

Міністерство освіти і науки України

**Луцький національний технічний університет
Факультет митної справи, матеріалів та технологій
Кафедра матеріалознавства**

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «БАКАЛАВР»**

**РОЗРОБКА БІОКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ
ЛІГНІНОМ / DEVELOPMENT OF
BIOCOMPOSITES FILLED WITH LIGNIN**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Індустріальний інжиніринг і менеджмент»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМ(ПМ) – 41
Сьомак Любов Володимирівна

(підпис)

Керівник:
к.т.н., доцент
Садова Оксана Леонідівна

(підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту
«__» _____ 20__ р.
к.т.н., доцент
Гарант освітньої програми:
Гусачук Дмитро Анатолійович

(підпис)

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій
Кафедра матеріалознавства
Ступінь вищої освіти: бакалавр
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Спеціальність: 132 Матеріалознавство
Освітня програма: Індустріальний інжиніринг і менеджмент

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

Мельничук М.Д.

« 11 » лютого 2025 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Сьомак Любові Володимирівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка біокompatибільних нановолокон

керівник роботи к.т.н., доц. Садова Оксана Леонідівна

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від « 01 » лютого 2025 року № В/О-01

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи « 05 » червня 2025 р.

3. Вихідні дані до роботи вихідні компоненти матеріалу, технологія формування, режими ТД

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1 Вступ, 2 Технічне обґрунтування, 3 Характеристика вихідних компонентів та методи досліджень, 4 Експериментальна частина, 5 Висновки, Список використаних джерел

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1 л. ф. А4 - Завдання роботи та актуальність (а.1)

1 л. ф. А4 - Характеристика вихідних матеріалів (а.2)

1 л. ф. А4 - Методи досліджень (а.3)

4 л. ф. А4 - Результати досліджень (а.4-7)

1 л. ф. А4 - Висновки (а.8)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н.Контроль	Мисковець С.В., к.т.н. доц.	11.02.2025	12.06.2025

7. Дата видачі завдання «11» лютого 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1	Технічне оформлення	06.05.2025	виконано
2	Характеристика вихідних матеріалів та методики досліджень	20.05.2025	виконано
3	Експериментальна частина	03.06.2025	виконано

Здобувач вищої освіти _____ (прізвище) Сьомак Л.В. (прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи _____ (прізвище) Садова О.Л. (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Сьомак Л.В. Розробка біокомпозитів, наповнених лігніном. Рукопис.

Кваліфікаційна робота бакалавра ОП «Індустріальний інжиніринг і менеджмент» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

В даній кваліфікаційній роботі подано аналіз літературних джерел, характеристику вихідних матеріалів та методи дослідження біокомпозитів, досліджено вплив лігніну на механічні властивості біокомпозитів (міцність на стисканні) за різних режимів формування. Проведено хімічний аналіз лігніну, який піддавали очищенню від сірки.

Бакалаврська робота складається з пояснювальної записки та додатків. Пояснювальна записка містить 48 сторінок, 14 рисунків, 1 таблицю та включає список з 28 літературних джерел. Графічна частина складається з 8 листів формату А4, представлених у додатку А.

Ключові слова: біокомпозит, лігнін, термічна обробка, міцність на стискання.

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	БР 2504.00.00.000 ПЗ			
Розробила	Сьомак				Розробка біокомпозитів, наповнених лігніном	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевірив	Садова						3	48
Н. Контр	Мисковець				ЛНТУ, каф. матеріалознавства гр. ПМ(ПМ)-41			
Затв.	Мельничук							

ANNOTATION

Somak L.V. Development of biocomposites filled with lignin. Manuscript.

Bachelor's qualification work EP «Industrial Engineering and Management» specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2025.

Bachelor's qualification work consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of used sources and appendices.

This qualification work presents an analysis of literary sources, a characteristic of source materials and methods of research of biocomposites, the influence of lignin on the mechanical properties of biocomposites (compressive strength) under different forming modes was investigated. A chemical analysis of lignin, which was subjected to purification from sulfur, was carried out.

The bachelor's work consists of an explanatory note and appendices. The explanatory note contains 48 pages, 14 figures, 1 table and includes a list of 28 literary sources. The graphic part consists of 8 A4 sheets, presented in appendix A.

Keywords: biocomposite, lignin, heat treatment, compressive strength.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

Вступ.....	6
РОЗДІЛ 1 Технічне обґрунтування.....	7
1.1. Отримання лігніну.....	7
1.2. Властивості, структура, види та використання лігніну.....	10
1.3. Методи очистки лігніну.....	13
1.4. Види природних матриць.....	16
1.5. Висновки та постановка задач досліджень.....	18
РОЗДІЛ 2 Характеристика вихідних матеріалів та методика досліджень	20
2.1. Характеристика вихідних компонентів.....	20
2.2. Методи очищення сірки з лігніну.....	25
2.3. Методики дослідження властивостей композитів.....	26
РОЗДІЛ 3 Експериментальна частина.....	27
3.1. Вплив вмісту лігніну та ступеня підсушування композиції на міцність на стискання біокомпозитів.....	27
3.2. Хімічний аналіз лігніну.....	40
Висновки.....	45
Список використаних джерел.....	46
Додатки	

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Сучасні тенденції розвитку матеріалознавства все більше орієнтуються на використання відновлюваних ресурсів, що зумовлено як екологічними викликами, так і необхідністю зменшити використання викопної сировини. Лігнін, що є природним полімером і одним з основних компонентів лігноцелюлозної біомаси, привертає увагу науковців як потенційна сировина для створення новітніх матеріалів. Щороку у світі утворюються мільйони тонн лігніну, як побічного продукту, у процесі виробництва целюлози, проте лише незначна частина цього ресурсу використовується ефективно. Враховуючи його високу ароматичність, термічну стабільність і доступність, лігнін розглядається як перспективний компонент для створення композитів з покращеними механічними та бар'єрними властивостями.

Композити на основі лігніну поєднують у собі переваги біорозкладних матеріалів і здатність до структурної модифікації, що дозволяє адаптувати їх до конкретних потреб промисловості. Залежно від способу обробки лігніну та типу матриці, можна отримати матеріали з різноманітними властивостями – від твердих конструкційних елементів до гнучких плівок для пакування. Дослідження в цій сфері спрямовані на оптимізацію методів отримання лігніну, його модифікацію, підвищення сумісності з полімерними матрицями та вивчення експлуатаційних характеристик отриманих композитів. У цій роботі проаналізовано сучасні підходи до створення композитів з лігніну, а також вказано їх переваги, недоліки та потенційні напрямки застосування.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

РОЗДІЛ 1

ТЕХНІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

1.1. Отримання лігніну

Процес виготовлення паперу [1] включає кілька етапів. На першому етапі целюлоза, яка може бути первинного (деревина) або вторинного (макулатура) походження, підлягає дробленню та очищенню. Основним джерелом целюлозних волокон є деревина, що постачається з лісопильних заводів у різних формах, таких як колоди, деревна тріска або тирса. На наступному етапі волокнистий матеріал проходить обробку, перетворюючись на целюлозу, яка потім використовується для виготовлення паперу. Виробництво целюлози може здійснюватися механічними або хімічними методами. У традиційних технологіях виробництва целюлози зазвичай застосовують луг (наприклад, гідроксид натрію) для видалення лігніну, що зв'язує волокна. Крім того, використання піногасників на всіх етапах виробництва паперу є критично важливим. Піногасники допомагають контролювати утворення піни, яка виникає внаслідок змішування газів з целюлозною масою.

Процеси хімічного виробництва целюлози в основному базуються на використанні різних хімічних реагентів та тепла для розм'якшення лігніну. В результаті цього лігнін розчиняється, а потім волокна механічно очищуються. У практиці застосовують два основні процеси хімічного виробництва целюлози. Перший з них – крафт-целюлозний процес, також відомий як сульфатний процес. На сьогодні це провідна технологія, яка охоплює близько 80% світового виробництва целюлози. Крафт-целюлоза стала найпоширенішим методом завдяки кільком факторам. Волокна, оброблені сульфатом, демонструють вищу міцність у порівнянні з тими, що отримані за іншими технологіями. Крім того, цей процес підходить для всіх видів

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

деревини і дозволяє ефективно відновлювати використані хімічні реагенти. Крафт-процес здійснюється шляхом змішування деревної стружки з білим розчином (водний розчин гідроксиду натрію та сульфід натрію) під підвищеним тиском і температурою.

Після завершення процесу бродіння залишаються чорний луг і целюозна пульпа. Лікер містить розчинені органічні сполуки, які можуть бути відновлені та повторно використані в хімічних процесах. Лігнін видаляється з маси під час кисневої делігніфікації, що відбувається в присутності кисню та гідроксиду натрію. Отриманий матеріал підлягає відбілюванню для досягнення необхідних характеристик, таких як міцність, яскравість і чистота кінцевого продукту. Іншим методом хімічного розщеплення є сульфітний процес, який передбачає використання водного розчину діоксиду сірки в присутності лугів (наприклад, кальцію, магнію, натрію та амонію). Продукти, отримані в цьому процесі, легші для відбілювання, але мають значно нижчу міцність у порівнянні з більш поширеними сульфатними варіантами целюлози. Сульфітний процес також вимагає ретельного відбору деревної сировини, оскільки цей метод не підходить, наприклад, для соснової деревини. У порівнянні з крафт-целюлозою, сульфітний процес, порівняно з крафт-целюлозою, є більш ефективним, тому що генерує менше неприємних газів і дозволяє отримати дуже легку целюлозу, яка легко піддається вилугуванню. Проте, через нижчу якість волокна, високе споживання енергії та обмежену відновлюваність хімічної сировини, що використовується в цьому процесі, сульфітну технологію поступово замінили крафт-процесом.

Целюлозу отримують під час шліфування деревини на камені при атмосферному тиску. Спочатку деревину, з якої знято кору, подрібнюють за допомогою каменю, а потім промивають водою. Підготовлена маса сушиться в гідроциклонах, після чого транспортується до компактора. На наступному етапі щільна деревна маса переміщується в чан, а циркулююча вода (фільтрат) повертається назад на целюлозний завод. Під час виробництва целюлози з

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

обробленої деревини виділяються смолисті речовини, які можуть злежуватися і утворювати осад на подрібнювачах або внутрішніх стінках трубопроводів. Це часто призводить до обростання поверхні каменю, що впливає на його абразивні властивості. Для усунення цих так званих «проблем зі смолою» використовують різні хімічні засоби. Найбільш поширеним з них є диспергатори, які призначені для диспергування утворених відкладень, що полегшує їх подальше видалення.

