318. Díez-Pascual A.M., Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes with Polymers: A Brief Overview. *Macromolecules*. 2021. Vol. 1. P. 64–83.
319. Liu Y., Liu Z., Gao Y., Gao W., Hou Z. and Zhu Y. Facile Method for Surface-Grafted Chitooligosaccharide on Medical Segmented Poly(ester-urethane) Film to Improve Surface Biocompatibility. *Membranes*. 2021. Vol. 11. P. 37.

320. Chen J.-C., Chen C.-H., Chang K.-C., Liu S.-M., Ko C.-L., Shih C.-J., Sun Y.-S. and Chen W.-C. Evaluation of the Grafting Efficacy of Active Biomolecules of Phosphatidylcholine and Type I Collagen on Polyether Ether Ketone: In Vitro and In Vivo. *Polymers*. 2021. Vol. 13. P. 2081.

321. M.G. Mohamed, M.-Y.Tsai, C.-F. Wang, C.-F. Huang, M. Danko, L. Dai, T. Chen and S.-W. Kuo, "Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Based Hybrid Porous Materials for CO₂ Uptake and Iodine Adsorption," *Polymers*, vol. 13, pp. 221, January 2021.

322. Khan M.A., Govindasamy R., Ahmad A., Siddiqui M.R., Alshareef S.A., Hakami A.A.H. and Rafatullah M. Carbon Based Polymeric Nanocomposites for Dye Adsorption: Synthesis, Characterization, and Application. 2021. *Polymers*. Vol. 13. P. 419.

323. Pereira A.M., Gomes D., A. da Costa, Dias S.C., Casal M. and Machado R. Protein-Engineered Polymers Functionalized with Antimicrobial peptides for the Development of Active Surfaces. *Applied Sciences*vol. 2021. Vol. 11. P. 5352.

324. Charoensri K., Rodwihok C., Wongratanaphisan D., Ko J.A., Chung J.S. and Park H.J., Investigation of Functionalized Surface Charges of Thermoplastic Starch/Zinc Oxide Nanocomposite Films Using Polyaniline: The Potential of Improved Antibacterial Properties. *Polymers*. 2021.Vol. 13. P. 425.

325. Brun P., Zamuner A., Battocchio C., Cassari L., Todesco M., Graziani V., Iucci G., Marsotto M., Tortora L. and Secchi V. Bio-Functionalized Chitosan for Bone Tissue Engineering. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021.Vol. 22. P. 5916.

326. Jhaveri J., Raichura Z., Khan T., Momin M. and Omri A. Chitosan Nanoparticles-Insight into Properties, Functionalization and Applications in Drug Delivery and Theranostics. *Molecules*. 2021. Vol. 26(2). P. 272.

327. Beagan A.M., Alghamdi A.A., Lahmadi S.S., Halwani M.A., Almeataq M.S., Alhazaa A.N., Alotaibi K.M. and Alswieleh A.M. Folic Acid-Terminated Poly(2-Diethyl Amino Ethyl Methacrylate) Brush-Gated Magnetic Mesoporous Nanoparticles as a Smart Drug Delivery System. *Polymers*. 2020.Vol. 13. P. 59.

328. Donoso-González O., Lodeiro L., Aliaga Á.E., Laguna-Bercero M.A., Bollo S., Kogan M.J., Yutronic N. and Sierpe R. Functionalization of Gold Nanostars with Cationic β -Cyclodextrin-Based Polymer for Drug Co-Loading and SERS Monitoring. *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13. P. 261.

329. Huang Y.-N., Qian T.-T., Dang F., Yin Y.-G., Li M. and Zhou D.-M. Significant contribution of metastable particulate organic matter to the natural formation of silver nanoparticles in soils. *Nature Communications*., 2019. Vol. 10. P. 3775.

330. Brown P.A., Gill S.A. and Allen S.J. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*. 2000. Vol. 34. P. 3907-3916.

331. Sahalai D., Bilets D., Lebedev V., Mysiak V., Miroshnichenko D., Sinitsyna A. Hybrid Biopolymer Nanocomposite Materials for Ecological and Biomedical Applications. Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference. *Nanomaterials: Applications and Properties*. (NAP 2022). 2022. P. 184251.

