

**Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**

ЛЕБЕДЄВ ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 662.749.3

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

05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів»

Реферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних
наук

Харків 2024

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрах технології пластичних мас і біологічно-активних полімерів та технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Мірошніченко Денис Вікторович
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технології переробки нафти, газу та
твердого палива

Опоненти: доктор технічних наук, професор
Гринишин Олег Богданович,
Національний університет «Львівська політехніка», м.
Львів, МОН України, завідувач кафедри хімічної
технології переробки нафти та газу

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

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

Захист відбудеться «13» грудня 2024 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.18 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Ректорський корпус (аудиторія 28).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Антоніна МАЙЗЕЛІС

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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 сорбційними 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.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрах технології переробки нафти, газу та твердого палива та технології пластичних мас і біологічно-активних полімерів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в рамках ініціативних та прикладних держбюджетних тем МОН України: «Дослідження і розробка полімерних композиційних матеріалів з різними функціональними властивостями»

(ініціативна тема № 0119U002559), «Розробка кровоспинних гідрогелевих і мікрогольчастих трансдермальних пластирів для невідкладної стабілізації поранених в бойових умовах» (ДР № 0124U001414), в яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі 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.

Методи дослідження. Експериментальні дослідження будови, якісних і кількісних характеристик ГК та ГР вугілля здійснено методами технічного (W^a , A^d , S^d , V^{daf}), елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S^d , O^{daf} , HA^{daf} , HA^{daf}_i), 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. Дослідження будови та структури гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля здійснювали методами віскозиметрії, кондуктометрії (кондуктометр TDS-метрі HM digital COM-100), потенціометричного титрування (рН-метра PH-200 Waterproof Professional Series pH/Temp Meter), ДТА-ТГ (дериватограф Q-1500 D), ДСК (термоаналізатор «Mettler TA 3000» фірми «Mettler Toledo») та рентгеноструктурного (дифрактометр «BrukerXFlash 5010») аналізів. Фізико-механічні, експлуатаційні та біодеградабельні властивості гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля визначались експериментальними методами згідно з діючих ДСТУ та міжнародних стандартів ISO. 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.

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень здобувачем вперше:

- встановлено, що фенольні гідроксильні –ОН та карбоксильні COO– групи 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, що дозволяє підвищити комплекс технологічних, міцністних та експлуатаційних властивостей полімерів;

- 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 підвищити експлуатаційні властивості гідрогелів: ступінь набрякання та час втрати липкості;

- встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля полівінілового спирту (ПВС) відбувається за механізмом матричного синтезу і пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями і водневим зв'язком між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними

групами гуміновими речовинами вугілля, що дозволяє інтенсифікувати утворення надмолекулярних структур полімеру;

- встановлено, що між функціональними групами гумінових речовин вугілля та ПВС виникають додаткові взаємодії, відбувається посилення кристалізації ланцюгів ПВС, утворюються надмолекулярні структури полімеру, в яких гумінові речовини вугілля виконують роль агенту зшивання ланцюгів, що дозволяє отримувати біодеградабельні плівки з підвищеними міцністю та водостійкістю;

- встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля гідроксипропілметилцелюлози (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 отримувати біодеградабельні плівки з підвищеними міцністю та водостійкістю;

- встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля полілактиду (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 композитів на основі ПЛА.

- набули подальшого розвитку дослідження механізму отримання гібридних гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС і ГПМЦ та композитів ПЛА та сформовані наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами вугілля.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної промисловості України полягає у тому, що на основі проведених досліджень і створених наукових основ отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля, визначені раціональні склади гібридних гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ і композитів ПЛА з заданими експлуатаційними властивостями, придатні для одержання антибактеріальних гелів, патчів, масок для шкіри людини, міцних водостійких плівок з антибактеріальними властивостями для сухих та вологих харчових продуктів з подовженим терміном зберігання, тари та пакування харчових продуктів, високоселективних мембран та деталей мікроелектроніки.

Розроблені двостадійні схеми технологічних процесів отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами 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. Зокрема, за вказаними двостадійними схемами одержують біодеградабельні

гібридні матеріали та наповнені композити на основі ПЛА, кавової гуші та гумінових речовин при їх сумарному вмісті 0,5 мас. % з високими міцнісними (максимальні ударна в'язкість 45 кДж/м² та межа міцності при згині 520 МПа), мембранними (селективність по відношенню Cu^{2+} – 95 % та Pb^{2+} – 94 %; а для таких Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , та Co^{2+} – 82 – 89%) та електричними (опір 25 – 31 Ωsq^{-1}) властивостями. Практична значимість розробок підтверджена 3 патентами України на корисну модель.

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 «УХІН» (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 «ХП», що підтверджено актами впровадження.

Особистий внесок здобувача. Наукові положення і результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані особисто здобувачем. Серед них: визначення мети, постановка завдань досліджень, положення наукової новизни і практичної цінності, зокрема, встановлення здатності гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до широкого кола гібридних 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; систематизація механізмів гібридної модифікації гуміновими речовинами вугілля гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ і композитів ПЛА; проведення експериментальних досліджень з визначення процесів формування експлуатаційних властивостей гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ і композитів ПЛА; розробка схем технологічних процесів отримання і раціональних складів гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля у вигляді гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ і композитів ПЛА; формулювання висновків; впровадження результатів роботи в промисловість та навчальний процес.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на: Міжнародних науково-практичних

конференціях «Проблеми надзвичайних ситуацій» (м. Харків, 2021 – 2022 рр.); Міжнародних науково-практичних конференціях MicroCAD «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2021 – 2022 рр.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Сучасні технології переробки паливних копалин» (м. Харків, 2021 – 2023 рр.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі і дизайні» (м. Харків, 2021 р.); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (м. Рубіжне, 2021 р.); XVII Міжнародній науково-практичній конференції «Вугільна теплоенергетика: шляхи реконструкції та розвитку» (м. Київ, 2021 р.); XIX Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» (м. Харків, 2021 р.); I Інтернет-конференції молодих вчених (м. Житомир, 2021 р.); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» ІТОНТ-2022 (м. Черкаси, 2022 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми інженерної механіки 2022» (м. Одеса, 2022 р.); XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» APGIP-11 (м. Львів, 2022 р.); Міжнародній науковій конференції IEEE KhPIWeek on Advanced Technology (м. Харків, 2022-2023 рр.); XII Міжнародній конференції 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" NAP 2022 (м. Краків, Польща, 2022 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 56 наукових праць: 16 статей – у наукових періодичних фахових виданнях України категорії «А», «Б»; 14 статей – у наукових періодичних фахових виданнях з наукометричних баз SCOPUS або WEB of Science, 4 статей – у наукових періодичних виданнях України та інших держав, 2 розділи колективної монографії (у співавторстві), 17 у матеріалах апробаційного характеру, отримано 3 патента України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, сімох основних розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 337 сторінок: 158 рисунка за текстом; 91 таблиці за текстом, 362 найменувань використаних джерел на 41 сторінці, 9 додатків на 30 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету та напрямки її досягнення, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячено дослідженню специфіки одержання та властивостей гібридних матеріалів, сучасного стану та перспективам

використання гумінових речовин бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів, досліджені особливості структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин бурого вугілля.

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.

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. 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. На основі аналізу літературних даних поставлено задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

У другому розділі наведено характеристики сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методик досліджень, надано опис розрахункових методів досліджень, використаних у роботі.

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

P-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 поліпропілен, 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*)).

Дослідження будови, якісних і кількісних характеристик гумінових речовин вугілля вугілля здійснено методами технічного (W^a , A^d , S^d , V^{daf}), елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S^d , O^{daf} , HA^{daf} , HA^{daf}), 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. 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.

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 міцнісних 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 (густини (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 P2-65 у діапазоні частот 26–37,5 ГГц), селективні (PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Німеччина)) та інші.

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.

У **третьому розділі** наведено оцінка здатності гумінових речовин бурого вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів.

Встановлено, що 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 площині (западини в неогенових відкладах) – табл. 1. Найбільший Дніпровський буровугільний басейн займає територію правобережної України і простягнувся з південного сходу на північний захід майже на 650 км при ширині 70 – 175 км, і займає площу 150 тис. км². У межах басейну виявлено близько 200 родовищ і вуглепроявів, з яких 27 мають промислові запаси. В рамках аналізу встановлено, що доведені запаси вугілля в Україні на початок 2021 року склали буре вугілля та лігніт - 2,3 млрд тонн. Загалом можна відмітити, що станом на 01.01.2022 року загальна кількість родовищ бурого вугілля в Україні сягає 80, з них активно розробляється тільки 3.

Таблиця 1 – Розподіл балансових запасів бурого вугілля за областями України станом на 01.01.2022 рік

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

За для формування класифікаційного розподілу сировинної бази бурого вугілля для одержання його похідних було вивчено мінімальні та максимальні значення показників якості бурого вугілля згідно українських та міжнародних стандартів. Аналізуючи наведені дані, можна зробити висновок що згідно ДСТУ 3472:2015 в Україні не існує покладів бурого вугілля. На нашу думку, 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. 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: $W_t^{raf} = 40-60$ %; $T_{s,K}^{daf} = 10-15$ %. Міжнародна класифікація вугілля в пластах, ISO 11760:2005 і ASTM D388-12 не спроможна повністю розділити наявні поклади

бурого вугілля в Україні. Згідно цих класифікацій в Україні переважно існує суббітумінозне вугілля, а поклади лігніту дуже обмежені.

Враховуючи той факт, що видобуток бурого вугілля в Україні з 2011 по 2020 роки коливався від 2 до 15 тис. т. на рік (рис. 1), а прогнозний потенціал видобутку вугілля підприємствами буровугільного комплексу на період до 2047р. складає поряд 24 000 тон на рік (рис. 2), доведено, що пошук та розробка неенергетичних методів його використання є дуже перспективним науковим та практичним завданням.