Продукти серії ROKAset і ROKAfenol є відмінними диспергаторами, спеціально розробленими для целюлозно-паперової промисловості. Окрім своїх диспергуючих властивостей, ці продукти також можуть виконувати функції миючих засобів, емульгаторів та антиелектростатичних засобів. ROKAfenol ідеально підходить для процесів емульгування та видалення плям з паперової маси і целюлози. У той же час, ROKAset R40W має властивості пом'якшення і може бути використаний у текстильній, шкіряній та взуттєвій промисловості. Удосконалення процесу виробництва целюлози з деревної целюлози (SGW) включає термомеханічне варіння целюлози (TMP). У процесі TMP деревна стружка спочатку очищається від піску, каміння та інших твердих домішок, потім піддається нагріванню паром під підвищеним тиском і далі подрібнюється в дисковому млині. На наступному етапі маса транспортується в чан, де відбувається розправлення та усунення деформації волокон. Завершальним етапом є перенаправлення маси в накопичувальний резервуар.

Для зменшення кількості шкідливих смол, що утворюються під час процесу TMP, використовуються подібні хімічні речовини, як у процесі SGW. В результаті цього утворена маса стає корисною для виробництва газетного паперу. Процес хіміо-термомеханічного виробництва целюлози (CTMP) поєднує в собі етапи TMP та хімічного просочення. Спочатку матеріал промивають і подають, а потім просочують. Вибір відповідних хімічних розчинів залежить від типу деревини: для хвойних порід зазвичай

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

використовують сульфат натрію, тоді як для листяних – лужні пероксиди. Після завершення процесу просочення масу нагрівають і змішують з водою, що ослаблює зв'язки лігніну та звільняє волокна. Процес СТМР дозволяє отримати чисту целюлозу з достатньою міцністю та відповідними оптичними властивостями. СТМР в основному застосовується для виробництва волокнистих компонентів паперової маси, які використовуються для виготовлення друкарського та гігієнічного паперу.

Наступним етапом обробки целюлози є знебарвлення, яке поєднується з механічним видаленням домішок. У виробництві паперу важливим параметром є колір (білизна - у випадку паперу для друку). Тому перероблений папір потрібно остаточно очистити від друкарської фарби. Основною умовою для її видалення є відокремлення частин фарби від волокон і їх збереження в дисперсному стані. Після цього дрібно подрібнені частинки чорнила відокремлюються від суспензії волокон. Зазвичай цей процес ґрунтується на різниці фізичних властивостей матеріалів, таких як питома вага небажаних речовин у порівнянні з волокнами та водою. Оскільки більші домішки, такі як металеві деталі (скоби), каміння та пісок, видаляються вже на стадії дефібрування, для дрібніших домішок часто застосовуються процеси флотації.

1.2. Властивості, структура, види та використання лігніну

Основною функцією лігніну [2] в рослинах є з'єднання волокон, що забезпечує жорсткість структури та формує композитний матеріал, який відзначається високою стійкістю до ударів, стиснення та згинання. Лігнін – це складний органічний полімер, який є ключовим елементом клітинних стінок багатьох рослин. Він присутній у вторинних клітинних стінках більшості судинних рослин, де надає тканинам рослин міцність і жорсткість.

Основна роль лігніну в рослинах полягає в наданні структурної підтримки клітинним стінкам рослинних тканин. Він взаємодіє з іншими

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

компонентами клітинної стінки, такими як целюлоза і геміцелюлоза, формуючи міцну і складну структуру, що дозволяє рослинам рости та зберігати свою форму.

Лігнін також виконує важливу функцію в транспортуванні води в рослинах. У деяких видах рослин він утворює мережу трубок, які сприяють переміщенню води та поживних речовин від коренів до інших частин рослини. Це особливо критично для деревних рослин, яким необхідна потужна та ефективна система водного транспорту для підтримки їхнього росту та виживання.

Окрім своїх структурних і транспортних функцій, лігнін забезпечує захист від шкідників і патогенних мікроорганізмів. Він також може допомогти рослинам справлятися зі стресами навколишнього середовища, такими як посуха або екстремальні температури, надаючи додаткову підтримку та стабільність тканинам рослин.

Три основні методи виробництва лігніну з деревини як сировини включають сульфітний, крафтовий та органозольвоорганічний процеси. Внаслідок цих різних технологій отримують різні види лігнінових продуктів. Їхні властивості можуть варіюватися в залежності від джерела сировини, технології виготовлення пульпи, а також від методів очищення та модифікації. Наприклад, сульфітний лігнін, відомий також як лігносульфонат (рисунок 1.1), який отримують під час сульфітного пульпування, може використовуватися як спеціалізований хімічний продукт для різноманітних промислових цілей. Крафт-лігнін, що є побічним продуктом виробництва крафт-целюлози, зазвичай спалюється для відновлення енергії та хімічних речовин. Лігнін, отриманий з органічних розчинників, добувається шляхом екстракції.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

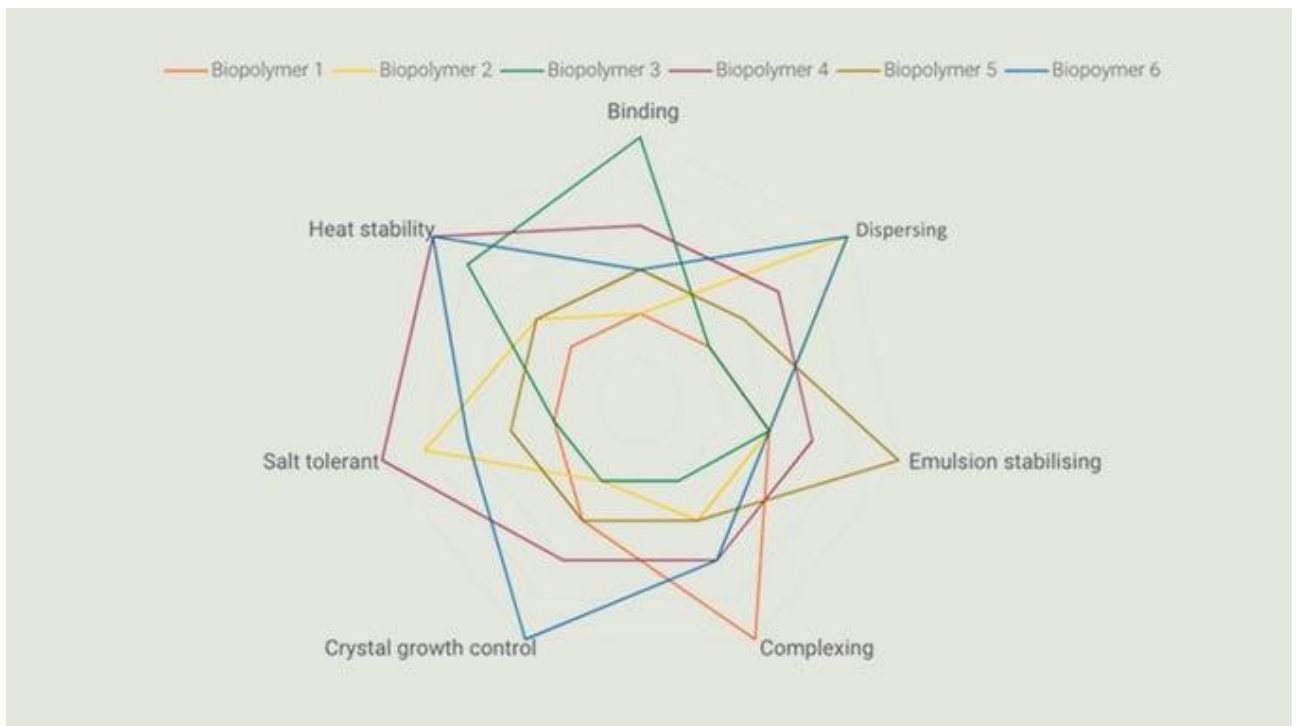


Рисунок 1.1 – Властивості лігносульфонатів Боррегора

Лігносульфонати – це водорозчинні сульфовані похідні лігніну, які виникають під час сульфітного пульпування деревини. У процесі сульфування до структури лігніну вводяться сульфоокислотні групи, що призводить до утворення водорозчинного полімеру, який може бути використаний у різних промислових сферах.

Унікальні властивості лігніну, поєднані з його спеціальною модифікацією, дозволили створити широкий асортимент стійких лігносульфонатів, які знаходять застосування в різних галузях, таких як диспергування, зв'язування, контроль кристалізації, комплексування та стабілізація емульсій, серед інших.

Сульфатний лігнін має широке застосування [2] в ролі диспергаторів, сполучних речовин, модифікаторів росту кристалів, стабілізаторів емульсій та комплексоутворювачів. Завдяки своїй водорозчинності лігносульфонати здобули популярність у водному промисловому секторі, зокрема в таких сферах:

- Будівництво: Використовуються як водознижувачі у бетоні, підвищуючи його міцність, довговічність і оброблюваність.
- Сільське господарство: Покривають насіння для захисту і кращого проростання, входять до складу добрив і пестицидів.
- Корм для тварин: Слугують зв'язуючими речовинами для виробництва гранульованих кормів, мінімізуючи утворення пилу.
- Енергетика: У свинцево-кислотних акумуляторах покращують зарядність і термін служби, у літій-іонних батареях — як диспергатори.
- Боротьба з пилом: Використовуються для стабілізації ґрунту на дорогах і пригнічення пилу.
- Виробництво паперу: Додаються для підвищення міцності та поліпшення дренажу при виготовленні паперової продукції.
- Кераміка та пігменти: Використовуються як диспергатори для створення рівномірних сумішей.
- Буріння нафтових свердловин: Стабілізують бурові розчини і контролюють втрати рідини.

Це лише частина можливих застосувань, що демонструє їх універсальність у різних галузях.

1.3. Методи очистки лігніну

Сульфатний лігнін, що утворюється як побічний продукт у процесі крафт-переробки деревини, є цінною біосировиною з великим потенціалом використання в хімічній, енергетичній і матеріальній промисловості. Проте його висока сірковмісність суттєво обмежує застосування цього матеріалу через підвищену корозійність, небажані реакції в переробних процесах і екологічні ризики. Видалення сірки зі структури лігніну є головним завданням для розширення сфер застосування та підвищення якості.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

Сучасні підходи до очищення лігніну включають фізико-хімічні та термічні методи, серед яких органосольвні технології [3], каталітична деполімеризація [4], гідроліз [5] із подальшим очищенням, використання іонних рідин [6] і піроліз [7]. У цій роботі здійснено огляд основних підходів до видалення сірки зі сульфатного лігніну, з особливим акцентом на перспективних методах, таких як каталітична деполімеризація, гідроліз із очищенням і використання іонних рідин.

Органосольвний процес передбачає використання органічних розчинників (наприклад, етанолу, ацетону чи гліцерину) для екстракції лігніну з біомаси. Завдяки відсутності сірковмісних реагентів у системі цей метод забезпечує ефективне видалення сірковмісних домішок. Одержаний продукт характеризується високою чистотою, що робить його придатним для подальшої хімічної модифікації. Незважаючи на високу ефективність, застосування органосольвного процесу у промислових масштабах потребує значних витрат на регенерацію органічних розчинників, що є суттєвим бар'єром для його масштабування.