332. Prontera C.T., Villani F., Palamà I.E., Maglione M. G., Manini P., Maiorano V. and Tammaro L. Fabrication and biocompatibility analysis of flexible organic light emitting diodes on poly(lactic acid) substrates: toward the development of greener bio-electronic devices. *Polymers for Advanced Technologies*. 2022. Vol. 33(5). P. 1523-1532.

333. Luoma E., Välimäki M., Rokkonen T., Sääskilahti H., Ollila J., Jari Rekilä and K. Immonen Oriented and annealed poly(lactic acid) films and their performance in flexible printed and hybrid electronics. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2021. Vol. 37(4). P. 429- 462.

334. Mattana G., Briand D., Marette A., Vasquez Quintero A.F. and de Rooij N.F. Polylactic acid as a biodegradable material for all-solution-processed organic electronic devices. *Organic Electronics*. 2015. Vol. 17. P. 77- 86.

335. Välimäki M.K., Sokka L.I., Peltola H.B., Ihme S.i S., Rokkonen T. M. J., Kurkela T. J., Ollila J.T., Korhonen A. T. and Hast J. T. Printed and hybrid integrated electronics using bio-based and recycled materials—increasing sustainability with

greener materials and technologies. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 111. P. 325- 339.

336. Fryń P., Bogdanowicz K.A., Górská N., Rysz J., Krysiak P., Marzec M., Marzec M., Iwan A. and Januszko A. Hybrid materials based on l,d-poly(lactic acid) and single-walled carbon nanotubes as flexible substrate for organic devices. *Polymer*. 2018. Vol. 10. P. 10.

337. Vatansever E., Arslan D. and Nofar M. Polylactide cellulose-based nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 137. P. 912-938.

338. Jalali A., Kim J.H., Zolali A.M., Soltani I., Nofar M., Behzadfar E. and Park C.B. Peculiar crystallization and viscoelastic properties of polylactide/polytetrafluoroethylene composites induced by in-situ formed 3D nanofiber network. *Composites Part B: Engineering*. 2020. Vol. 200. P. 108361.

339. Salehiyan R. and Ray S.S. Processing of polymer-based nanocomposites. – Springer. New york. 2018.

340. Salehiyan R., Song H.Y., Choi W.J. and Hyun K. Characterization of effects of silica nanoparticles on (80/20) PP/PS blends via nonlinear rheological properties from Fourier transform rheology. *Macromolecules*. 2015. Vol. 48 (13). P. 4669-4679.

341. Lebedev V., Miroshnichenko D., Bilets D., Tykhomyrova T., Tsereniuk O., Krygina N. Design And Researching Conductive Hybrid Biopolymer Nanocomposite Materials For Micro-And Nanoelectronics. *Proceedings of the IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*. 2022. P. 537-540.

342. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Матюхов Д.В., Лендич Є.С., Соловей Л.В. Дослідження експлуатаційних властивостей гібридних екологічно безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелей желатину. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія Технічні науки*. 2022. № 6. С. 210-214.

343. Lebedev V.V. Design and study of hydrogels and biopolymers modified by humic acids. *Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry: Scientific monograph* / Y. L. Bilonoga, V. V. Stybel, O. R. Maksysko, U.R.

Drachuk, V. Y. Leonov, A. A. Gurov, V.V. Shtefan, N. O. Kanunnikova, N. S. Balamut, G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, V. V. Voloshchuk, I. V. Trembus, V.V. Halysh, O.O. Shyshkin, O. O. Shyshkina, D. V. Miroshnichenko, V.V. Lebedev, X. Zhang, D.Y. Bilets, S.V. Pyshyev, I. Y. Yermolenko, V. V. Sarai, H. V. Karakurkchi, N. A. Kryvobok, M. D. Sakhnenko, A.M. Korogodskaya, G. S. Yar-Mukhamedova, S.A. Korniy. – Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2022. – 264 p. – С. 177–203.

344. Данченко Ю. М., Карєв А. І., Лебєдєв В. В., Завінський С. І., Трошин О. Г. Створення екологічно безпечних матеріалів на основі вторинних поліолефінів та органічних дисперсних наповнювачів. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2017. № 4. С. 94–97.