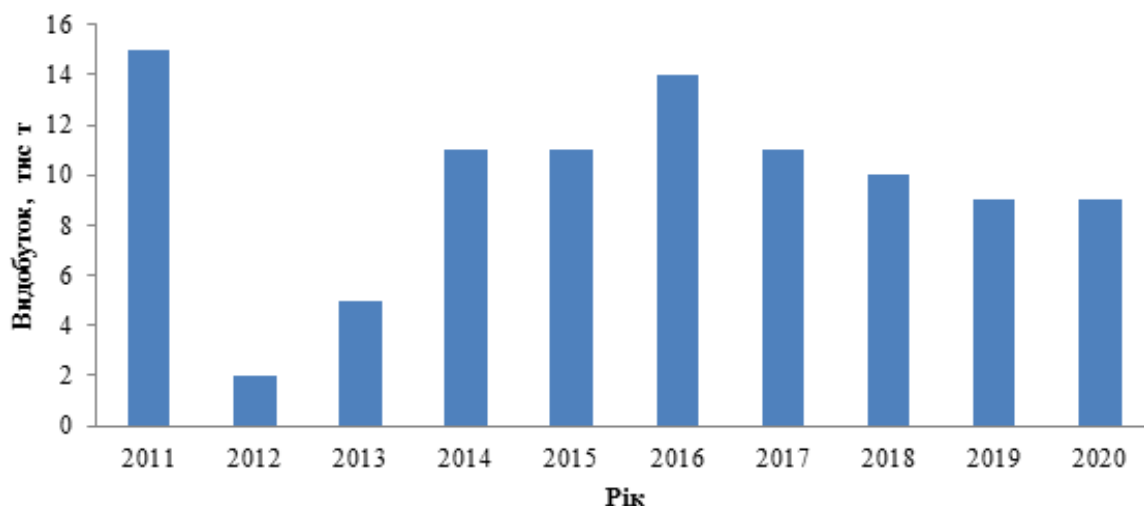


Рисунок 1 – Видобуток бурого вугілля в Україні з 2011 по 2020 рік

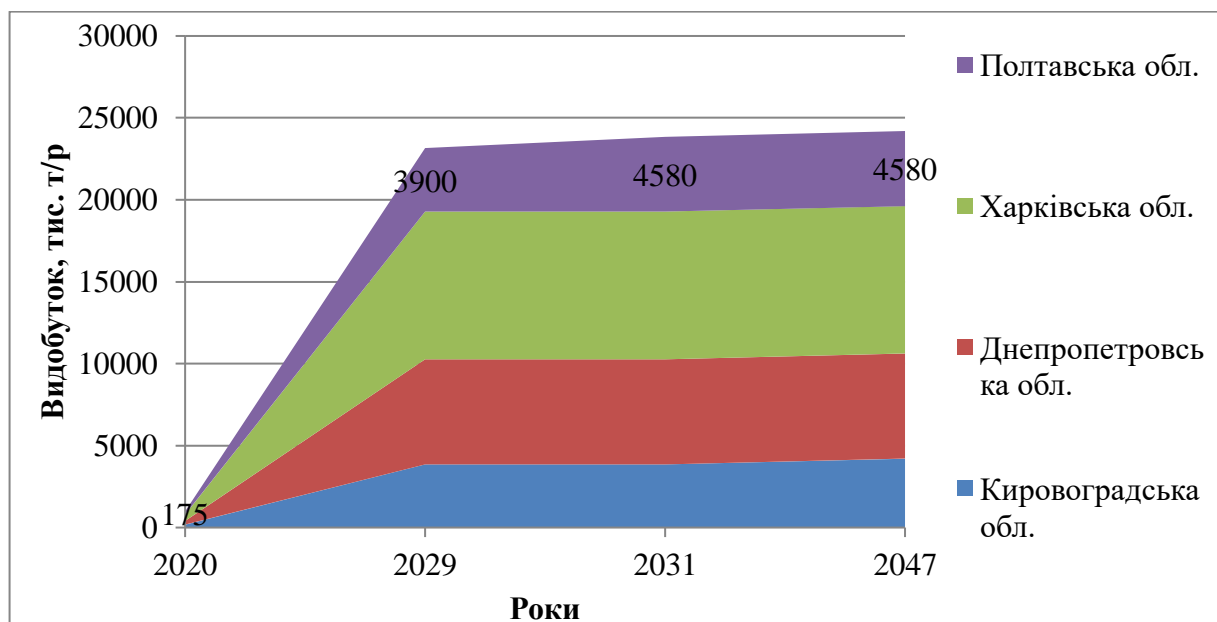


Рисунок 2 – Потенціал видобутку вугілля підприємствами буровугільного комплексу

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. Було досліджено потенціал непаливного використання похідних бурого вугілля у вигляді рідких та твердих речовин. За результатами дослідження модифікації бітумів смолою термодеструкції бурого вугілля (Таблиця 2) показано, що смола термодеструкції бурого вугілля найбільш ефективно підвищує penetрацію і найменше сприяє зниженню температур розм'якшення та пластичності.

Таблиця 2 – Вплив природи модифікатору на властивості бітумів

№ зразка	Модифікатор	Склад купажу, мас. %			Основні характеристики отриманих модифікованих бітумів		
		Бітум	Кумарон-інденова смола	Пластифікатор	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25 °С, м×10 ⁻⁴	Адгезія до скла, %
1	–	93,0	7,0	0	52	38	100
2	Смола термодеструкції бурого вугілля	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 олії	85,0	7,0	8,0	49	55	84
5	Гудрон з Орховицької олії (Україна)	85,0	7,0	8,0	52	40	78
6	Трансмійне 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

Властивості зразків бітумів, модифікованих смолою термодеструкції бурого вугілля, мають фактично відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-135:2007 та можуть бути використані для виробництва шламового ущільнення. Встановлено, що при модифікації бітумів первинними термопластичними та

вторинними еластомерних полімерами вдається значно вище покращити їх теплофізичні та експлуатаційні характеристик при сумісній модифікації зі смолами бурого вугілля після термодеструкції (табл. 3 – 4).

Таблиця 3 – Результати зміни властивостей бітумів при сумісній модифікації смолою бурого вугілля після термодеструкції та відходами гумової крихти

Композиція, мас. %	Температура топлення, °С	Термостійкість впродовж 2 годин, °С	Ударна в'язкість, кДж/м ²
1. Нафтовий бітум	50	50	4
2. Відходи гумової крихти – 20 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	55	60	6,5
3. Відходи гумової крихти – 30 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	65	80	8,5
4. Відходи гумової крихти – 40 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	75	100	10
5. Відходи гумового порошку – 20 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	58	65	7,5
6. Відходи гумового порошку – 30 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	69	85	10,5
7. Відходи гумового порошку – 40 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 5	78	105	12

Таблиця 4 – Результати зміни властивостей бітумів при сумісній модифікації севіленом та смолою бурого вугілля після термодеструкції

Композиція, мас. %	Температура топлення, °С	Термостійкість впродовж 2 годин, °С	Ударна в'язкість, кДж/м ²
Нафтовий бітум – 62 Севілен – 2 Наповнювач – тальк – 36	94	90	4,1 – 4,4
Нафтовий бітум – 54 Севілен – 3 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 43	104	100	5,4 – 5,8
Нафтовий бітум – 48 Севілен – 4 Смола бурого вугілля після термодеструкції – 48	124	118	6,5 – 6,9

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 бітумних композицій.

В результаті дослідження потенціалу використання смоли бурого вугілля після термодеструкції при модифікації дорожніх бітумів, показана помірність одержаних результатів в порівнянні з існуючими напрямками одержання полімер-модифікованих бітумів. Тому подальші дослідження непаливного напрямку застосування бурого вугілля присвячено визначенню потенціальної гібридної функціональності гумінових речовин бурого вугілля відносно широкого кола матеріалів.

Для визначення потенціальної функціональності гумінових речовин бурого вугілля були реалізовані дослідження якісних та кількісних характеристик трьох різних типів бурого вугілля. Встановлено, що показники елементного аналізу та виходу ГК коливаються в залежності від виходу летких речовин: найбільший вміст вуглецю був характерний для вугілля зразка 1 – 80,83 %; вміст кисню для вугілля зразків 2 та 3 були досить близькі – 24,11 та 29,12 %, відповідно.

Результати розрахунків визначення реакційно-здатних груп у ГК бурого вугілля за результатами ІЧ-спектроскопії наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 – 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 ± 0,2	0,059 ± 0,005	4,00 ± 0,02	1,98 ± 0,07
ГК2	2,5 ± 0,3	0,133 ± 0,007	2,86 ± 0,08	2,0 ± 0,10
ГК3	3,2 ± 0,2	0,040 ± 0,005	3,4 ± 0,10	0,8 ± 0,20

В результаті встановлено, що наявність значної кількості карбоксильних та гідроксифенольних груп визначає здатність ГК 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. ГК бурого вугілля, однією з найважливіших властивостей молекулярної структури є полярність. Також встановлено, що високу функціональність ГК зумовлює їх полярність, яка значною мірою підвищує реактивність активних периферичних груп.

Було проведено дослідження з визначення розмірів дисперсних часток ГР вугілля методом DLS – табл. 6. На підставі аналізу, було встановлено, що для ГР, отриманих при чотирьох різних методах їх одержання, характерне полідисперсний розмір часток, який становить від 52 до 380 нм.

Таблиця 6 – Характеристика наночастинок ГР бурого вугілля у поліелектролітних дисперсіях

Зразок ГР	С, 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 наведено мікроскопічні дослідження різних зразків ГР.

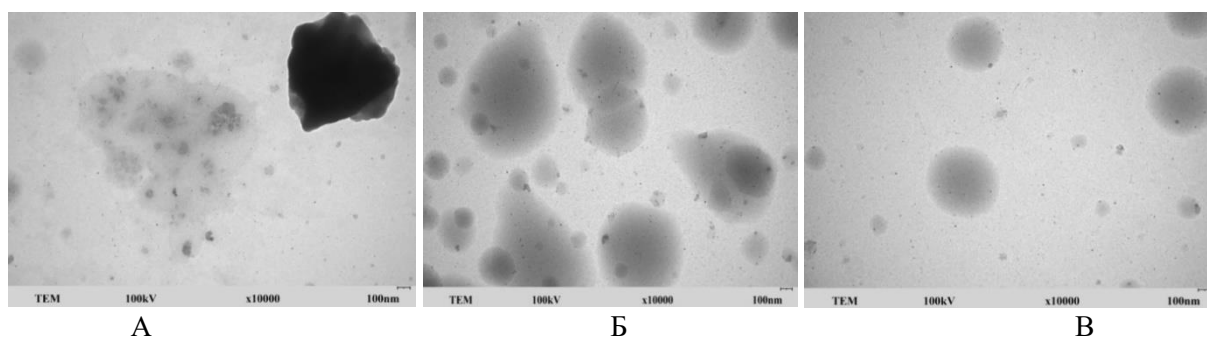


Рисунок 3 – Мікроскопічні дослідження ГР з різних типів бурого вугілля: А – ГР1, Б – ГР2, В – ГР3

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 ГР бурого вугілля свідчить про їх високу функціональність при створенні ефективних композитів при різному ступені вмісті ГР за рахунок наявності нанорозмірної частини полідисперсних ГР.

Подальші дослідження були спрямовані на формування наукових основ отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля різного типу та функціональної направленості: гідрогелі, плівки, композити та нанокompозити.

У **четвертому розділі** наведено дослідження з розробки наукових основ гібридної модифікації ГК гідрогелів желатину, її фізико-хімічні особливості, властивості та характеристики одержуваних гідрогелевих матеріалів згідно її реалізації.

З одержаних результатів дослідження впливу показників ступеня метаморфізму бурого вугілля (V^d , C^{daf} , O^{daf}_d) різних зразків на рівень умовної в'язкості гібридних гідрогелів желатину зроблено висновки, що зі збільшенням ступеня метаморфізму, виходу летких речовин та вмісту кисню у зразках бурого вугілля спостерігається зменшення умовної в'язкості

гідрогелей желатину так і до збільшення (зразок ГК2, ГК3), так і до зменшення (зразок ГК1) температури топлення часу желатинізації гідрогелей желатину – рис. 4 – 5.