Одним із найсучасніших підходів до видалення сірки є каталітична деполімеризація, яка базується на руйнуванні складної полімерної структури лігніну за участю каталізаторів. Для цього методу використовуються іонні рідини або гетерогенні каталітичні системи, що сприяють вибірково розщепленню зв'язків і видаленню сірковмісних фрагментів. Процес відбувається при температурах у діапазоні 120...200°C та помірному тиску, що дозволяє зберегти фенольну основу очищеного продукту. Висока ефективність цього методу пояснюється здатністю каталізаторів забезпечувати високу селективність і контроль над реакцією. Каталітична деполімеризація є перспективним методом для отримання низькомолекулярних фенолів, придатних для синтезу високоякісних матеріалів.

Гідроліз є одним із традиційних підходів до очищення лігніну. Для цього

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

методу використовують ферментативний або кислотний гідроліз, що дозволяє розщеплювати зв'язки у структурі лігніну. Подальше очищення здійснюється за допомогою сорбентів або органічних кислот, таких як щавлева чи оцтова. Такий комбінований підхід забезпечує ефективне видалення сірковмісних домішок. Завдяки своїй простоті та відносній економічності метод має високий потенціал для масштабування. Проте його впровадження вимагає тривалого часу на реалізацію процесу і додаткових зусиль для очищення продукту від залишкових реагентів.

Застосування іонних рідин є перспективним напрямом в очищенні лігніну. Іонні рідини діють як розчинники, які забезпечують молекулярне розчинення лігніну та ефективне видалення сірковмісних компонентів. Такий підхід дозволяє зберегти основні функціональні групи лігніну, що важливо для його подальшого використання у високотехнологічних галузях. Метод вирізняється високою ефективністю та можливістю налаштування параметрів процесу для досягнення максимального очищення. Проте висока вартість іонних рідин і необхідність оптимізації технології обмежують його широкомасштабне впровадження.

Піроліз передбачає термічний розклад лігніну при температурах 500...800 °C у відсутності кисню. Під час процесу сірковмісні компоненти переходять у газову фазу, а тверді продукти містять фенольні сполуки, придатні для подальшої переробки. Цей метод демонструє високу швидкість і ефективність, а також дозволяє отримувати додаткові корисні продукти, такі як біовугілля та біогаз. Проте його висока енергоємність і складність контролю параметрів реакції є значними обмеженнями для впровадження.

Серед розглянутих методів очищення лігніну особливу увагу варто звернути на каталітичну деполімеризацію, гідроліз із подальшим очищенням та застосування іонних рідин. Ці підходи демонструють високу ефективність у видаленні сірки та зберігають ключові властивості лігніну, роблячи його придатним для подальшої переробки. Каталітична деполімеризація

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

виділяється своєю здатністю до селективного руйнування сірковмісних зв'язків, тоді як гідроліз із очищенням забезпечує простоту реалізації у промислових умовах. Використання іонних рідин відкриває нові можливості для створення високоякісного очищеного лігніну, що може знайти застосування у різноманітних високотехнологічних галузях.

1.4. Види природних матриць

Підсумовуючи сфери застосування можна зробити висновок, що лігнін має широкий спектр застосування та завдяки своїй структурі він є чудовим доповненням до натуральних матриць, які є основою для нових досліджень.

Природні матриці можуть покращити такі властивості лігніну як вологість, міцність, екологічність та здатність до біорозкладання. Приклади досліджень, що демонструють використання природних матриць у поєднанні з лігніном, а також покращенні властивості, описані нижче.

Композити на основі лігніну та полікапролактону (ПКЛ). Полікапролактон є біорозкладним полімером, що широко використовується у виробництві упаковок і медичних матеріалів. Додавання лігніну до ПКЛ дозволяє значно покращити його механічні властивості, зокрема жорсткість і термічну стабільність. Це відкриває можливості для використання таких композитів у галузях, де важлива довговічність і екологічність матеріалів.

Лігнін у поєднанні з полімолочною кислотою (ПМК). Полімолочна кислота є ще одним біорозкладним полімером, що активно застосовується у виробництві екологічних пластиків. Включення лігніну до її складу дозволяє підвищити стійкість матеріалу до механічних навантажень і покращити його біодеградаційні характеристики. Це робить такі композити перспективними для використання в пакувальній індустрії та біомедичних застосуваннях.

Лігнін-целюлозні композити [8]. Целюлоза є однією з найбільш розповсюджених природних матриць, які застосовуються у створенні

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

екологічних матеріалів. Поєднання лігніну з целюлозними волокнами дозволяє отримати композити з підвищеною міцністю та водостійкістю. Вони можуть використовуватися у виробництві будівельних панелей, пакувальних матеріалів та паперової продукції.

Лігнін-крохмальні плівки [9]. Крохмаль є доступною і біорозкладною природною матрицею, яка часто використовується у створенні харчової упаковки. Інтеграція лігніну до крохмальних плівок покращує їхню вологостійкість і механічну стійкість, що робить їх конкурентоспроможною альтернативою синтетичним пластикам.

Геміцелюлозні композити з лігніном [10]. Геміцелюлоза є природним полісахаридом, який, подібно до целюлози, може формувати міцні структури. Додавання лігніну до геміцелюлозних матриць сприяє створенню ефективних гідрогелів, що можуть використовуватися в сільському господарстві як водоутримувальні агенти або у фармацевтичній галузі.

Лігнін-альгінатні гідрогелі [11]. Альгінат натрію, отриманий із морських водоростей, широко застосовується у медицині та біотехнологіях. Поєднання його з лігніном дозволяє створювати біосумісні гідрогелі з покращеними механічними властивостями. Такі матеріали перспективні для використання у трансплантології, регенеративній медицині та контрольованому вивільненні лікарських засобів.

Лігнін-пектинові композити [12]. Пектин є рослинним полісахаридом, що має високу здатність до утворення гелів. Включення лігніну до пектинових матриць покращує їхні бар'єрні властивості, що робить їх придатними для створення екологічних покриттів для харчових продуктів та фармацевтичних капсул.

Композити на основі лігніну та хітозану [13]. Хітозан є природним полімером, отриманим з панцирів ракоподібних. Він має відмінні біосумісні та антибактеріальні властивості. Додавання лігніну до хітозанових структур дозволяє створювати ефективні сорбційні матеріали для очищення води та

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

біомедичних застосувань.

Лігнін-колагенові біоматеріали [14]. Колаген є основним білком у сполучних тканинах організму людини. Композити на основі лігніну та колагену мають високу міцність і можуть використовуватися для виготовлення імплантатів, хірургічних швів і матеріалів для регенерації тканин.

Лігнін-желатинові плівки [15]. Желатин використовується для створення біорозкладних плівок у харчовій промисловості. Додавання лігніну покращує термічну стабільність і механічну міцність таких плівок, що розширює їхнє застосування у сфері пакування та фармацевтики.

1.5. Висновки і постановка завдань досліджень

Використання лігніну в поєднанні з натуральними матрицями відкриває широкі можливості для створення нових екологічних матеріалів. Завдяки його унікальним властивостям, таким як висока стабільність, антиоксидантна активність і здатність до хімічної модифікації, лігнін може стати основою для розробки інноваційних біоматеріалів. Подальші дослідження у цій галузі сприятимуть розширенню сфер застосування лігніну та підвищенню ефективності його використання у промисловості, медицині та екології.

У даному розділі описано види, властивості та методи використання лігніну. Проаналізовано методи отримання та очищення лігніну. Охарактеризовано види матриць природного походження для формування біокомпозитів.

В бакалаврській роботі необхідно було вирішити наступні завдання:

- розділити лігнін на фракції та очистити від сірки;
- визначити хімічний склад очищеного та неочищеного лігніну;
- сформувати біокомпозитні матеріали на основі кісткового клею та лігніну;

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

- дослідити вплив вмісту наповнювача (лігнін) та фракції наповнювача на механічні властивості біокомпозитів;
- розробити технологічний процес формування біокомпозитів.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика вихідних компонентів

Лігнін (рисунок 2.1) є природним поліфенольним полімером, що утворює одну з основних структурних складових клітинних стінок судинних рослин. Він є побічним продуктом целюлозно-паперової промисловості та характеризується високою термічною стабільністю, гідрофобністю та хімічною інертністю. Завдяки наявності реакційноздатних функціональних груп (гідроксильних, метоксильних тощо), лігнін є перспективною сировиною для створення біополімерних композитів.

Сульфатний лігнін - це високомолекулярна ароматична сполука з поліфенольною структурою, що характеризується розгалуженою будовою, наявністю карбоксильних, гідроксильних та метоксильних функціональних груп. Його молекулярна маса варіюється в широкому діапазоні залежно від умов варіння та виду деревини. Він має темне забарвлення, погано розчиняється у воді, але проявляє розчинність у лужному середовищі. Висока енергетична цінність (теплота згоряння близько 20–26 МДж/кг) дозволяє розглядати його як альтернативне біопаливо.

Сульфатний лігнін широко використовується у різних галузях завдяки своїй хімічній активності, поліфункціональній структурі та доступності:

Будівництво - як пластифікатор (лігносульфонати) у бетонних сумішах для покращення текучості та зменшення водоцементного співвідношення.

Сільське господарство - для виробництва гумінових добрив, ґрунтових кондиціонерів та стимуляторів росту.

Енергетика - як компонент паливних брикетів та пелет завдяки високій теплоті згоряння.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

Хімічна промисловість - як наповнювач або модифікатор у полімерних композиціях, клеях, смолах.

Екологія – як сорбент для очищення стічних вод від важких металів і барвників.



Рисунок 2.1 – Загальний вигляд лігніну

Кістковий клей являє гранули жовтуватого кольору (рисунок 2.2) з характерним запахом, отриманий з кісток корови [16].



Рисунок 2.2 – Загальний вигляд кісткового клею у гранулах

Кістковий клей - це природний білковий адгезив, який отримують шляхом гідролізу колагенових компонентів кісткової тканини, здебільшого великої рогатої худоби. Його хімічний склад формується переважно з білкових полімерів, основною складовою яких є колаген. Під час виробництва кісткового клею відбувається фракційне розщеплення природної структурної організації кісток із подальшим відокремленням небажаних домішок.

При виготовленні кістковий клей зазвичай виходить у вигляді гранул або пластин, що мають жовтувато-коричневий відтінок. Він характеризується обмеженою розчинністю у холодній воді, проте набухає і розчиняється при її нагріванні. Цей клей має відносно високу температуру плавлення, що коливається в межах 60...70 °С, що обумовлено як його біологічним походженням, так і специфікою процесу виготовлення.

Фізико-хімічні властивості кісткового клею включають високу в'язкість у розігрітому стані, що дозволяє забезпечити добру адгезію до пористих матеріалів, таких як дерево, папір, тканини або шкіра. Однак при охолодженні він швидко загусає, що накладає обмеження на час його використання після розігрівання – зазвичай він залишається придатним до використання протягом 10–20 хвилин. Варто зазначити, що кістковий клей є низьководостійким, що обмежує його застосування у вологих умовах, та вимагає зберігання у сухому середовищі з відповідною герметичною упаковкою, оскільки він схильний до мікробного псування.