345. Danchenko Yu., Andronov V., Kariev A., Lebedev V., Rybka E., Meleshchenko R., Yavorska D. Investigation of surface properties of dispersive fillers based on plant raw materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5. № 12 (89). P. 20–26.

346. Danchenko Y., Kariev A., Andronov V., Cherkashina A., Lebedev V., Shkolnikova T., Burlutskyi O., Kosse A., Lutsenko Y., Yavors'ka D. A Research of Chemical Nature and Surface Properties of Plant Disperse Fillers. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020. Vol. 5. № 6(103)). P. 32-41.

347. Лебедев В.В., Карєв А.И., Чавров С.А. Высоконаполненные экологически чистые ДПМ на основе древесных отходов и вторичного полипропилена. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2012. Vol. 4. № 6 (58). С. 65-67.

348. Лебедев В.В., Карєв А.И., Чавров С.А. Реологические исследования экологически чистых материалов на основе полимерных и органических отходов. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2012. № 44 (950). С. 148-152.

349. Лебедев В.В., Карєв А.И., Чавров С.А. Исследования влажности древесно-полимерных материалов на основе вторичных полимеров. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2012. № 50 (956). С. 77- 79.

350. Shestopalov O., Tykhomyrova T., Lebedev V., Stadnik V. Green areas state assessment within the urban territories. *EUREKA: Life Sciences*, 2022. №4. P. 10-20.

351. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Матюхов Д.В., Лендич Є.С., Соловей Л.В. Дослідження експлуатаційних властивостей гібридних екологічно безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелей желатину. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського*. Серія "Технічні науки". 2022. №6. Т.33 (72). С. 210-214. DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2022.6/33>

353. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Литвиненко Є.І. Дослідження хімічно-фізичних особливостей похідних бурого вугілля для оцінки потенціалу їх гібридної функціональності. *Вуглехімічний журнал*. 2023. №2. С. 22-37.

354. Lebedev V.V. The Rational Use of Lignite Resources. *Advances in Environmental Research: Scientific monograph* / D. Miroshnichenko, S. Pyshyev, B. Korchak, M. Shved, K. Lebedeva, A. Cherkashina, D. Savchenko, N. Klochko, T. Tykhomyrova, L. Lysenko, J. Mc Donald, A.R.T. Joyette, D. M. de Souza Abessa, L. Alves Maranhão, L. Buruaem Moreira, R. F. Carelli Fontes, L. Gomes de Oliveira, M. Ueda de Carvalho, A. Julieta Ratzka, M. Palmolina, A. Sudomo, M. Mandira Budi Utomo, L. Augusta Geraldine Pieter, A. Wresta, A. A. Dwi Rahayu, M. Ihos, R. A. Armstrong, E. G. Kolomytz, Y. J. Choi, K. Seo, K. S. Lee. – New York, USA: "Nova Science Publishers", 2023. V. 97. – 247 p. – С. 5–33. <https://novapublishers.com/shop/advances-in-environmental-research-volume-97/>

355. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) : ДСТУ EN 1426:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).

356. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі : ДСТУ EN 1427:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).

357. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса : ДСТУ EN 12593:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).

358. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності : ДСТУ 8825:2019. – [Чинний від 2018-02-27]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).

359. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів. Зміна № 1 : ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 2005-08-25]. – К.: Держстандарт України, 2005. – (Національний стандарт України).

360. Будівельні матеріали. Матеріали на основі органічних в'язучих для дорожнього і аеродромного будівництва. Методи випробувань. Зміна 1 : ДСТУ Б В.2.7-89-99 (ГОСТ 12801-98). – [Чинний від 2003-04-01]. – К. : Держстандарт України, 2003. – (Національний стандарт України).

361. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еквіпенетраційної температури та індексу пенетрації : ДСТУ 8859:2019. – [Чинний від 2019-05-05]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).

362. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації суми летких фенолів (у перерахунку на фенол) в стічних та зворотних водах фотометричним методом : МВВ № 081/12-0606- 09. – [Чинний від 2010-02-03]. – Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП), 2010.

Наукове видання

ЛЕБЕДЄВ Володимир Володимирович

МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович

**НАУКОВІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ
МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ
БУРОГО ВУГІЛЛЯ**

Відповідальний за випуск Лебедєв В. В.

В авторській редакції

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул.Кирпичова, 2.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Електронне видання