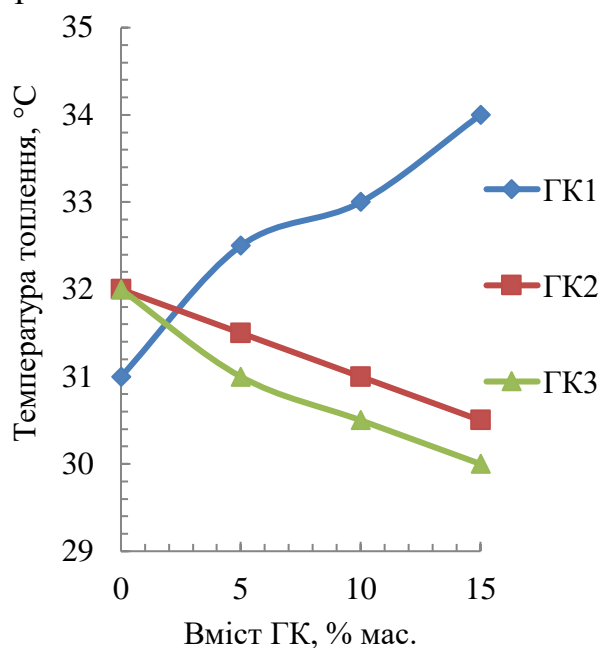


Рисунок 4 – Вплив вмісту ГК з різних зразків бурого вугілля, на рівень температури топлення гідрогелю желатину

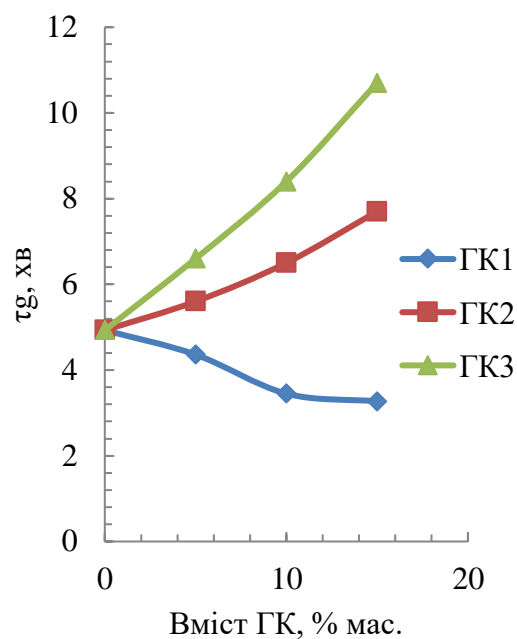


Рисунок 5 – Графічна залежність часу гелеутворення гідрогелю желатину від концентрації ГК у ньому

Методом ІЧ-аналізу були визначені найбільш характерні функціональні групи в системах желатин, ГК1, та желатин – ГК1, які відповідають за гібридну модифікацію ГК стосовно гідрогелів – рисунок 6. Також, 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. %) - рис. 7. Встановлено, що в ІЧ-спектрах вихідного розчину желатину та системи желатин+5 мас. % ГК подібні результати, що пов'язане зі значною кількістю желатину в зразку, через те його смуги перекривають характерні смуги ГК. Важливо наголосити, що у ІЧ-спектрі систем желатин+10 мас. % ГК смуга $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язків N–H та O–H, зсувається в бік більш низьких хвильових чисел (3270 см^{-1}). Це можна пояснити взаємодіями N-зв'язків між карбонільними групами атомів ГК в залишках желатину, що додатково підтверджує взаємодію між ГК і желатином. Через те, що молекули води обмежені тісними взаємодіями з частинами ГК, які запобігають їх кристалізації, фактично можна стверджувати, що спорідненість води до ГК має бути більшою, ніж до чистого желатину. Велика здатність ГК притягувати молекули води та взаємодіяти з ними повинна дозволити утворювати більшу кількість водневих зв'язків, підвищуючи щільність сітки водного гідрогелю желатину.

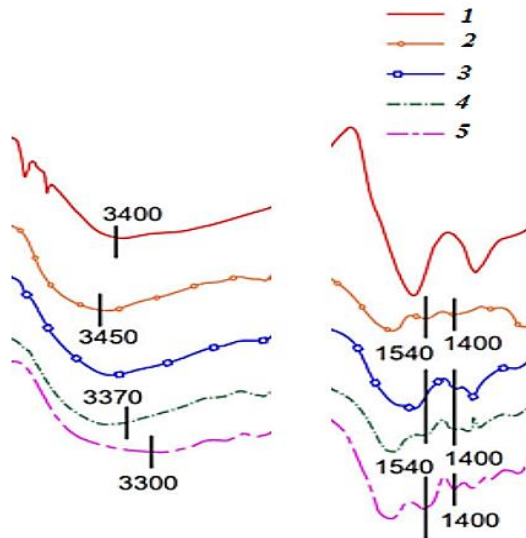


Рисунок 6 – ІЧ-спектри: 1 – ГК1, 1 – желатин, 3 – желатин+5 мас. % ГК1, 4 – желатин+10 мас. % ГК1, 5 – желатин +15 мас. % ГК1

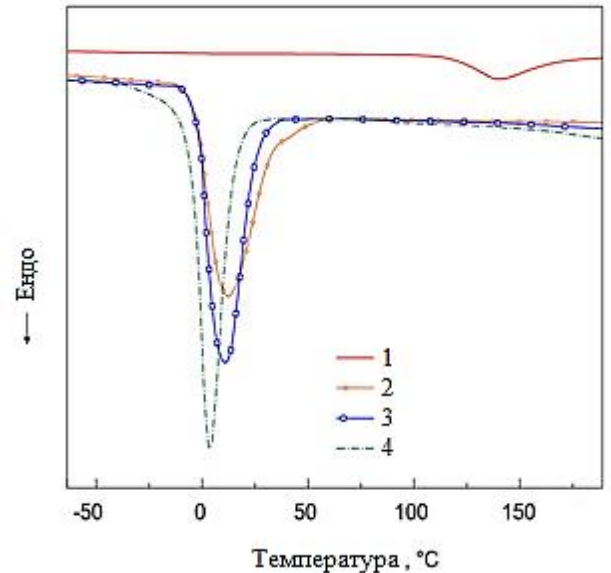


Рисунок 7 – Криві ДСК: 1 – ГК, 2 – желатин, 3 – желатин+15мас. % ГК, 4 – желатин +45 мас. % ГК

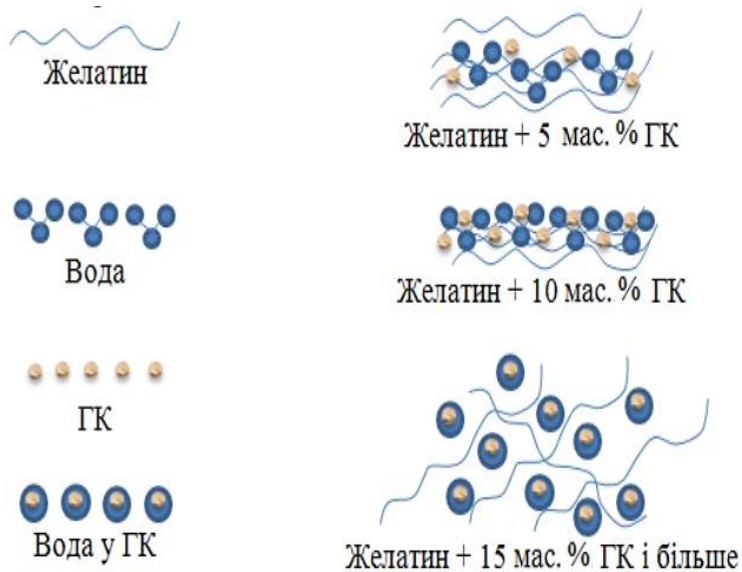


Рисунок 8 – Можливі структури ГК у гібридних гідрогелях желатину модифікованих ГК

його взаємодію з ГК. Фактично, у великих кількостях ГК впливають на вторинну структуру білка, запобігаючи організації ланцюгів желатину в домени потрійної спіралі та викликаючи утворення більш неупорядкованої організації. Показано, що в гібридних системах желатин-ГК ГК переважно взаємодіють з молекулами води та «секвеструють» їх, перешкоджаючи їх координації з ланцюгами желатину.

Були проведені дослідження експлуатаційних біодеградабельних гідрогелей желатину при гібридній модифікації ГК (табл. 7).

На рис. 8 наведено запропонований можливий варіант гібридного механізму модифікації желатину ГК, в якому представлено структури вихідних речовин та різних гідрогелей желатину при різному вмісті ГК. Показано, що гібридна модифікація ГК в системах желатин-ГК відбувається за механізмом матричного синтезу, який пов'язаний з конформаційними змінами вторинної структури желатину, желатин зазнає конформаційних змін через

Таблиця 7 – Властивості гібридних біодеградабельних гідрогелів желатину, модифікованих ГК

Зразок	Вміст ГК, мас. %	Ступінь набрякання, мас. %	Час появи цвілі, год	Час втрати липкості, хв
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

Встановлено, що збільшення концентрації ГК, залежно від властивостей вихідного вугілля, призводить як до збільшення (ГК1), так і до зменшення (ГК 2 і ГК3) температури руйнування гібридних гідрогелів желатину. Важливо відмітити, що гібридна модифікація ГК гідрогелів желатину при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів ГК. Також при гібридній модифікації ГК біодеградабельних гідрогелів завдяки посиленню процесів структуроутворення призводить до зменшення часу втрати липкості ними та дозволяє надати їм антибактеріальні властивості, які підсилюються аналогічно в ряду $ГК3 > ГК2 > ГК1$. Ефект посилення агломераційних процесів у досліджуваних зразках гібридних гідрогелевих композиціях желатину призводить до підвищення антисептичного впливу гумінових речовин за рівнем кількості виникнення плісняви і збільшується в аналогічному ряду $ГК3 > ГК2 > ГК1$.

За визначеним комплексом експлуатаційних властивостей одержані при гібридній модифікації ГК біодеградабельні гідрогелі желатину відповідають найбільш ефективним комерційних гідрогелів та рекомендовані для одержання антибактеріальних гелів, масок для шкіри людини, а також для виготовлення патчів для біологічно-активних речовин.

У **п'ятому розділі** наведено дослідження з розробки наукових основ гібридній модифікації ГК плівок на основі ПВС та ГПМЦ, її фізико-хімічні особливості, властивості та характеристики плівкових матеріалів згідно їх реалізації.

З одержаних результатів дослідження впливу показників ступеня метаморфізму бурого вугілля (V^d , C^{daf} , O^{daf}_d) 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 розчинів модифікованих ГК розчинів ПВС. При дослідженні фізико-хімічних особливостей і гібридній модифікації ГК ПВС методом ІЧ-спектроскопії були визначені характерні смуги систем ПВС-ГК та встановлено характер можливої взаємодії між функціональними групами ПВС

та ГК – рис. 9. Були досліджені 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 – рис. 10.