До позитивних сторін кісткового клею належать його натуральність, екологічна безпечність і висока адгезійна здатність до ряду натуральних матеріалів. Крім того, властивість реверсивності, тобто можливість повторного розм'якшення клею за допомогою термічної обробки, робить його корисним у реставраційних роботах та інших сферах, де потрібна ремонтна або консерваційна обробка предметів. Незважаючи на свої недоліки, такі як обмежена водостійкість і строк придатності після

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

приготування, кістковий клей залишається важливим матеріалом у реставрації антикваріату, виготовленні музичних інструментів, а також у традиційному столярному виробництві. Також він знайшов широке застосування [17] в паперовій, меблевій, деревообробній промисловості. Використовується для з'єднання поверхонь, надання форми різним речовинам. Також клей застосовується для склеювання брошур, створення твердих палітурок.

Останнім часом у палітурно-криштовховому виробництві сучасні готові до застосування клеї на натуральній білковій основі поступово стали витісняти желатин технічний і кістковий клей.

Коштовний клей також застосовується в будівництві, абразивній та металургічній промисловості. Він має великий попит у столярів та інших професіоналів.

Перекис водню (H_2O_2) [18-24] - це безбарвна рідина зі слабким характерним запахом, добре розчинна у воді. Хімічна структура сполуки включає пероксидний зв'язок ($-O-O-$), що зумовлює її нестабільність і високу реакційну здатність. Перекис водню є сильним окисником, здатним також проявляти відновні властивості в залежності від умов реакції. У водному розчині він поступово розкладається на воду і кисень, особливо під дією світла, тепла або іонів металів. Ця реакція є екзотермічною, що вимагає обережності при поводженні з концентрованими розчинами, оскільки вони вибухонебезпечні.

У медицині перекис водню використовується як антисептичний та дезінфекційний засіб. Найчастіше застосовують 3% розчин для обробки ран, порізів та слизових оболонок, оскільки він ефективно знищує патогенні мікроорганізми шляхом окисного руйнування клітинних структур. Крім того, H_2O_2 використовується в стоматології для професійного та побутового відбілювання зубів, а також у складі дезінфікуючих розчинів для медичних інструментів.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

У побуті перекис водню застосовують як недорогий та ефективний засіб для знезараження поверхонь, очищення кухонного приладдя та усунення запахів. У косметичних засобах H_2O_2 входить до складу засобів для відбілювання волосся, освітлення пігментних плям та догляду за шкірою, хоча його застосування в цій сфері вимагає суворого дотримання концентрації та інструкцій, щоб уникнути подразнення.

Перекис водню широко використовується як окисник у синтетичній хімії, зокрема для епоксидування, окислення спиртів, альдегідів та інших органічних сполук. У целюлозно-паперовій та текстильній промисловості його застосовують для відбілювання волокон, оскільки він забезпечує високий ступінь очищення без утворення хлорорганічних забруднювачів. Також H_2O_2 виступає як проміжний реагент у виробництві багатьох органічних сполук.

У галузі охорони навколишнього середовища перекис водню використовують для очищення стічних вод, зокрема для нейтралізації сірководню, фенолів, хлорорганіки та аміаку. Він також ефективно знижує біохімічне споживання кисню (БСК) у воді. Завдяки утворенню лише води та кисню в процесі реакції, H_2O_2 вважається екологічно безпечним реагентом.

У концентрованому вигляді перекис водню (більше 90%) використовується як компонент рідкого ракетного палива. Його каталізований розклад утворює високотемпературний пар і кисень, що дозволяє застосовувати його у якості окисника у двигунах літальних апаратів і підводних пристроїв. Через високу енергетичну щільність і простоту зберігання, він також цікавий для перспективних гібридних енергетичних систем.

У сільському господарстві перекис водню застосовується для протруювання насіння, дезінфекції ґрунту, знезараження теплиць і ємностей. Крім антисептичної дії, він сприяє покращенню проростання насіння за

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		24

рахунок збагачення водного середовища киснем, що стимулює дихальні процеси клітин.

2.2. Методика очищення сірки з лігніну

Видалення сірки [25] з лігніну за допомогою активованого вугілля в лабораторних умовах можна провести через адсорбцію та каталітичне окиснення.

Методика експерименту:

1. Підготовка зразка

Необхідно взяти лігнін, забруднений сіркою, та подрібнити його для збільшення площі контакту та підготувати активоване вугілля (краще гранульоване або порошкове).

2. Приготування реакційного середовища

Необхідно розчинити лігнін у водному середовищі або органічному розчиннику (залежно від типу забруднення) та додати до нього активоване вугілля у співвідношенні 1:5 (лігнін:вугілля).

3. Адсорбція сірковмісних сполук

Після цього провести перемішування при кімнатній температурі протягом 1–2 годин. Для покращення ефективності можна підігріти розчин до 50–70°C.

4. Каталітичне окиснення (за потреби)

До лігніну додати пероксид водню (H_2O_2) або перманганат калію ($KMnO_4$) для окиснення залишкової сірки. Після чого провести реакцію при слабколужному рН (7–9) для оптимального видалення домішок.

5. Фільтрація та аналіз

Потрібно відфільтрувати активоване вугілля та перевірити рівень залишкової сірки за допомогою спектрофотометрії або йодометричного титрування.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

2.3. Методики дослідження властивостей композитів

Вміст сірки в лігніні визначається за допомогою елементного аналізу методом високотемпературного згоряння (CHNS-аналіз). Суть методу полягає в повному окисненні органічного зразка при температурі ~1000–1200 °С у присутності кисню. Утворені газоподібні продукти (CO₂, H₂O, NO_x, SO₂) відокремлюються та кількісно аналізуються за допомогою термокондуктивного детектора (TCD) або ІЧ-детектора.

Сірка, що входить до складу лігніну, зазвичай представлена у вигляді: органічно зв'язаної сірки (у структурі лігніну — особливо в сульфатному або сульфітному лігніні), або неорганічної сірки (залишки реагентів після екстракції, наприклад, Na₂SO₃, NaHSO₃, Na₂SO₄).

Щоб виключити вплив неорганічної сірки, іноді проводять попередню промивку зразка або використовують модифіковану методику з азотною кислотною деструкцією з подальшим фотометричним або титриметричним визначенням сульфат-іонів.

Механічні випробування композитних зразків можна здійснити з метою оцінки основних експлуатаційних характеристик матеріалів, зокрема: Визначення межі міцності при стисканні. Можна провести на стандартному пресовому обладнанні згідно з відповідними методиками (наприклад, ГОСТ 25.503 або ISO 604). Зразки піддати осьовому навантаженню до повного руйнування з фіксацією максимального навантаження.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Вплив вмісту лігніну та ступеня підсушування композиції на міцність на стискання біокомпозитів

Для дослідження сформовані біокомпозитні зразки на основі компонентів природного походження – кісткового клею та лігніну. Перед початком досліду здійснено поділ лігніну на фракції за допомогою набору сит. У роботі використовували фракцію 0,14...0,5 мм.

Для біокомпозитних зразків, які знаходились в прес-формі та були зафіксовані струбцинами, проведено термічну обробку в камерній печі за температури 100...150 °С протягом 2 годин. Охолодження біокомпозитних зразків проводять на спокійному повітрі в прес-формах, затиснутих в струбцинах, з метою уникнення пружної післядії, яка спричиняє порушення суцільності матеріалу у вигляд тріщин та розшарувань. Після кожної години термічної обробки проведено додаткове підпресування біокомпозиції з метою забезпечення щільності та суцільності біокомпозитного матеріалу, оскільки під дією температури відбувається видалення залишкової вологи з об'єму матеріалу, що призводить до утворення пор та пустот в об'ємі матеріалу. Надлишок вологи знаходиться в біополімерній матриці, оскільки для її формування необхідно отримати водний розчин на основі кісткового клею, тобто розчинити гранули кісткового клею у воді. Однак після формування композиції наявна волога в біокомпозиті є шкідливою, бо перешкоджає утворенню зв'язків між компонентами композитного матеріалу. З метою видалення надлишку вологи з композиції проведено її підсушування перед етапом пресування. В зв'язку з цим важливим є формування високонаповнених біокомпозитних систем, що зменшує в кількісному співвідношенні вміст полімерної матриці в композитному

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

матеріалі. Згідно аналізу попередніх досліджень біокомпозитні матеріали доцільно підсушувати до втрати вологи 15% за масою зразка [26-28]. Після підсушування необхідно перемішати композицію з метою отримання її однорідності.

Досліджено, що біокомпозитний матеріал, який містить 120 мас. ч. лігніну та ступінь підсушування композиції 15%, має міцність на стискання 2,23 МПа (рисунок 3.1). За збільшення вмісту наповнювача до 130 мас. ч. спостерігається підвищення міцності на стискання біокомпозитів в 3,5 рази і становить 7,88 МПа, що вказує на більш оптимальне співвідношення компонентів матеріалу. Найвищу міцність на стискання 11,12 МПа має біокомпозитний матеріал, наповнений 140 мас. ч. лігніну. Дана міцність є вищою в 1,4 та 3,2 рази порівняно із композитними матеріалами, що містять 130 мас. ч. та 150 мас. ч. наповнювача відповідно. Підвищення міцності на стискання можна пояснити ущільненням вмісту твердого наповнювача, який дозволяє утворитись більшій кількості зв'язків між компонентами матеріалу, а також оптимальним вмістом матриці на глютиновій основі.

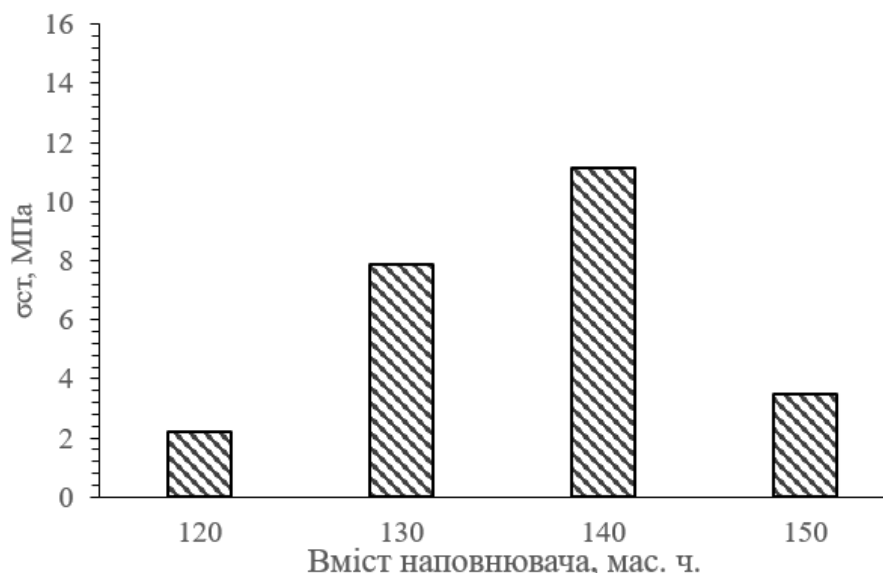
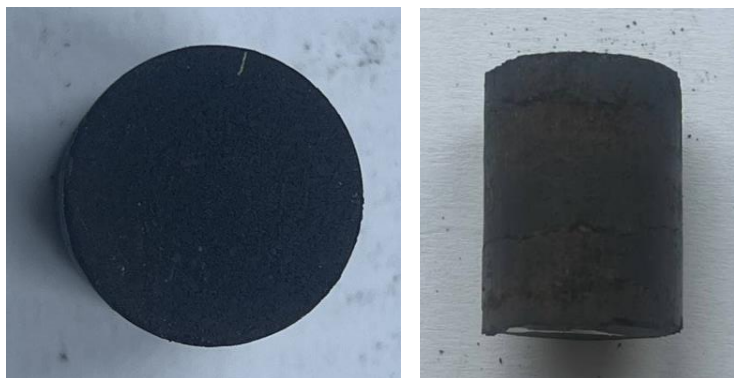
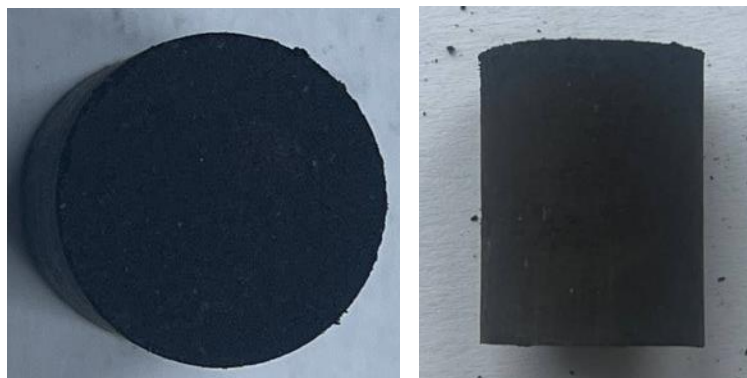


Рисунок 3.1 – Залежність міцності на стискання біокомпозитів, наповнених лігніном, від вмісту наповнювача

За подальшого підвищення вмісту лігніну до 150 мас. ч. відбувається зниження в 2,25 рази міцності на стискання біокомпозитів (3,5 МПа) порівняно із біокомпозитом, що містить 130 мас. ч. наповнювача. Різне зниження міцності на стискання біокомпозитів пояснюється наявністю поперечної макротріщин (рисунок 3.2, г), яка могла утворитись внаслідок надлишкового вмісту наповнювача в матеріалі або відповідно недостатній вмістом матриці. В даному випадку не відбувається повне змочування всіх частинок наповнювача. З рисунка 3.2, а-г видно, що поверхні біокомпозитних зразків є рівними. На поверхнях присутні дрібні пори в невеликій кількості, а також тріщини.



а

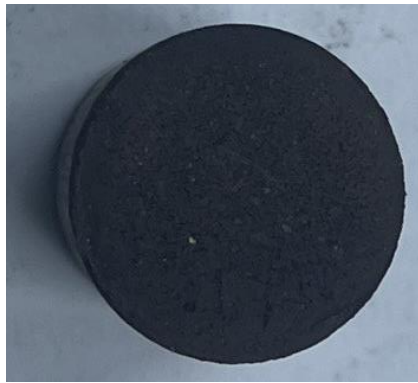


б

Рисунок 3.2 – Загальний вигляд поверхні біокомпозитів, наповнених лігніном, із ступенем підсушування композиції 15% після їх формування у прес-формі, які містять наповнювач в кількості:

а – 120 мас. ч.; б – 130 мас. ч.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29



В



Г

Рисунок 3.2, лист 2

в – 140 мас. ч.; г – 150 мас. ч.

На рисунку 3.3 подано загальний вигляд біокомпозитів із ступенем підсушування композиції 15% після руйнування. Під дією стискаючого навантаження біокомпозитні матеріали починають руйнуватись – спостерігається відколювання частин матеріалу різного розміру біля торцевих поверхонь зразків. Даний характер руйнування вказує на низьку міцність розроблених біокомпозитних матеріалів та підтверджує отримані результати їх міцності на стискання (рисунок 3.1.).

З метою визначення оптимального вмісту наповнювача в біокомпозитному матеріалі проведено дослідження міцності на стискання біокомпозитів, наповнених лігніном в кількості 90...150 мас. ч. із ступенем підсушування композиції 20%. Виявлено, що найнижчу міцність на стискання (0,29 МПа) мають біокомпозитні зразки із вмістом лігніну в

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

кількості 90 мас. ч. (рисунок 3.4). Встановлено, що біокомпозитний матеріал, наповнений 100 мас. ч. лігніну, із ступенем підсушування композиції 20% має найвищу міцність на стискання 28,02 МПа.

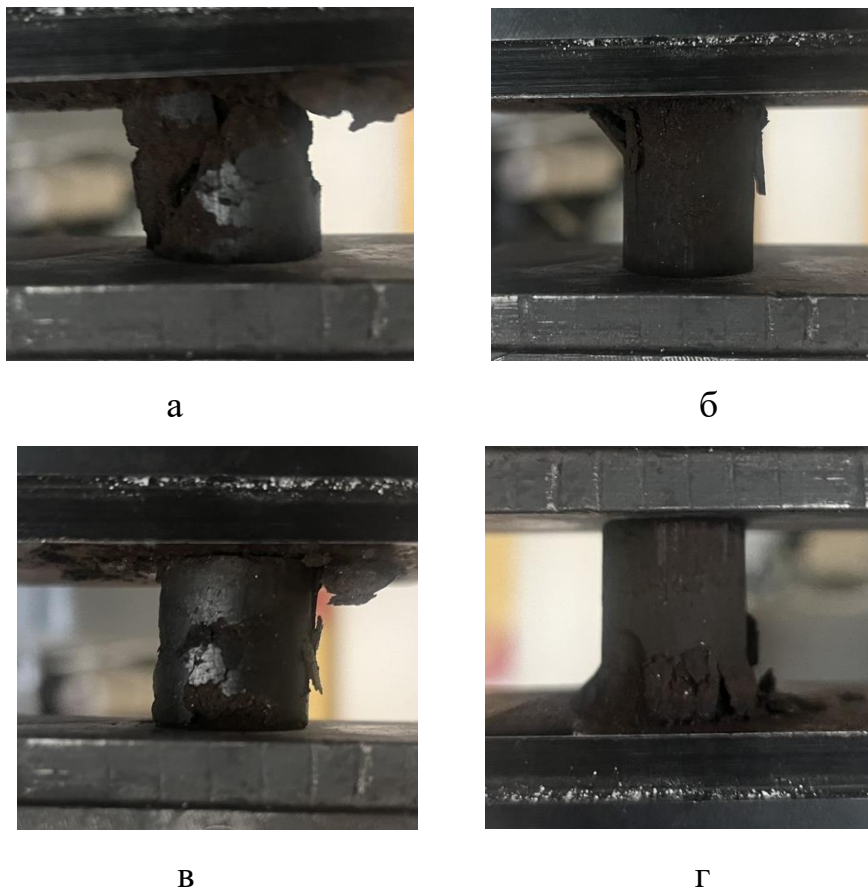


Рисунок 3.3 – Загальний вигляд біокомпозитних зразків із ступенем підсушування композиції 15% після дослідження їх міцності на стискання, наповнених лігніном в кількості:

а – 120 мас. ч.; б – 130 мас. ч.; в – 140 мас. ч.; г – 150 мас. ч.

У випадку збільшення вмісту наповнювача до 110 мас. ч. відбувається різке зниження міцності на стискання в 2,2 рази порівняно із біокомпозитними матеріалами, що містять 100 мас. ч. наповнювача. Однак дане значення міцності на стискання є вищим в 2,5 рази порівняно із міцністю біокомпозитного матеріалу із ступенем підсушування композиції 15% та вмістом наповнювача 140 мас. ч. (рисунок 3.1). Це вказує на оптимальне

співвідношення компонентів композитного матеріалу, за якого відбувається змочування частинок наповнювача з утворенням фізичних та хімічних зв'язків між ними.

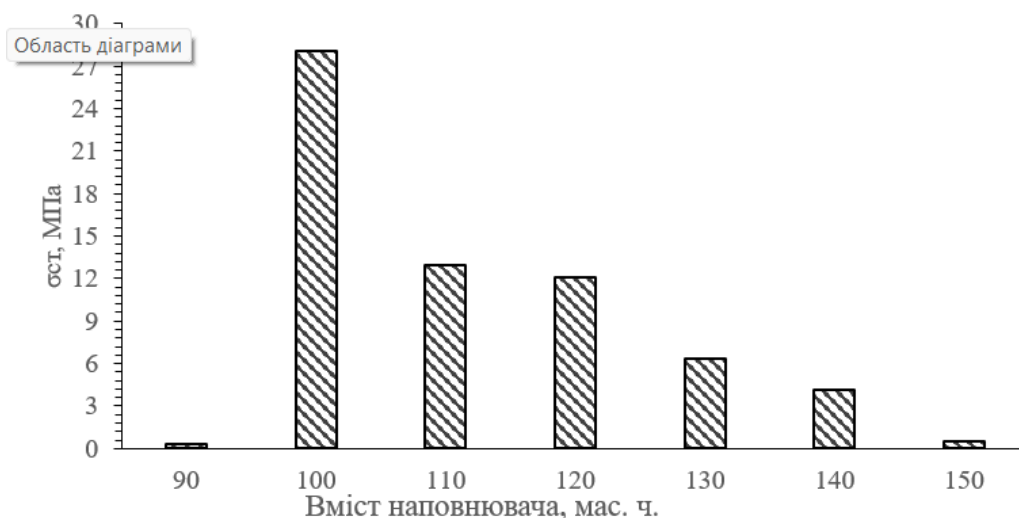


Рисунок 3.4 – Залежність міцності на стискання біокомпозитів від кількості наповнювача

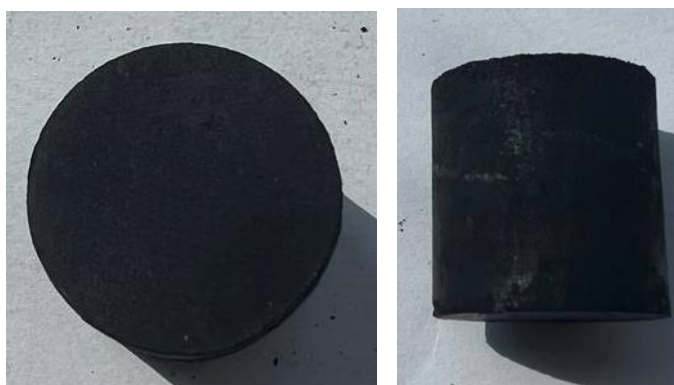
Подальше підвищення вмісту наповнювача від 120 мас. ч. до 150 мас. ч. супроводжується поступовим зниженням міцності на стискання в 24,2 рази. Встановлено, що біокомпозитний матеріал, наповнений 120 мас. ч. лігніну, має дещо нижчу міцність на стискання (12,1 МПа) порівняно із біокомпозитом з вмістом 110 мас. ч. лігніну. За вмісту 130 мас. ч. лігніну міцність на стискання біокомпозиту (6,38 МПа) знижується в 1,9 рази порівняно з біокомпозитом із вмістом 120 мас. ч. лігніну. Біокомпозитний матеріал, наповнений 140 мас. ч. лігніну має на 36% нижчу міцність на стискання (4,14 МПа) порівняно із біокомпозитом із вмістом 130 мас. ч. лігніну. Низьку міцність на стискання (0,5 МПа) отримано для біокомпозитів з вмістом 150 мас. ч. лігніну, яка є нижчою в 8,3 рази порівняно з біокомпозитами з вмістом 140 мас. ч. наповнювача. Зниження міцності на стискання біокомпозитів із підвищенням вмісту наповнювача за високого ступеня підсушування композиції 20% можна пояснити утворенням меншої

кількості зв'язків між компонентами біокомпозитних матеріалів внаслідок неповного змочування частинок лігніну полімерною матрицею через високий вміст наповнювача.