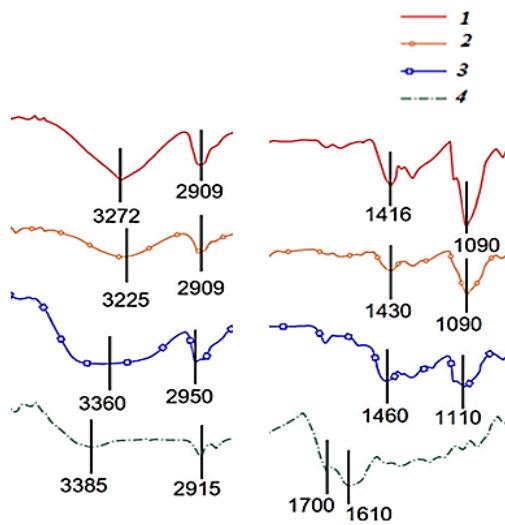


Рисунок 9 – ІЧ-спектри: 1 – ГК3, 2 – ПВС, 3 – ПВС +5 мас. % ГК3, 4 – ПВС+10 мас. % ГК3

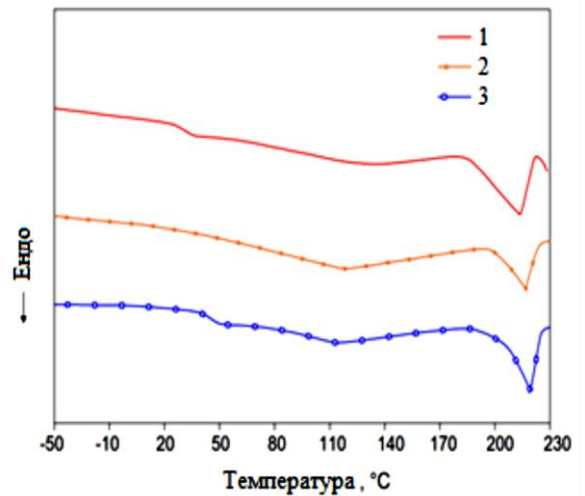


Рисунок 10 – ДСК-термограми: 1 – ПВС, 2 – ПВС +5 мас. % ГК3, 3 – ПВС+10 мас. % ГК3

На основі результатів ІЧ-спектроскопії, можна припустити, що при гібридній модифікації ГК ПВС розвивається диполь-дипольна взаємодія у вигляді водневого зв'язку між

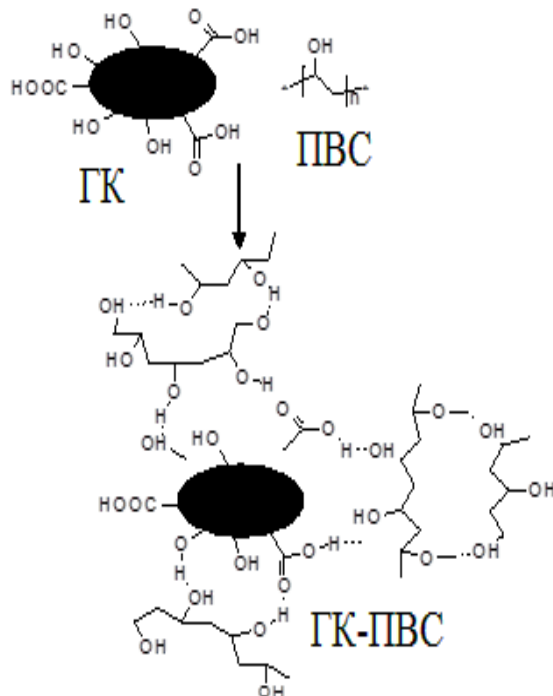


Рисунок 11 - Механізм гібридної модифікації ГК ПВС при зшиванні та утворенні структури систем ПВС-ГК

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 виникають деякі додаткові міжмолекулярні взаємодії, водневі зв'язки між ланцюгами ПВС внаслідок кристалізації під час процесу структурування ланцюгів. Механізм зшивання ланцюга ПВС та утворення систем ПВС-ГК схематично проілюстровано на рис. 11.

Були проведені дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації ГК біодеградабельних плівок ГПМЦ. Дослідження впливу гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ГПМЦ від вмісту різних типів ГК показало, що введення ГК до ГПМЦ

спричиняє збільшення інтенсивності процесів структуроутворення – рис. 12.

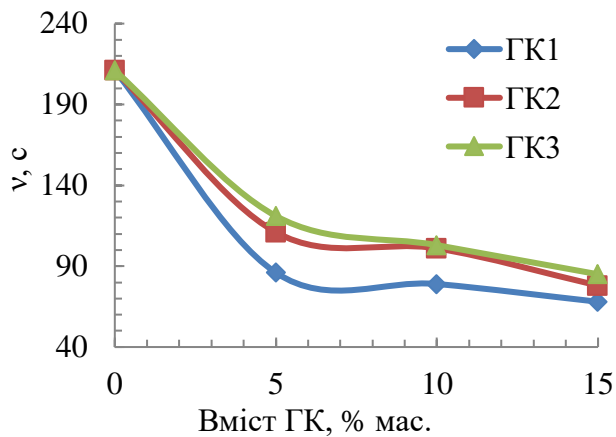


Рисунок 12 – Вплив гібридної модифікації ГК на умовну в'язкість розчинів ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

%, що відноситься до ендотермічного зневоднення; в інтервалі 150 – 570 °C із втратою маси 40,36 % мас, що можна пояснити розпадом ароматичних структур і розривом зв'язків С-С, розривом ланцюга прищепленого полімеру ГПМЦ та піролітичне розкладання ГПМЦ. Завдяки тому, що другий етап починається при температурі 150 °C, гібридні плівки ГПМЦ – 10 мас. % ГК мають високу термостабільність.

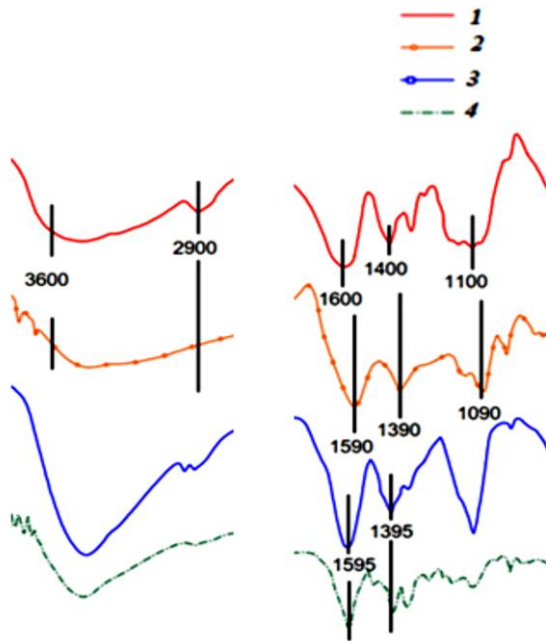


Рисунок 13 – ІЧ-спектри: 1 – вихідна ГПМЦ, 2 – вихідні ГК, 3 – система ГПМЦ 5 мас. % ГК, 4 – система ГПМЦ – 10 мас. % ГК

Визначені фізико-хімічні особливості технології гібридної модифікації ГК плівок ГПМЦ методом ІЧ-спектроскопії та ТГ-ДТГ – рис. 13 – 14. Смуга карбоксильних груп система ГПМЦ 5 мас. % ГК приблизно на 1595 см⁻¹ зміщується до іншого хвильового числа, що підтверджує, що ГК була успішно зшита з ГПМЦ шляхом багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксилатною групою. На основі зміни мас. % систему ГПМЦ – 10 мас. % ГК можна розділити на основні стадії розкладання: між 30 і 150 °C із втратою маси 14,94 мас.

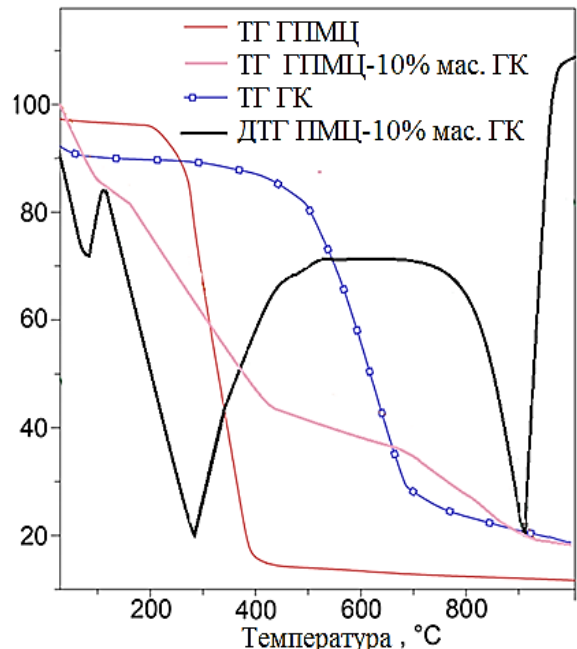


Рисунок 14 – Криві ТГ і ДТГ для системи ГПМЦ – 10 мас. % ГК

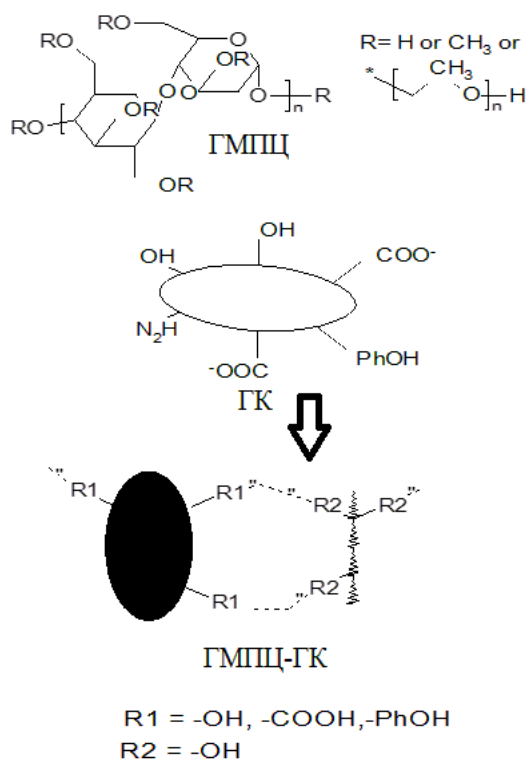


Рисунок 15 – Загальна схема гібридного матричного синтезу систем ГПМЦ – ГК

Загальна схема гібридного матричного синтезу систем ГПМЦ – ГК показана на рис. 15.

При дослідженні експериментальних властивостей біодеградабельних плівок ПВС, одержаних при гібридній модифікації ГК, було встановлено, що за рахунок механізму матричного синтезу спостерігається зниження водопоглинання, збільшення газопроникності, міцнісних характеристик та поява антибактеріальної здатності властивості плівок, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках по візуальним результатам мікроскопічних досліджень (табл. 8). Загалом, гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біоплівок на основі ПВС дозволяє отримати на їх основі високоміцні водостійкі плівки з антибактеріальними властивостями для

пакування вологих та сухих харчових та нехарчових товарів та продуктів, які відповідають найбільш ефективним комерційним біодеградабельним пакувальним плівкам.

Таблиця 8 – 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
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
	15	150	29	26	> 500

При дослідженні експериментальних властивостей біодеградабельних плівок ГПМЦ, одержаних при гібридній модифікації ГК, встановлено, що за

рахунок механізму матричного синтезу досягається підвищення водопоглинання, збільшення основних міцнісних характеристик та поява антибактеріальної здатності властивості плівок за показником часу появи плісняви у плівках – табл. 9.