Краї поверхні біокомпозитних матеріалів, наповненого лігніном в кількості 90 мас. ч., із ступенем підсушування композиції 20%, є нерівними та крихкими (рисунок 3.5, а). Поверхні біокомпозитних матеріалів, наповнених 100...130 мас. ч лігніну, після випресування з прес-форми були не рівними та з дефектами у вигляді дрібний пор по бічній та торцевій сторонах зразків (рисунок 3.5, б, в, г). Біокомпозитні зразки з вищим вмістом лігніну (140...150 мас. ч.) мають рівні краї на торцях (рисунок 3.5, г, е).



а



б

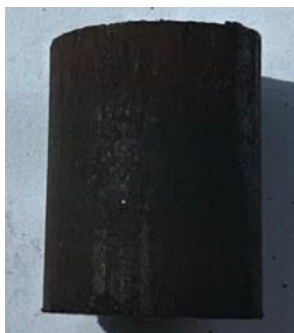
Рисунок 3.5 – Загальний вигляд біокомпозитних зразків із ступенем підсушування композиції 20% після їх формування у прес-формі, які містять наповнювач в кількості:

а – 90 мас. ч.; б – 100 мас. ч.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33



в



г



д



е

Рисунок 3.5, лист 2

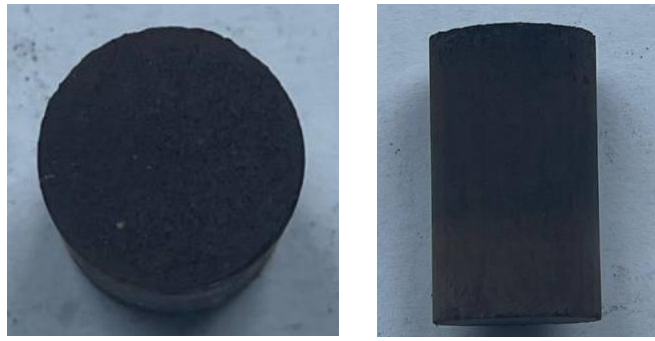
в – 110 мас. ч.; г – 120 мас. ч.; д – 130 мас. ч.; е – 140 мас. ч.;

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

БР 2504.00.00.000 ПЗ

Арк.

34



є

Рисунок 3.5, лист 3

є – 150 мас. ч.

На рисунку 3.6 подано загальний вигляд біокомпозитів із ступенем підсушування композиції 20% після руйнування. Руйнування біокомпозитних матеріалів, які мають нижчу міцність на стискання (рисунок 3.6, а, є, є), відбувається у вигляді сколювання частин матеріалу біля торців зразків. Руйнування біокомпозитних зразків вищої міцності (рисунок 3.6, б, в, г) відбувається внаслідок зародження тріщини посередині зразка та її поширення за зсувним механізмом.



а



б

Рисунок 3.6 – Загальний вигляд біокомпозитних зразків із ступенем підсушування композиції 15% після дослідження їх міцності при стисканні, наповнених лігніном в кількості:

а – 90 мас. ч.; б – 100 мас. ч.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35



В



Г



Д



Е



Е

Рисунок 3.6, лист 2

в – 110 мас. ч.; г – 120 мас. ч.; д – 130 мас. ч.; е – 140 мас. ч.; є – 150 мас. ч.

Далі необхідно було встановити оптимальний ступінь підсушування композиції, за якого отримується найвища міцність на стискання біокомпозитних матеріалів. Тому було вибрано вміст лігніну в кількості 140 мас. ч. як оптимальний згідно попередніх результатів досліджень. Встановлено, що лігнін при 5% підсушування має найвищу міцність на стискання, яка рівна 12,92 МПа (рисунок 3.7.). При збільшенні ступеня підсушування композиції до 10% спостерігається зниження міцності на

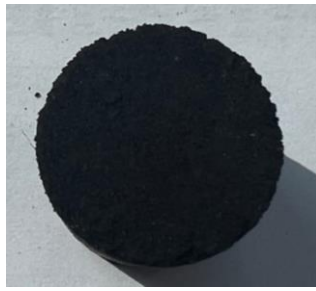
					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

стискання біокомпозитів на 5% і становить 12,25 МПа. Подальше підвищення ступеня підсушування композиції до 15% дозволяє отримати нищу на 20% міцність на стискання біокомпозитів (9,81 МПа) порівняно із біокомпозитом, що містить 10% підсушування. Наступне підвищення ступеня підсушування композиції до 20% та 25% дозволило отримати біокомпозити з міцністю на стискання 7,75 МПа та 6,05 МПа відповідно, що є нижчим на 21% та 38% відносно біокомпозиту з підсушуванням композиції до 15%. Найнижчу міцність на стискання 0,32 МПа має біокомпозитний матеріал без підсушування. Це доводить гіпотезу про перешкоджання молекул води в матеріалі утворенню максимально можливої кількості зв'язків, тобто структуруванню матеріалу.



Рисунок 3.7 – Залежність міцності на стискання біокомпозитів від ступеня підсушування

Поверхні біокомпозитів без підсушування композиції та підсушуванням композиції до 10% та 25% після випресування з прес-форми були нерівними та з дефектами. На рисунку 3.8, а видно великі пори, які знижують теоретично можливу міцність даних біокомпозитів, а також полегшують руйнування матеріалу. На рисунку 3.8, в-г на поверхні біокомпозитів також спостерігається доволі багато пор і мікротріщин, проте їх розмір менший порівняно із біокомпозитом без підсушування (рисунок 3.8, а).



а



б



в



г

Рисунок 3.8 – Загальний вигляд біокомпозитних зразків з вмістом 140 мас. ч. лігніну із ступенем підсушування композиції:

а – 0%; б – 5%; в – 10%; г – 25%

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

БР 2504.00.00.000 ПЗ

Арк.

38

На рисунку 3.9 подано загальний вигляд біокомпозитів із ступенем підсушування композиції після дослідження міцності на стискання. Руйнування біокомпозитного зразка без підсушування композиції відбувається у вигляді розколювання та зсуву верхньої частини зразка (рисунок 3.9, а), що вказує на його низьку міцність. Руйнування біокомпозитних зразків із ступенем підсушування 5% та 20% відбувається внаслідок зародження вертикальної тріщини і її поширення з відколюванням частини матеріалу (рисунок 3.9, б, г). Руйнування біокомпозитів із ступенем підсушування композиції на 10% відбувається внаслідок просідання верхньої частини матеріалу зразка під дією навантаження (рисунок 3.9, в).

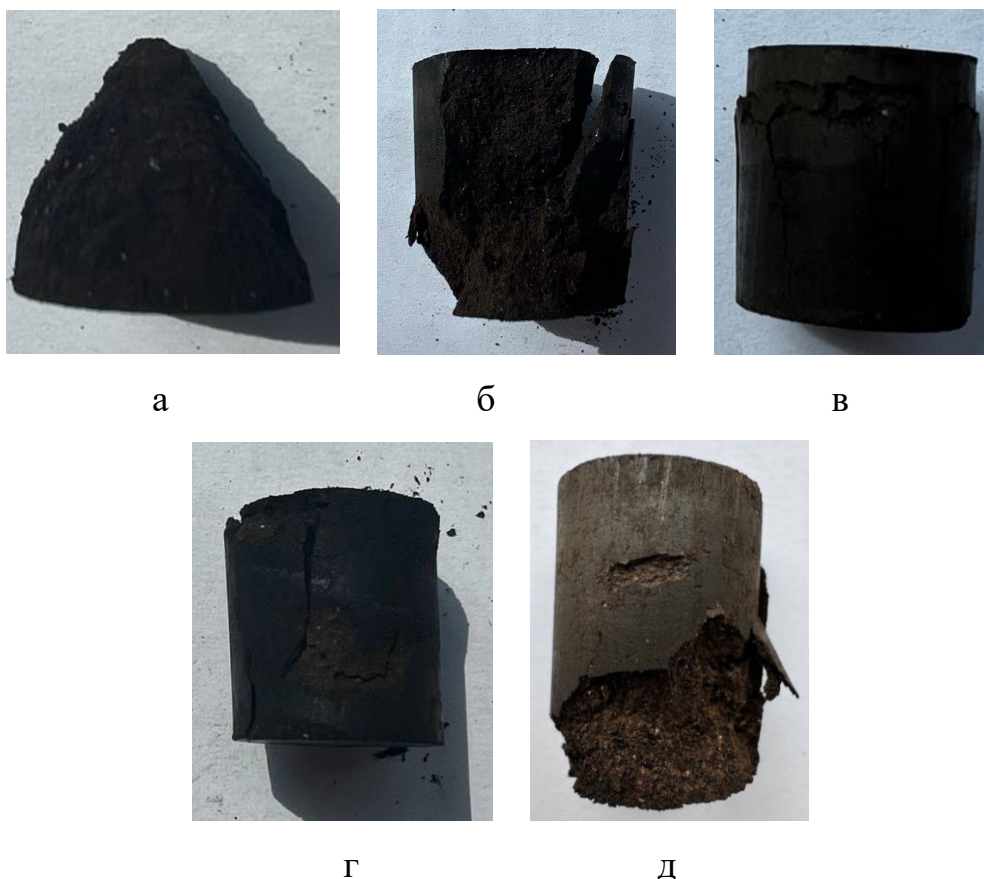


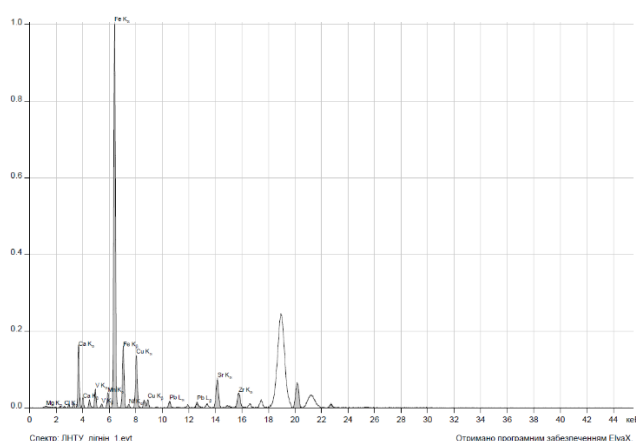
Рисунок 3.9 – Загальний вигляд біокомпозитних зразків з 140 мас. ч. лігніну після дослідження міцності на стискання із ступенем підсушування композиції:

а – 0%; б – 5%; в – 10 %; г – 20 %; д – 25%

Підсушування при 15% та 20% із вмістом 140 мас. ч. лігніну зображено на рисунках 3.2, в та 3.5, е відповідно. Біокомпозитний зразок із ступенем підсушування композиції 25% характеризується низькою міцністю, про що свідчить крихке відколювання частинок матеріалу внаслідок поганого змочування частинок лігніну полімерною матрицею та високого ступеня підсушування композиції.