Таблиця 9 – 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

Таким чином, гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє отримати міцні водорозчинні плівки з антибактеріальними властивостями для використання в якості пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання, які відповідають найбільш ефективним комерційним біодеградабельним пакувальним плівкам.

У шостому розділі наведено дослідження з розробки наукових основ гібридної модифікації ГР бурого вугілля при одержанні біодеградабельних композитних матеріалів на основі ПЛА.

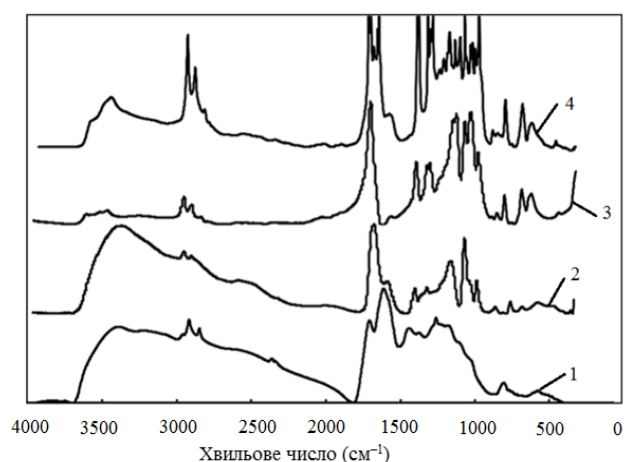


Рисунок 16 – ІЧ-спектри: 1 – ГР, 2 – молочна кислота, 3 – ПЛА, 4 – система ПЛА -ГР

В рамках дослідження фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації ГР вугілля ПЛА та біодеградабельних композитних матеріалів методом ІЧ-спектроскопії було встановлено механізм модифікації ГР вугілля відносно вихідного ПЛА, так і в вигляді композиційних матеріалів на основі ПЛА – рис. 16. Було встановлено, що наявність типових піків поглинання близько 1778 cm^{-1} пояснюється сильним розтягінням з утворенням естерних зв'язків. Крім того, спостерігається пік 1600 cm^{-1}

пов'язаний з включенням ароматичного зв'язку С=С з ГР. Фактично такі данні ГЧ-досліджень системи ПЛА-ГР свідчать про міжмолекулярний зв'язок між ПЛА і ГР при їх гібридній модифікації. Результати ДСК-аналізів показують, що на додаток до кристалізації ланцюгів ПЛА, ГР діють як активні центри для взаємодії з функціональними гідроксильними групами, викликаючи агрегування ланцюгів ПЛА та створення надмолекулярної структури в системах ПЛА-ГР. Запропоновано гібридний механізм зшивання ланцюга ПЛА та утворення структури систем ГР-ПЛА (рис. 17).

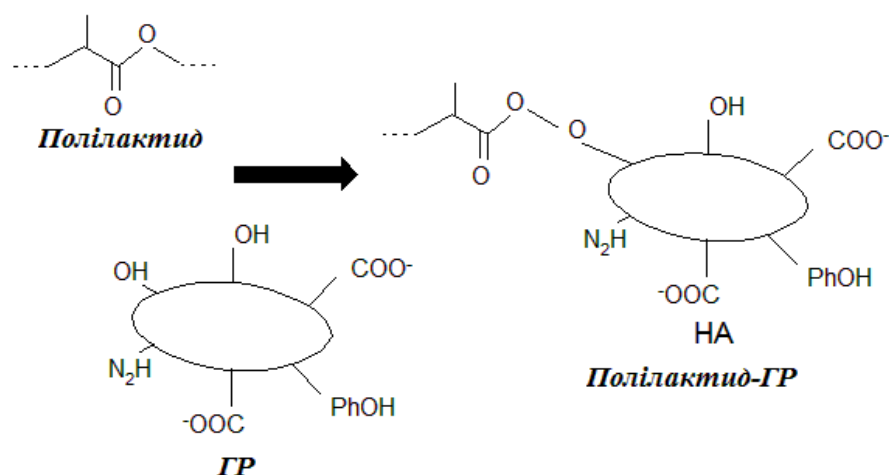


Рисунок 17 – Механізм гібридної модифікації ГР ПЛА

В рамках досліджень гібридної модифікації ГР при формуванні комплексу експлуатаційних властивостей біодеградабельних композитних та кавонаповнених композитів ПЛА встановлено зростання ударної в'язкості для наповнених кавовою гущею систем ПЛА-ГР в 2,5 рази для зразка зі вмістом гущі 50 % – табл. 10.

Таблиця 10 - Вплив гібридної модифікації ГР на комплекс експлуатаційних властивостей біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР

Вміст ПЛА, мас. %	Вміст відходів кавової гущі, мас. %	Тип ГР при їх вмісті 0,5 мас. %	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Руйнівна напруга при вигині, МПа	ПТР, г/10 хв.	Температура топлення, °С
60	40	ГР1	33	330	3,9	178
50	50		36	470	3,7	180
40	60		20	350	3,6	184
60	40	ГР2	36	350	3,7	180
50	50		39	500	3,5	182
40	60		22	390	3,4	186
60	40	ГР3	42	420	3,3	182
50	50		45	530	3,1	186
40	60		27	480	3,0	190

Встановлено, що при гібридній модифікації ГР ПЛА відбувається підвищення ударної в'язкості та руйнівної напруги при вигині в системі ПЛА – ГР, при цьому оптимальній вміст ГР в системах ПЛА-ГР становить 0,5 мас. % ГР. Було встановлено, що технологія гібридної модифікації в рамках одержання біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, 50 мас. % кавової гущі та ГР при вмісті 0,5 мас. % різних типів ГР в них дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації впродовж 6 місяців. Також було доведено гідрофобний характер поверхні усіх гібридних біодеградабельних наповнених композитів на основі ПЛА, кавової гущі та ГР до основних харчових середовищ, у вигляді чаю, кави, води, миючого засобу та кока-коли. Згідно технології гібридної модифікації ГР бурого вугілля при одержанні біодеградабельних композитних матеріалів на основі ПЛА були одержані мембрани, 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%, що відповідає характеристикам найбільш розповсюдженим комерційним мембранам для очистки води. Також було досліджено використання гібридної модифікації ГР при одержанні біодеградабельних нанокompозитів на основі ПЛА та ГР з ефективними спектрально-електричних характеристиками для одержання полімерних матриць та матеріалів для мікро- та наноелектроніки.

У сьомому розділі наведена розробка технологічних основ отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля. Були формалізовані двостадійні технологічні схеми отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля – рис. 18 – 20. Принципово перша стадія технології отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля включає виробництво гумінових речовин з бурого вугілля шляхом його подрібнення до отримання мікрочастинок, приготування суспензії в слабкому розчині луку та екстрагування, при механічному перемішуванні суспензії в реакторі-змішувачі. Друга стадія технологічного процесу отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля включає напрями одержання гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та нанокompозитів. 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, побутових та стічних вод від важких металів, органічних забруднювачів, підготовки води для питного водопостачання, очищення технологічних газів, рекуперації парів вуглеводнів та ГК та ГР, як гібридні модифікатори біодеградабельних матеріалів. Друга стадія технологічного процесу отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля включає напрями одержання гідрогелів, біоплівок, кавонаповнених композитів та нанокompозитів.

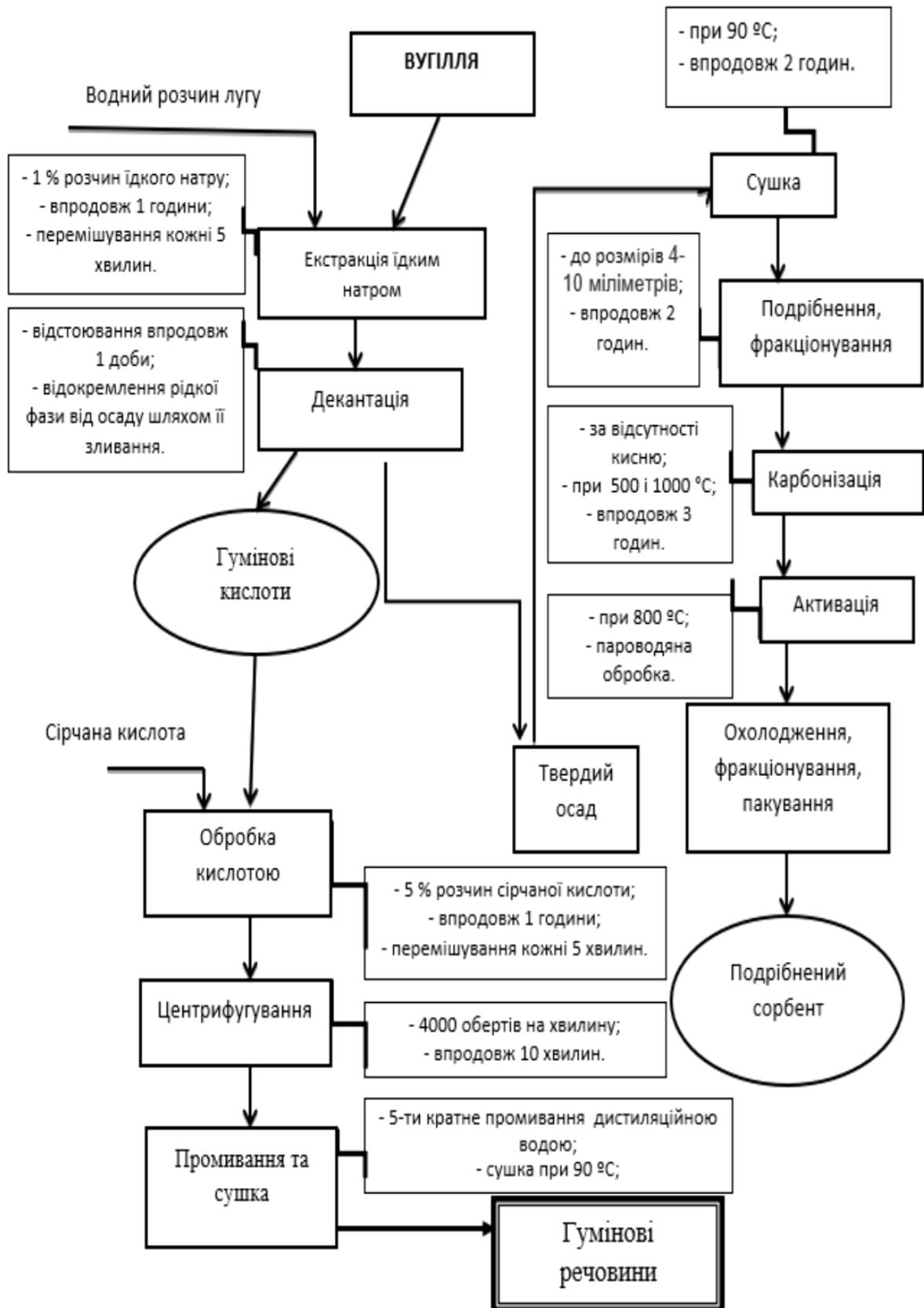


Рисунок 18 – Схема першої стадії технології отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля

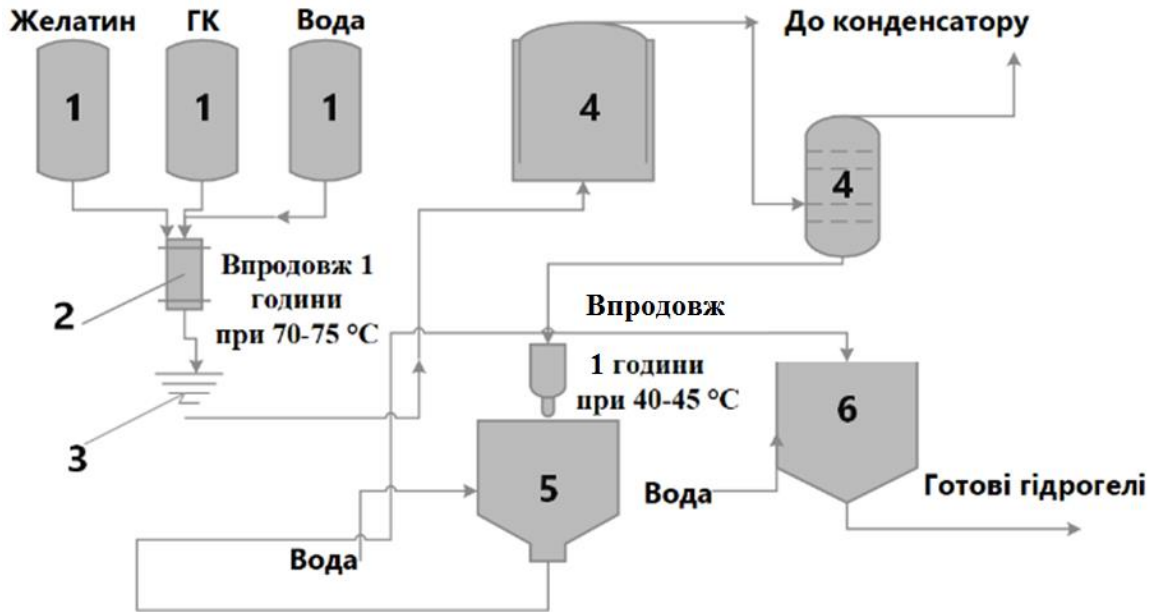


Рисунок 19 – Технологічна схема стадії гібридної модифікації ГК при одержанні біодеградабельних гідрогелей желатину : 1 – мірники-дозатори; 2 – змішувальний апарат; 3 – фільтр-прес; 4 – деаератор; 5 – формувальна ємність, 6 – ємність збору та промивання гідрогелю

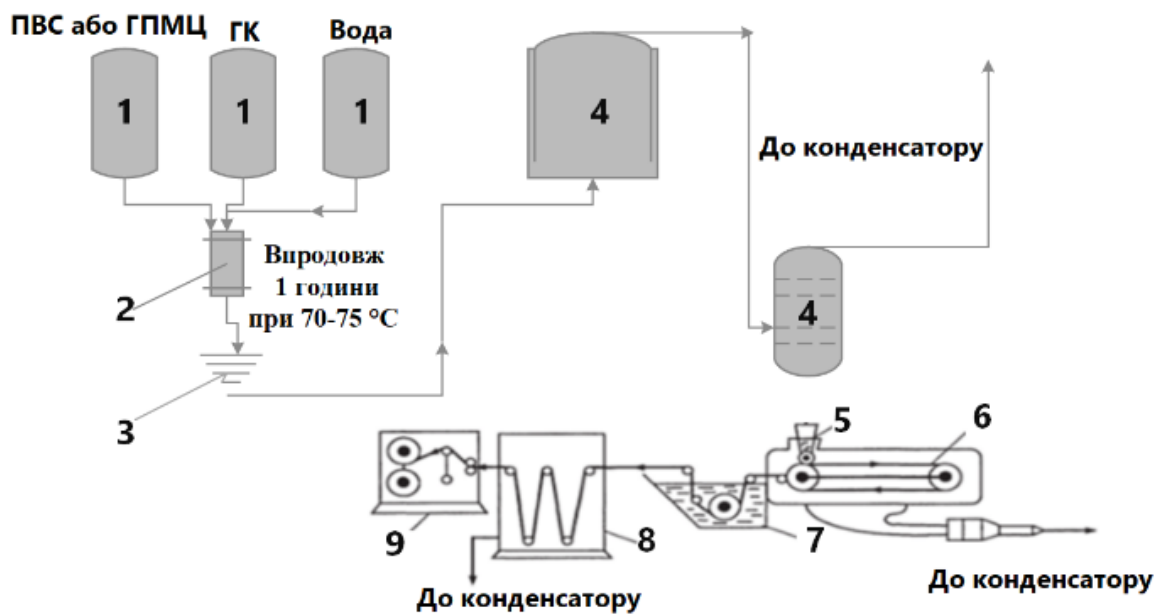


Рисунок 20 – Технологічна схема стадії гібридної модифікації ГК при одержанні біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ: 1 – мірники-дозатори; 2 – змішувальний апарат; 3 – фільтр-прес; 4 – деаератор; 5 – філь'єра; 6 – виливкова машина; 7 – гідравлічний затвор; 8 – камера досушування; 9 – приймальний пристрій

Показано розрахункову економічну ефективність процесів отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля у вигляді гідрогелів, біоплівків, кавонаповнених композитів та композитних матеріалів за рівнем їх рентабельності на рівні 37 – 47 %, що

відповідаю найбільш розповсюдженим комерційним біодеградабельним матеріалам.

ВИСНОВКИ

За результатами виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну проблему створення наукових основ отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля з підвищеним комплексом міцнісних 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. 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 «УХІН» (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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Лебедєв В.В., Тихомирова Т.С. Савченко Д.О., Лозовицький А.О., Литвиненко Є.І. Вивчення особливостей гелеутворення та реологічних процесів гідрогелів на основі желатину для косметології та медицини. *Інтегровані технології та енергозбереження*. №4. 2020. С. 3-10.

Здобувачем проаналізовано вплив компонентного складу гідрогелів на її в'язкість та процеси гелеутворення.

2. Lebedev V., Tykhomyrova T., Litvinenko I., Avina S., Saimbetova Z. Design and research of eco-friendly polymer composites. *Materials Science Forum*. №1006. 2020. P. 259-266.

Здобувачем на підставі одержаних експериментальних даних проаналізовано вплив компонентного складу біодеградабельних композицій на комплекс їх міцнісних характеристик.

3. Lebedev V., Tykhomyrova T., Lytvynenko O., Grekova A., Avina S. Sorption characteristics studies of eco-friendly polymer composites. *E3S Web of Conferences*. 2021. №280. P. 11001-1-11001-6.

Здобувачем на підставі одержаних експериментальних даних проаналізовані сорбційні характеристики композитів.

4. 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. №1038. P. 168-174.

Здобувачем виконано експерименти та трактування результатів дослідження біодеградабельних композицій в різних експлуатаційних середовищах, обґрунтовано підвищення значення сорбційної стійкості.

5. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological properties of polymers obtained from humic acids of ukrainian lignite. *Petroleum and Coal*. 2021. № 63 (3). P. 646-654.

Здобувачем висунуто ідею щодо модифікуючої дії гумінових кислот в полімерних гідро гелях.

6. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of humic acids from low-grade metamorphism coal for the modification of biofilms based on polyvinyl alcohol. *Petroleum and Coal*. 2021. № 63 (4). P. 953-962.

Здобувачем на підставі одержаних експериментальних даних проаналізовано вплив гумінових кислот на в'язкість та структурування біодеградабельних плівок.

7. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Лендич Є.С., Борисенко Л.М., Савченко Д.О., Мазченко М.В., Тихомирова Т.С., Литвиненко Є.І., Ворожбян 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.

Здобувачем виконано експерименти та трактування результатів дослідження антибактеріальних властивостей гелів на основі агар-агару.

8. Чжан Сяобінь, Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В. Використання гумінових кислот для модифікації біоплівки, виготовлених на основі полівинілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози. *Вуглехімічний журнал*. 2021. №6. С. 22-37.

Здобувачем на підставі одержаних експериментальних даних проаналізовано вплив модифікації гуміновими кислотами на властивості біоплівки.

9. Лебедев В.В., Чжан Сяобінь, 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*. №.2. 2022. С. 12-21.

Здобувачем розроблено основні технологічні схеми полімерних гідрогелів та біоплівки модифікованих гуміновими речовинами.

10. 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.

Здобувачем виконано експерименти та трактування результатів дослідження антибактеріальних властивостей біодеградабельних плівок на основі етерів целюлози.

11. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Тихомирова Т.С. Розробка та дослідження гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського*. Серія "Технічні науки". 2022. №3. Т. 33(72). С. 87-91.

Здобувачем висунуто ідею щодо модифікуючої дії гумінових кислот в біодеградабельних полімерних плівок.

12. Lebedev V. V., Miroshnichenko D. V., Mysiak V. R., Bilets D. Y., Tykhomirova 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. №87. С. 92-99.

Здобувачем виконано трактування результатів дослідження з розробки конструктивних біодеградабельних композицій.

13. 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.

Здобувачем досліджено процеси гелеутворення та реологічні властивості гідрогелів на основі агар-агару.

14. Lebedev V., Miroshnichenko D., Bilets D., Mysiak V. Investigation of Hybrid Modification of Eco-Friendly Polymers by Humic Substances. *Solid State Phenomena*. №334. 2022. P. 154-161.

Здобувачем висунуто ідею щодо модифікуючої дії гумінових кислот в полімерних біодеградабельних композиціях полілактиду.

15. Miroshnichenko, D.V.; Pyshyev, S.V.; Lebedev, V.V.; Bilets, D.Y. Deposits and Quality Indicators of Brown Coal in Ukraine. *Naukoviy Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2022. №3. P. 5-10.

Здобувачем виконано систематизацію основних джерел бурого вугілля в Україні.

16. 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. *Petroleum and Coal*. 2022. № 64. P. 539-546.

Здобувачем на підставі одержаних експериментальних даних проаналізовано гібридний вплив гумінових речовин на комплекс характеристик біодеградабельних композицій.

17. 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-Journal of Carbon Research*. 2022. № 8, P. 71.

Здобувачем висунуто ідею щодо модифікуючої дії гумінових кислот в полімерних гідро гелях гідроксипропілметилцелюлози.

18. 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.

Здобувачем виконано експерименти з одержання біодеградабельних композитів на основі полілактиду, кавової гущі та гумінових речовин.

19. Лебедев 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.

Здобувачем виконано трактування результатів дослідження комплексу експлуатаційних властивостей гібридних гумін-полімерних гідрогелей.

20. Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Tykhomyrova T.S., Kochetov M.S. Brown coal humic substances hybrid modified biodegradable composites wear simulation. *Colloquium-journal*. 2023. №9(168). P. 17-20.

Здобувачем виконано 3Д моделювання виробів з біодеградабельних композитів на основі полілактиду, кавової гущі та гумінових речовин.

21. Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Tykhomyrova T.S. Study of brown coal humic substances hybrid modification on sorption resistance of biodegradable materials. *Colloquium-journal*. 2023. №10(169). P. 26-28.