3.2. Хімічний аналіз лігніну

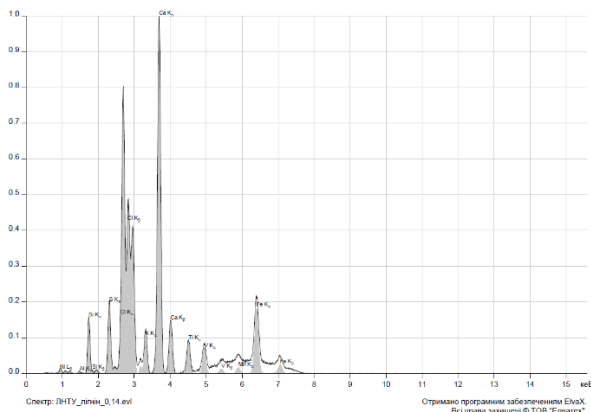
Методом хімічного аналізу було виявлено, що найбільше сірки 6,36 міститься в неочищеному лігніні (рисунок 3.10, а). Лігнін різної фракції однакової наважки було поміщено в розчин перекису водню 3% на 20 хвилин з періодичним помішуванням. Після очищення лігнін було просушено до сталої маси. Встановлено, що вміст зменшений вміст сірки в усіх наважках лігніну. Найбільший вміст сірки 5,15 (рисунок 3.10, б) було виявлено для лігніну найменшої фракції (0,14). Із збільшенням фракції лігніну спостерігається зменшення вмісту сірки. Для лігніну з фракцією 0,5 та 0,7 вміст сірки становить 4,71 і 4,6 відповідно (рисунок 3.10, в, г).



Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	168887	44.16 ± 0.35%
26	Fe	K	325456	18.80 ± 0.08%
14	Si	K	132964	15.00 ± 0.09%
20	Ca	K	369490	6.58 ± 0.03%
16	S	K	133527	6.36 ± 0.04%
23	V	K	13459	2.45 ± 0.06%
22	Ti	K	5493	1.53 ± 0.08%
21	Sc	K	6750	0.95 ± 0.15%
25	Mn	K	10149	0.89 ± 0.02%
29	Cu	K	27774	0.81 ± 0.01%
19	K	K	30147	0.76 ± 0.02%
13	Al	K	2962	0.75 ± 0.06%
38	Sr	K	46403	0.30 ± 0.01%
30	Zn	K	8794	0.19 ± 0.01%
28	Ni	K	3207	0.14 ± 0.01%
82	Pb	L	7328	0.13 ± 0.01%
40	Zr	K	19089	0.11 ± 0.01%
24	Cr	K	861	0.10 ± 0.03%

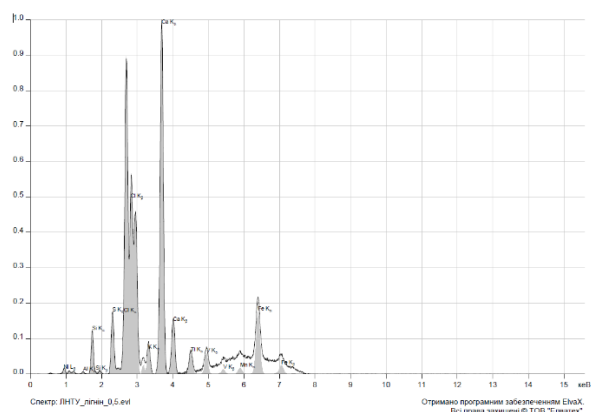
а

Рисунок 3.10 – Хімічний аналіз неочищеного лігніну (а) та очищеного перекисом водню з фракцією 0,14 (б), 0,14-0,5 (в), 0,5-0,7 (г)



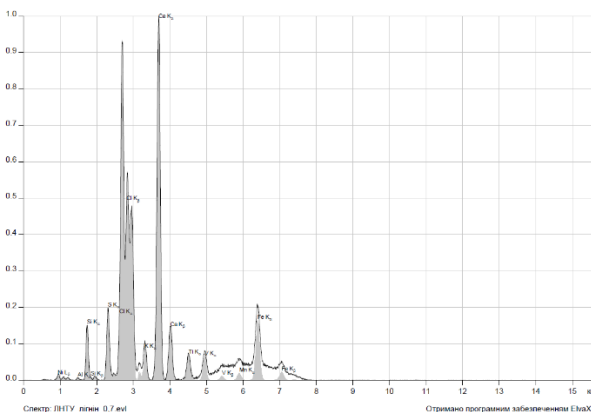
АТ. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	124812	40.87 ± 0.45%
26	Fe	K	333209	24.46 ± 0.09%
14	Si	K	94988	14.36 ± 0.10%
20	Ca	K	258169	5.60 ± 0.03%
16	S	K	83961	5.15 ± 0.05%
22	Ti	K	6513	2.20 ± 0.09%
23	V	K	6888	1.52 ± 0.06%
29	Cu	K	26485	1.09 ± 0.02%
19	K	K	32005	0.98 ± 0.02%
21	Sc	K	4592	0.78 ± 0.17%
25	Mn	K	6842	0.75 ± 0.03%
13	Al	K	1948	0.67 ± 0.07%
82	Pb	L	12190	0.31 ± 0.02%
30	Zn	K	10120	0.31 ± 0.01%
28	Ni	K	4810	0.29 ± 0.01%
38	Sr	K	30463	0.28 ± 0.01%
24	Cr	K	1610	0.23 ± 0.04%
40	Zr	K	16909	0.15 ± 0.01%

б



АТ. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	124159	46.05 ± 0.52%
26	Fe	K	251969	22.63 ± 0.10%
14	Si	K	67701	11.64 ± 0.10%
20	Ca	K	245844	6.45 ± 0.04%
16	S	K	69358	4.71 ± 0.05%
22	Ti	K	4220	1.79 ± 0.10%
23	V	K	5707	1.58 ± 0.07%
25	Mn	K	6673	0.90 ± 0.03%
21	Sc	K	4277	0.89 ± 0.20%
29	Cu	K	17161	0.83 ± 0.02%
19	K	K	20762	0.77 ± 0.03%
13	Al	K	1688	0.66 ± 0.08%
82	Pb	L	9181	0.27 ± 0.02%
30	Zn	K	6635	0.24 ± 0.01%
28	Ni	K	2882	0.20 ± 0.01%
38	Sr	K	16788	0.18 ± 0.01%
24	Cr	K	735	0.13 ± 0.04%
40	Zr	K	7786	0.08 ± 0.01%

в



АТ. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	123167	47.32 ± 0.53%
26	Fe	K	212334	20.62 ± 0.10%
14	Si	K	65144	11.47 ± 0.10%
20	Ca	K	228822	6.32 ± 0.04%
16	S	K	65746	4.60 ± 0.05%
22	Ti	K	5188	2.38 ± 0.11%
23	V	K	7028	2.10 ± 0.08%
21	Sc	K	4625	1.01 ± 0.21%
19	K	K	22866	0.89 ± 0.03%
25	Mn	K	6095	0.89 ± 0.03%
29	Cu	K	15301	0.77 ± 0.02%
13	Al	K	1471	0.59 ± 0.08%
38	Sr	K	21563	0.24 ± 0.01%
28	Ni	K	2919	0.22 ± 0.01%
30	Zn	K	4955	0.19 ± 0.01%
40	Zr	K	14811	0.15 ± 0.01%
24	Cr	K	674	0.13 ± 0.04%
82	Pb	L	3558	0.11 ± 0.02%

г

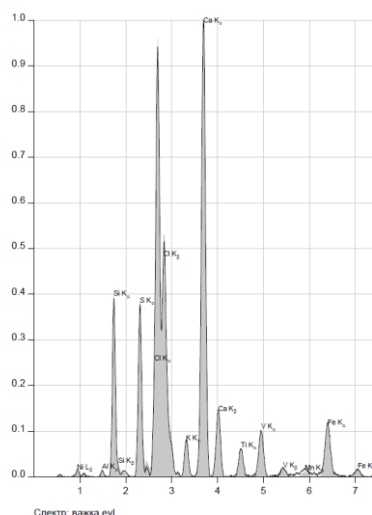
Рисунок 3.10, лист 2

Було розроблено чотири режими технології очищення лігніну, які подані в таблиці 3.1.

Таблиці 3.1 – Технологічні режими очищення лігніну

№ з/п режиму	Тривалість, хв	Співвідношення лігнін : перекис водню
1	30	1:5
2	30	1:10
3	60	1:5
4	60	1:10

Наважки лігніну однакової маси поміщено в розчин перекису водню 3% у співвідношення 1:5 або 1:10 відповідно. Під час очищення лігнін постійно перемішували протягом 30 хв або 60 хв. Після очищення методом хімічного аналізу виявлено в усіх наважках сірку (рисунок 3.11, а-г). Найменше сірки 5,58 виявлено в наважці лігніну, який очищали перекисом водню у співвідношенні 1:10 протягом 60 хв (рисунок 3.11, г).