Здобувачем виконано експерименти та трактування результатів дослідження сорбційних властивостей біодеградабельних композитів.

22. Lebedev V., Miroshnichenko D., Tykhomyrova T., Kariev A., Zinchenko M., Bukatenko N., Filenko O. Design and research of environmentally friendly polymeric materials modified by derivatives of coal. *Petroleum and Coal*. 2023. № 65(2). P. 334-340.

Здобувачем на підставі одержаних експериментальних даних проаналізовано вплив гібридної модифікації гуміновими кислотами біодеградабельних композитів на основі полілактиду.

23. Лебедев 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. № 1. С. 7-11.

Здобувачем систематизовано дані по гібридної функціональності гумінових кислот в полімерних об'єктах різної природи.

24. Lebedev V., Miroshnichenko D. Study of brown coal humic substances hybrid modification technology for design biodegradable polymer materials. *Věda a perspektivy*. 2023. № 4(23). P. 222-228.

Здобувачем систематизовано дані по гібридній модифікації гуміновими кислотами в полімерних біодеградабельних композитах.

25. Lebedev V., Miroshnichenko D., Tykhomyrova T. Study of lignite humic acids hybrid modification technology of biodegradable films based on polyvinyl alcohol. *Technology Audit and Production Reserves*. 2023. №2(3(70)). P. 10–13.

Здобувачем доведена можливість підвищення міцності та експлуатаційних властивостей біоплівок полівінілового спирту шляхом їх модифікації різними видами гумінових кислот бурого вугілля.

26. Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Lebedeva K.O., Cherkashina A.M., Kariev A.I. Brown coal humic substances hybrid modified biologically active polymeric hydrogel materials research. *Colloquium-journal*. 2023. №12(171). P. 54-57.

Здобувачем проведенні реологічні, кондуктометричні та мікроскопічні дослідження.

27. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Черкашина Г.М., Литвиненко Є.І. Технологія гібридній модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля плівок гідроксипропілметилцелюлози. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2023. № 1. С. 10-14.

Здобувачем досліджено біодеградацію плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози.

28. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Литвиненко Є.І., Соловей Л.В. Дослідження особливостей гібридній функціональності гумінових кислот та речовин бурого вугілля. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського*. Серія “Технічні науки”. 2023. №2. Т.34 (73). С. 20-24.

Здобувачем встановлено, що наявність різноманітних реакційно-здатних функціональних груп є індикатором реакційної здатності гумінових кислот бурого вугілля.

29. Lebedev, V., Miroshnichenko, D., Savchenko, D., Bilets, D., Mysiak, V., Tykhomyrova, T. Computer Modeling of Chemical Composition of Hybrid Biodegradable Composites. *Lecture Notes on Data Engineering and Communications Technologies*. 2023. №178. P. 446 – 458.

Здобувачем проведено математичне моделювання оптимізованого складу гібридних біодеградабельних композицій на основі кавової гущі та гумінових речовин.

30. Lebedev V., Tykhomyrova T., Miroshnichenko D., Filenko O., Kariev A., Grigorova T. Design and research of environmental friendly polymeric materials modified by humic substances. *AIP Conference Proceedings*. 2023. №2684 (1). P. 040014-1-040014-7.

Здобувачем вивчено вплив кавової гущі, відходів лушпиння та гумінових речовини на комплекс фізико-механічних властивостей екологічно чистих полімерних матеріалів.

31. Lebedev V., Miroshnichenko D., Pyshyev S., Kohut A. Study of hybrid humic acids modification of environmentally safe biodegradable films based on hydroxypropyl methyl cellulose. *Chemistry and Chemical Technology*. 2023. Vol. 17. №2, P. 357–364.

Здобувачем встановлено механізм гібридної модифікації гідроксипропілметилцелюлози різними типами гуміновими кислотами.

32. Лебедєв, В. В. Мірошніченко Д. В., Лаврова І. О., Черкашина Г. М. Вивчення непаливного застосування похідних бурого вугілля для модифікації бітумів. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2023. № 4. P. 17-26.

Здобувачем вивчено вплив похідних бурого вугілля на властивості бітумів.

33. Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Богоявленська О.В., Литвиненко Є.І., Соловей Л.В., Дослідження непаливного застосування похідних бурого вугілля при одержанні мембран на основі гібридних біодеградабельних матеріалів. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2024. № 1. P. 51-58.

Здобувачем вивчено вплив похідних бурого вугілля на властивості мембран на основі гібридних біодеградабельних матеріалів.

34. Lebedev V., Miroshnichenko D., Vytrykush N., Pyshyev S., Masikevych A., Filenko O., Tsereniuk O., Lysenko L. Novel biodegradable polymers modified by humic acids. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. Vol. 313. P. 128778.

Здобувачем встановлено вплив модифікації різними типами гуміновими кислотами на ступінь впорядкованості різних біодеградабельних полімерів.

35. Xiaobin Zhang, Lebedev V., Miroshnichenko D., Pyshyev S., Savchenko D. Properties of polymers obtained from humic acids. *Сучасні технології переробки паливних копалин: Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, Харків, НТУ «ХПІ», 2021. С. 5–6.*

Здобувачем встановлені основні технічні властивості гумінових кислот.

36. Xiaobin Zhang, Lebedev V., Miroshnichenko D., Pyshyev S., Savchenko D. Technological properties of polymers obtained from humic acids of Ukrainian lignite. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я MicroCAD-2021: Матеріали ХХІХ міжнародної науково-практичної конференції, Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 259.*

Здобувачем встановлені основні кількісні характеристики гумінових кислот.

37. Лебедєв В.В., Тихомирова Т.С., Букатенко Н.О., Григорова Т.К., Литвиненко О.О., Лозовицький А.О. Моделювання та розробка дизайну виробів з екологічно безпечних пластиків для благоустрою міських просторів. *Інноваційні технології в архітектурі і дизайні: Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, Харків: Харківський національний університет будівництва і архітектури, 2021. С. 390–391.*

Здобувачем релізовано моделювання виробів з екологічно безпечних пластиків.

38. Lebedev V., Tykhomyrova T., Lozovytskyi A., Grigorova T., Filenko O., Cherkashina A. Sorption studying of environmentally friendly polymeric materials, *Проблеми надзвичайних ситуацій PES-2021*: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2021. С. 293-294.

Здобувачем встановлені основні сорбційні властивості полімерних матеріалів, модифікованих гуміновими кислотами.

39. Lebedev V., Miroshnichenko D., Zhang Xiaobin, Pyshyev S., Savchenko D. The use of humic acids from low-grade metamorphism coal for the modification of biofilms based on polyvinyl alcohol. *Вугільна теплоенергетика: шляхи реконструкції та розвитку*: Збірка наукових праць XVII Міжнародної науково-практичної конференції, Київ: Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, 2021. С. 4–8.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими кислотами на реологічні показники біоплівок.

40. Лебедев В.В., Тихомирова Т.С., Лозовицький А.О., Філенко О.М., Григорова Т.К. Дослідження та оптимізація складу екологічно чистих полімерних матеріалів будівельного призначення. *Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті*: Матеріали XIX Міжнародної науково-технічної конференції, Харків: УкрДУЗТ, 2021. С. 239–240.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими кислотами на експериментальні характеристики біопластиків.

41. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Чжан Сяобін, Пиш'єв С.В. Родовища та показники якості бурого вугілля. *Перспективи хімії в сучасному світі*: Матеріали I Інтернет-конференції молодих вчених, Житомир: ЖДУ ім. І. Франка, 2021. С. 66 –67.

Здобувачем проведено аналіз характеристик якості бурого вугілля за даними українських видобувних підприємств.

42. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Білець Д.Ю., Мисяк В.Р., Вінник А.М., Реука Ю.В., М'ягкохліб І.І. Дослідження гумінових кислот та речовин, як гібридних модифікаторів полімерів. *Сучасні технології переробки паливних копалин*: Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 2022. – С. 27-30.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими кислотами на технологічні властивості полімерів.

43. Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Mysiak V.R., Bilets D.Yu., Tykhomyrova T.S., Savchenko D.O. Hybrid eco-friendly biodegradable construction composites modified by humic substances. *Актуальні проблеми інженерної механіки 2022*: Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції, Одеса: Одеській державній академії будівництва та архітектури, 2022. С. 127-128.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими кислотами на конструкторні властивості біокомпозитів.

44. Савченко Д.О., Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Білець Д.Ю., Мисяк В.Р., Вінник А.М., Реука Ю.В., М'ягкохліб І.І. Особливості гібридної модифікації полімерів гуміновими кислотами та речовинами бурого вугілля . *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості APGIP-11: Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції*, Львів,: Видавництво Львівської політехніки, 2022. С.279-280.

Здобувачем встановлено механізм гібридної модифікації гуміновими кислотами біоплівок на основі полівінілового спирту.

45. Lebedev V., Miroshnichenko D., Bilets D., Tykhomyrova T., Mysiak V. Research of hybrid modification of eco-friendly polymers by humic substances. *Проблеми надзвичайних ситуацій PES-2022: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*, Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2022. С. 171-172.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими речовинами на біодеградабельні полілактидні матеріали.

46. Lebedev V., Miroshnichenko D., Savchenko D., Bilets D., Mysiak V., Tykhomyrova T. Computer modeling of optimal chemical composition of hybrid biodegradable composites. *Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» ІТОИТ-2022: Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції*, Черкаси : ЧДТУ, 2022. С. 129-130.

Здобувачем проведено комп'ютерне моделювання гібридної модифікації гуміновими речовинами полілактидних композитів.

47. Sahalai D., Lebedev V., Miroshnichenko D., Bilets D., Mysiak V., Sinitsyna A. Hybrid biopolymer nanocomposite materials for ecological and biomedical applications. «*Nanomaterials: Applications & Properties*» (IEEE NAP-2022): abstracts of 2022 IEEE 12th International Conference, Kraków: Silesian University of Technology-IEEE Nanotechnology Council-Sumy State University, 2022. С. 01nnsa -28.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими речовинами на біологічну-активність полімерних мембран.

48. 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.

Здобувачем виконано експерименти та трактування результатів дослідження біодеградабельних наноконпозицій з гуміновими речовинами.

49. 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. (Scopus, Україна).

Здобувачем виконано експерименти та трактування результатів дослідження біодеградабельних наноконпозицій з гуміновими речовинами.

50. Мазченко М.В., Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д. О., Вінник А.М., Реука Ю.В., М'ягкохліб І.І. Розробка екологічно безпечних полімерних композицій з використанням кавових відходів та гумінових речовин. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я MicroCAD-2022: Матеріали XXX Міжнародної науково-практичної конференції*, Харків: НТУ «ХПІ», 2022. С. 449.

Здобувачем встановлено вплив гібридної модифікації гуміновими речовинами на експлуатаційні характеристики полімерних композицій.

51. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Литвиненко Є.І. Дослідження хімічно-фізичних особливостей похідних бурого вугілля для оцінки потенціалу їх гібридної функціональності. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доп. VI Міжнародної науково-технічної конференції, Харків: НТУ "ХПІ", 2023. – С. 48-50.

Здобувачем встановлено рівень потенціалу гібридної модифікації гуміновими речовинами відносно полімерних композицій.

52. 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 / Miroshnichenko, V.V. Lebedev, X. Zhang, D.Y. Bilets, S.V. Pyshyev, I.* – Riga, Latvia: “Baltija Publishing”, 2022. – 264 p. – С. 177–203.

Здобувачем виконано трактовку наявних емпіричних моделей та моделей з урахуванням відхилень від ідеальності стосовно експериментально одержаних значень в'язкості сумішей кам'яновугільних смол.

53. Lebedev V.V. The Rational Use of Lignite Resources. *Advances in Environmental Research: Scientific monograph / D. Miroshnichenko, S. Pyshyev, V. Korchak, M. Shved, K. Lebedeva, A. Cherkashina, D. Savchenko, N. Klochko, T. Tykhomyrova.* – New York, USA: “Nova Science Publishers”, 2023. V. 97. – 247 p. – С. 1–62.

Здобувачем висунуто ідею щодо модифікуючої дії гумінових кислот в полімерних гідро гелях.

54. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Чжан Сяобінь, Пиш'єв С.В., Савченко Д.О. Спосіб застосування гумінових кислот вугілля низького ступеня метаморфізму для виробництва гідрогелів: пат. UA 148002 Україна. МПК C08F8/00; заявл. 15.03.2021. опубл. 23.06.2021, Бюл. № 29.

Здобувачем виконано дослідження в'язкості гідрогелів впродовж їх модифікації гуміновими кислотами.

55. Мірошніченко Д.В., Лебедев В.В., Штефан В.В., Богоявленська О.В., Пиш'єв С.В. Спосіб застосування гумінових кислот вугілля низького ступеня метаморфізму для модифікування біоплівки на основі полівінілового спирту: пат. UA 152064 Україна. МПК C08F8/00; заявл. 07.06.2022. опубл. 19.10.2022, Бюл. № 42.

Здобувачем виконано оптимізацію складу біоплівки на основі полівінілового спирту впродовж їх модифікації гуміновими кислотами.

56. Мірошниченко Д.В., Лебедєв В.В., Близнюк О.В., Богоявленська О.В. Спосіб одержання біодеградабельних екологічно безпечних полімерних композитів: пат. 153067 Україна. № u202203834; заявл. 14.10.2022; опубл. 17.05.2023, Бюл. № 20.

Здобувачем виконано оптимізація складу екологічно безпечних полімерних композитів впродовж їх модифікації гуміновими кислотами.

АНОТАЦІЯ

Лебедєв В.В. Наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно–мастильних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2024 р.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля, які мають здатність до біодеградації, підвищені міцнісні та експлуатаційні характеристики при наданні їм антибактеріальності.

Доведено високу функціональність гумінових речовин бурого вугілля завдяки наявності в їх хімічній структурі великої кількості різноманітних функціональних груп, які визначають їх здатність виступати гібридним модифікатором по відношенню до широкого кола матеріалів різного типу та функціональної спрямованості (гідрогелі, плівки та композити) за рахунок наступних механізмів: хімічної взаємодії, диполь-дипольної взаємодії у вигляді систем водневих зв'язків, конформаційних змін у структурі різних матеріалів і речовин.

Сформовано основи фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля гідрогелів желатину, яка відбувається за механізмом матричного синтезу, пов'язаного з конформаційними змінами вторинної структури желатину, перегруповуванням первинних амідів у суміші желатину з гуміновими кислотами вугілля, які в основному взаємодіють з молекулами води і «секвестують» їх, перешкоджаючи їх координації з ланцюгами желатину, що призводить до посилення процесів структуроутворення, покращення пружних, механічних і експлуатаційних властивостей полімерних гідрогелів при наданні їм антибактеріальних властивостей.

Сформовано основи фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації плівок ПВС гуміновими речовинами бурого вугілля, яка відбуваються за механізмом матричного синтезу та пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС і гідроксильними і карбоксильними групами гумінових кислот бурого вугілля, в той же час виникають деякі додаткові надмолекулярні

взаємодії між функціональними групами гумінових речовин бурого вугілля і ПВС, підвищується кристалізація ланцюгів ПВС, що дозволяє отримати гібридні плівки з підвищеною міцністю і водостійкістю при забезпеченні антибактеріальних властивостей.

Сформовано основи фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації плівок ГПМЦ гуміновими речовинами бурого вугілля, яка відбувається за механізмом матричного синтезу пов'язаного зі зшиванням ГПМЦ за рахунок багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксильною групою гумінових речовин вугілля, що зі збільшенням вмісту гумінових речовин бурого вугілля в розчинах ГПМЦ, супроводжується агломерацією та посиленням процесів структуроутворення полімерів та дозволяє отримувати гібридні плівки з підвищеною міцністю та водостійкістю із забезпеченням антибактеріальних властивостей.

Сформовано основи фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації полілактиду гуміновими речовинами бурого вугілля, яка відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок міжмолекулярних зв'язків між полілактидом і гуміновими речовинами бурого вугілля, підвищення ступеня кристалізації та виникнення міжмолекулярних та складноестерних зв'язків з утворенням більш жорсткої сітчастої структури, що дозволяє збільшити комплекс міцнісних властивостей гібридних композитів. Обґрунтовано фізико-хімічні принципи виробництва біодеградабельних гібридних матеріалів і наповнених композитів на основі полілактиду, кавової гущі та гумінових речовин з їх вмістом 0,5 % мас. з високими міцностними (максимальні ударна в'язкість 45 М кДж/м² та межа міцності при згині 520 МПа), мембранними (селективність по відношенню Cu^{2+} – 95 % та Pb^{2+} – 94 %; а для таких Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , та Co^{2+} – 82 – 89%) та електричними (опір 25 – 31 $\Omega \text{ sq}^{-1}$) властивостями.

Розроблені двостадійні схеми технологічних процесів отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля. При цьому на першій стадії одержують гумінові речовини бурого вугілля – гібридні модифікатори, а на другій стадії здійснюють гібридну модифікацію біодеградабельних гідрогелів, плівок і композитів отриманими на першій стадії модифікаторами. Оцінка економічної ефективності технологій виробництва гібридних біорозкладних желатинових гідрогелів, гібридних біодеградабельних плівок ПВС і ГПМЦ, гібридних біодеградабельних композитів на основі ПЛА, кавових відходів і гумінових речовин показала, що рентабельність виробництва становить до 40 %.

Результати розробки науково-технологічних основ виробництва гібридних полімерних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля, пройшли успішні випробування в умовах ТОВ «ЄВА ГЛОБАЛ ТЕХНОЛОДЖІ», ТОВ «НВП «МАТЕРІАЛ ВІЗАРД» та ПАТ «Хімфармзавод» Червона зірка» та виконано роботи з отримання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля, що засвідчено протоколом випробувань.

Ключові слова: технологія вугілля, буре вугілля, гумінові кислоти, гумінові речовини, модифікація, гібриди, біодеградабельні полімери, гідрогелі, біоплівки, композити.

SUMMARY

Lebedev V.V. Scientific basis of obtaining hybrid polymer materials modified by brown coal humic substances. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and fuels and lubricants – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, 2024.

The manuscript is devoted to the development of the scientific and technological bases of the use of brown coal humic substances for the creation of hybrid-modified materials that have the ability to biodegrade, increased strength and operational characteristics while providing them with antibacterial properties.

The high functionality of brown coal humic substances has been proven due to the presence in their chemical structure of a large number of different functional groups, which determine their ability to act as a hybrid modifier in relation to a wide range of materials of different types and functional orientation (hydrogels, films and composites) due to the following mechanisms: chemical interaction, dipole-dipole interaction in the form of hydrogen bond systems, confirmatory changes in the structure of various materials and substances.

The basis of the physical and chemical features of the hybrid modification of brown coal humic acids of gelatin hydrogels was formed, which occurs according to the mechanism of matrix synthesis associated with conformational changes in the secondary structure of gelatin, the rearrangement of primary amides in the mixture of gelatin with humic acids of coal, which mainly interact with water molecules and "sequester" them, preventing their coordination with gelatin chains, thanks to the strengthening of the structure formation processes, improving the elastic, mechanical and operational properties of polymer hydrogels while providing them with antibacterial properties.

The foundations of the physicochemical features of the hybrid modification of PVA films by brown coal humic substances, which occurs according to the mechanism of matrix synthesis and are associated with dipole-dipole interactions in the form of a hydrogen bond between the hydroxyl group of the PVA chains and the hydroxyl and carboxyl groups of humic acids of coal, have been established, in at the same time, some additional supramolecular interactions occur between the functional groups of brown coal humic substances and PVA, the crystallization of PVA chains increases, which allows obtaining hybrid films with increased strength and water resistance when provided antibacterial properties.

The basis of the physico-chemical features of the hybrid modification of HPMC films by brown coal humic substances has been formed, which occurs according to the mechanism of matrix synthesis, which is associated with the crosslinking of HPMC through a multipoint chelate interaction with the carboxylate group of brown coal humic substances, which is accompanied by an increase in the

content of brown coal humic substances in HPMC solutions agglomeration and strengthening of polymer structure formation processes, which allows obtaining hybrid films with increased strength and water resistance while providing antibacterial properties.

The foundations of the physicochemical features of the hybrid modification of polylactide by brown coal humic substances have been established, which occurs according to the mechanism of matrix synthesis due to intermolecular bonds between polylactide and brown coal humic substances an increase in the degree of crystallization and the occurrence of intermolecular and ester bonds with the formation of a more rigid mesh structure, which allows to increase the set of strength properties of hybrid composites. The physico-chemical principles of the production of biodegradable hybrid materials and filled composites based on polylactide, coffee grounds and humic substances with their content of 0.5% by mass are substantiated. with increased strength (impact strength up to 45 kJ/m² and destructive bending stress up to 520 MPa), membrane (selectivity in relation to Cu²⁺ – 95% and Pb²⁺ – 94%; and for such metals as Cd²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺ and Co²⁺ from 82 up to 89%) and electrical (resistance from 25 to 31 Ω sq⁻¹) properties.

Two-stage technological schemes of technologies for the use of brown coal humic substances as hybrid modifiers of materials were developed. At the same time, at the first stage of technologies for the use of brown coal humic substances to hybrid-modified materials, they are obtained, and at the second stage, hybrid modification of brown coal humic substances of various types of materials takes place: hydrogels, biofilms and composites. The evaluation of the economic efficiency of the technologies for the production of hybrid biodegradable gelatin hydrogels, hybrid biodegradable films of PVA and HPMC, and hybrid biodegradable coffee-filled composites based on PLA and humic substances showed that the profitability of production was up to 40%.

The results of the development of the scientific and technological bases for the production of hybrid polymer materials modified by brown coal humic substances passed successful tests under the conditions of LLC «EVA GLOBAL TECHNOLOGY», LLC «NVP «MATERIAL VIZARD» and PJSC «Khimpharmzavod «Chervona Zirka», performed work on obtaining hybrid polymer materials using humic substances of lignite is certified by the test protocol.

Key words: coal technology, brown coal, humic acids, humic substances, modification, hybrids, biodegradable polymers, hydrogels, biofilms, composites.