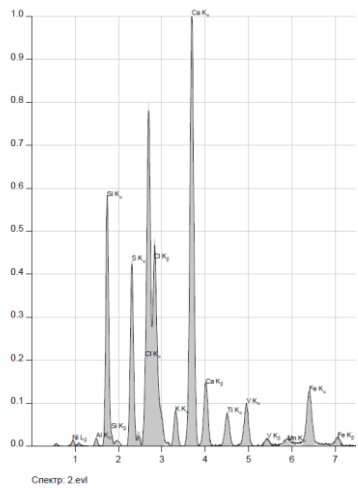
Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	129590	44.37 ± 0.47%
26	Fe	K	242997	19.62 ± 0.09%
14	Si	K	83041	12.85 ± 0.10%
20	Ca	K	284318	6.75 ± 0.04%
16	S	K	90743	5.67 ± 0.05%
23	V	K	14578	3.58 ± 0.07%
22	Ti	K	5790	2.18 ± 0.09%
29	Cu	K	25984	1.07 ± 0.02%
21	Sc	K	5069	0.96 ± 0.19%
25	Mn	K	6051	0.74 ± 0.02%
19	K	K	21543	0.72 ± 0.02%
13	Al	K	1999	0.70 ± 0.07%
28	Ni	K	4112	0.25 ± 0.01%
30	Zn	K	5659	0.17 ± 0.01%
38	Sr	K	13338	0.12 ± 0.01%
24	Cr	K	715	0.11 ± 0.04%
82	Pb	L	3763	0.09 ± 0.01%
40	Zr	K	7937	0.07 ± 0.01%

а

Рисунок 3.11 – Хімічний аналіз лігніну, очищеного за технологіями (тривалість і співвідношення лігнін : перекис водню):

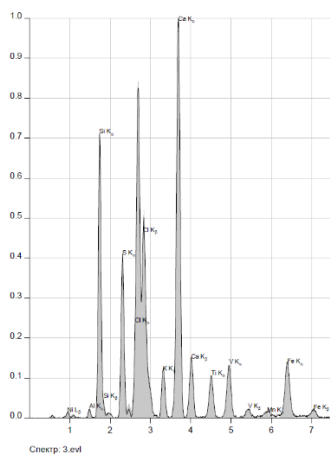
а – 30 хв, 1:5

б – 30 хв 1:10; в – 60 хв 1:5; г – 60 хв 1:10



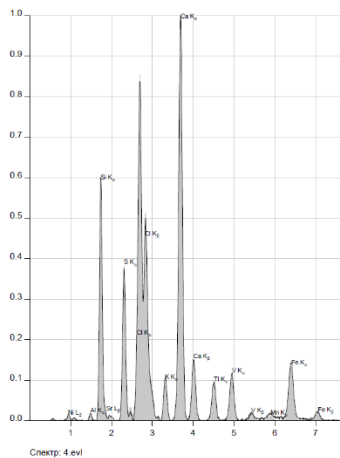
Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	116976	37.70 ± 0.42%
26	Fe	K	325651	20.31 ± 0.08%
14	Si	K	132724	18.55 ± 0.10%
16	S	K	100884	6.64 ± 0.05%
20	Ca	K	303530	6.17 ± 0.03%
23	V	K	15380	2.90 ± 0.06%
22	Ti	K	8162	2.36 ± 0.08%
29	Cu	K	32099	1.04 ± 0.01%
21	Sc	K	5933	0.95 ± 0.16%
13	Al	K	3069	0.95 ± 0.07%
25	Mn	K	7250	0.68 ± 0.02%
19	K	K	23447	0.67 ± 0.02%
28	Ni	K	7044	0.33 ± 0.01%
30	Zn	K	7909	0.19 ± 0.01%
38	Sr	K	22860	0.16 ± 0.01%
24	Cr	K	1196	0.15 ± 0.03%
82	Pb	L	5895	0.12 ± 0.01%
40	Zr	K	10486	0.07 ± 0.01%

б



Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	121819	36.85 ± 0.40%
14	Si	K	155572	20.30 ± 0.10%
26	Fe	K	295136	19.47 ± 0.08%
16	S	K	100392	5.80 ± 0.05%
20	Ca	K	288748	5.47 ± 0.03%
23	V	K	18389	3.60 ± 0.07%
22	Ti	K	10515	3.15 ± 0.08%
13	Al	K	3548	1.03 ± 0.07%
29	Cu	K	29115	0.98 ± 0.01%
19	K	K	33354	0.89 ± 0.02%
21	Sc	K	5640	0.84 ± 0.15%
25	Mn	K	6492	0.65 ± 0.02%
28	Ni	K	6915	0.34 ± 0.01%
30	Zn	K	6798	0.17 ± 0.01%
38	Sr	K	21121	0.16 ± 0.01%
82	Pb	L	5351	0.11 ± 0.01%
24	Cr	K	813	0.10 ± 0.04%
40	Zr	K	12774	0.09 ± 0.01%

в



Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
17	Cl	K	118253	37.15 ± 0.42%
26	Fe	K	315260	20.98 ± 0.08%
14	Si	K	130463	18.27 ± 0.10%
20	Ca	K	288738	5.73 ± 0.03%
16	S	K	93146	5.58 ± 0.05%
23	V	K	18159	3.56 ± 0.07%
22	Ti	K	9595	2.88 ± 0.08%
29	Cu	K	33334	1.17 ± 0.02%
13	Al	K	2883	0.90 ± 0.07%
21	Sc	K	5125	0.80 ± 0.16%
19	K	K	28315	0.79 ± 0.02%
25	Mn	K	7497	0.75 ± 0.02%
28	Ni	K	12352	0.64 ± 0.01%
30	Zn	K	8209	0.22 ± 0.01%
38	Sr	K	24529	0.19 ± 0.01%
82	Pb	L	6327	0.14 ± 0.01%
24	Cr	K	930	0.12 ± 0.04%
40	Zr	K	16467	0.12 ± 0.01%

г

Рисунок 3.11 , лист 2

б – 30 хв 1:10; в – 60 хв 1:5; г – 60 хв 1:10

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

БР 2504.00.00.000 ПЗ

Арк.

43

Найбільше сірки 6,64 (рисунок 3.11, б) виявлено в наважці лігніну, який очищали протягом 30 хв за аналогічного співвідношення. Для наважок лігніну зі співвідношенням 1:10 та тривалістю очищення 30 хв і 60 хв вміст сірки становить 5,67 і 5,80 відповідно (рисунок 3.11, а, в).

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

ВИСНОВКИ

У результаті виконаної кваліфікаційної роботи було проведено дослідження хімічного складу лігніну та сформовано біокомпозитні зразки з вмістом лігніну. Досліджено міцність на стискання розроблених біокомпозитів. Введення лігніну вмістом 140 мас. ч. при 15% сушки призвело до покращення механічних характеристик матеріалу. Однак при 5% підсушування композиції з вмістом лігніну 140 мас. ч. дозволило отримати біокомпозити з вищою міцністю. Найкращу міцність отримано для біокомпозитів з підсушуванням композиції 20% та вмістом 100 мас. ч. лігніну.

Проведено хімічний аналіз лігніну, який включав визначення його елементного складу. Здійснено аналіз методів, за допомогою яких можна очистити лігнін від сірки. Досліджено, що вміст сірки можна зменшити за допомогою перекису водню.

Методом хімічного аналізу було виявлено, що найбільше сірки 6,36 міститься в неочищеному лігніні. Із збільшенням фракції лігніну спостерігається зменшення вмісту сірки. Для лігніну з фракцією 0,7 вміст сірки є найменшим і становить 4,6. Найменше сірки 5,58 виявлено в наважці лігніну, який очищали перекисом водню у співвідношенні 1:10 протягом 60 хв.

Подальші дослідження варто спрямувати на очищення лігніну від сірки та формування біокомпозитних матеріалів з очищеним лігніном. Також варто провести формування біокомпозитів та їх дослідження за різної концентрації матриці на основі водного розчину кісткового клею.

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45

Список використаних джерел

1. <https://www.products.pcc.eu/uk/k/%D1%86%D0%B5%D0%BB%D1%8E%D0%BB%D0%BE%D0%B7%D0%BD%D0%BE-%D0%BF%D0%B0%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0-%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C/>
2. <https://www.borregaard.com/product-areas/lignin/your-guide-to-lignin-and-lignosulfonates#:~:text=Native%20properties%20of%20lignin%2C%20in%20combination%20with%20customised,binding%2C%20crystal%20growth%20control%2C%20complexing%2C%20and%20emulsion-stabilising%2C%20among>
3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378382019312093>
4. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs501371q>
5. <https://www.mdpi.com/2311-5637/8/10/558>
6. https://www.researchgate.net/publication/262415587_Ionic_Liquids_and_Organic_Solvents_for_Recovering_Lignin_from_Lignocellulosic_Biomass
7. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237014000266>
8. https://www.researchgate.net/publication/353588306_KISLOTNO-OSNOVNI_VLASTIVOSTI_POVERHNI_ORGANICNIH_NAPOVNUVACIV_DLA_POLIMERNIH_KOMPOZITIV
9. https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/harch_himia_lekcii/470.html
10. <https://ua.cnadditives.com/baking-enzymes/enzyme-hemicellulase-in-food-and-industry.html>
11. <https://ua.sostherb.com/info/what-is-alginate-used-for-97913174.html>
12. <https://dspace.mnau.edu.ua/jspui/handle/123456789/12033>
13. <http://chemistry.dnu.dp.ua/article/view/238977>

						Арк.
					БР 2504.00.00.000 ПЗ	
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

14. <http://otp-journal.com.ua/article/view/17278>
15. <https://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/97001>
16. https://www.art-deco.ua/catalog/restavratsiya-ta-zolochennya/dopomizhni-materiali_1/klei_1/63000-kistkoviy-kley-kulkami-kremer/?srsltid=AfmBOoqza945UscalffQmZiD4IzJG5tbjmtMrKQZBNT-sZ4Ko0L0-4ci
17. <https://polyara-him.uaprom.net/ua/p2612531-klej-kostnyj.html>
18. Бабій, В. І., Резник, О. В. Неорганічна хімія. – Київ: Либідь, 2018. – 432 с.
19. Дубовик, В. І. Загальна та неорганічна хімія: підручник для медичних спеціальностей. – Вінниця: Нова книга, 2020. – 368 с.
20. Greenwood, N. N., Earnshaw, A. Chemistry of the Elements. – 2nd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – 1340 p.
21. H₂O₂ Applications in Industry and Environment. – In: Campos-Martin, J. M., Blanco-Brieva, G., Fierro, J. L. G. Angewandte Chemie International Edition, 45(42), 2006. – P. 6962–6984.
22. Ross, M. O., Borovik, A. S. Biological and Chemical Utilization of Hydrogen Peroxide: Recent Developments. – Chemical Reviews, 120(12), 2020. – P. 6816–6879.
23. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Hydrogen Peroxide. – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, 2004.
24. Енциклопедія хімічної технології / За ред. Р. Кірка, Д. Отмера. – Пер. з англ. – Київ: Техніка, 2004. – Т. 5. – С. 87–98.
25. <https://sendlab.com.ua/services/analysis-of-solid-fuel/analiz-na-vmist-sirky/>
26. Kashytskyi, V., Sadova, O., & Shehynskyi, V. (2024). The development of gluten-based biocomposite materials with advanced hydrophobicity. Commodity Bulletin, 17(1), 27-35. DOI: <https://doi.org/10.62763/ef/1.2024.27>

						Арк.
					БР 2504.00.00.000 ПЗ	47
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

27. Sadova O., Vyshynskiy M. Study of mechanical properties and structure of biocomposites filled with chopped stalks of cereals crops // Наукові нотатки. – Випуск 79. – Луцьк, 2024. – С. 16-22. DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.79.2>

28. Kashytskyi, V., Sadova, O., Vyshynskiy M., Shehynskiy O., Marchuk N. (2024). Development of glutinous biocomposite materials filled with coffee grounds. Commodity Bulletin, 17(2), 72-81. DOI: <https://doi.org/10.62763/ef/2.2024.72>

					БР 2504.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48