

Міністерство освіти і науки України

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

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

**Розробка біодеградабельного композиту на основі
протеїну/ Development of a biodegradable protein-
based composite**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Індустріальний інжиніринг і менеджмент»

**Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМ(ІПМ)с-31
Ясінський Едуард Сергійович**

(підпис)

**Керівник:
к.т.н., доцент
Мельничук Микола Дмитрович**

(підпис)

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

Луцьк – 2026 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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

Знайтъте за кафедрата

Импортёры Н.Ю.

_____ 20 _____ року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Лейсану Едурру Сері́овану

1. Тема работы "Роль и значение водоразделного комплекса на основе протеина"

керівник роботи к.т.н., доцент Меламічук Максим Дмитрович
(підписати, ім'я, по батькові, прізвиш, ступінь, місце зв'язку)

затверджені наказом вищого навчального закладу від 31 12 2015 року № 500/12

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи
«28» Травня 2026р.

3. Вихідні дані до роботи: *зразки мікро-підвищено втрачено, утворює окислювальний потенціал, криє форми*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): вступ; розділ 1: Аналіз сучасних досліджень із дослідженнями командирів; розділ 2: Методи та методи досліджень; розділ 3: Аналіз критеріїв дослідження із дослідженнями командирів; розділ 4: Висновки та рекомендації; висновки.

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

своєр 1: об'єкт, предмет, релігійна функціоналізація - 1 лист ф. 14
своєр 2: Методика прикладання фарб та їх розчину - 1 лист ф. 14; свідоцтво про наявність ПА та ДСК - термостатичний
випробувальний матеріал та дослідницький журнал - 2 листи ф. 14
своєр 5, 6: Методика вивчення фарб - 2 листи ф. 14
своєр 7, 8, 9: Порівняння порожнистості та експериментальних,
листка металічних вивчення фарб - 3 листи ф. 14
своєр 10: Висновки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. конст.	Мисковець С. В., доцент	03.02.26	05.05.26

7. Дата видачі завдання «03» квітня 2026 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Вступ, розділ 1, 3 склади ф. А4	11.02.2026	виконано
2.	Розділ 2, розділ 3, 3 склади ф. А4	01.04.2026	виконано
3.	Висновки, 4 склади ф. А4	20.05.2026	виконано

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Л. С. Лосієвський
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

(підпис)

М. Д. Мельничук
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Ясінський Е.С. Розробка біодеградабельного композиту на основі протеїну.

Кваліфікаційна робота бакалавра ОП «Індустріальний інжиніринг і менеджмент» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2026.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з таких розділів: аналіз сучасних досліджень біодеградабельних композитів, матеріали та методи дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

У даній бакалаврській роботі об'єктом дослідження є полімерні суміші на основі м'ясо-кісткового борошна (МКБ) – побічного продукту м'ясопереробної промисловості, багатого на білки, та UHMWPE – поліетилену надвисокої молекулярної маси, обраного як матриця завдяки своїм механічним властивостям.

Одним із перспективних напрямів сучасного матеріалознавства є розробка біодеградабельних полімерів і композитів на основі відновлюваної сировини. Особливий інтерес викликають протеїновмісні матеріали, які можуть слугувати основою для створення екологічно безпечних полімерних систем. Використання білкової сировини, зокрема побічних продуктів харчової промисловості, дозволяє не лише зменшити навантаження на довкілля, а й підвищити ефективність використання ресурсів.

Ключові слова: біодеградабельні полімери, протеїновмісні матеріали, м'ясо-кісткове борошно, механічні характеристики.

					БР 4926.00.00.000 ПЗ				
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					
Розробила		Ясінський			Розробка біодеградабельного композиту на основі протеїну	Літ.	Арк.	Акрушів	
Перевірів		Мельничук					3	47	
						ЛНТУ, каф. М, гр. ПМ(ПМ)с-31			
Н. Контр		Мисковець							
Затв.		Імбірович							

ANNOTATION

Yasinskyi E.S. Development of a biodegradable protein-based composite
Bachelor's Qualification Thesis in the Educational Program Industrial
Engineering and Management, Specialty 132 Materials Science. Lutsk National
Technical University, Lutsk, 2026.

The bachelor's qualification thesis consists of the following sections: a review of current research on biodegradable composites, materials and research methods, analysis of experimental results, and conclusions.

This bachelor's thesis focuses on polymer blends based on meat and bone meal (MBM), a protein-rich by-product of the meat processing industry, and ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE), selected as the matrix material due to its favorable mechanical properties.

One of the most promising areas of modern materials science is the development of biodegradable polymers and composites derived from renewable resources. Particular attention is being paid to protein-based materials, which can serve as a foundation for environmentally friendly polymer systems. The use of protein-containing raw materials, especially food industry by-products, not only helps reduce environmental impacts but also contributes to more efficient resource use. Such approaches are consistent with the principles of sustainable development and the transition toward a circular economy.

Keywords: biodegradable polymers, protein-based materials, meat and bone meal, mechanical properties.

					БР 4926.00.00.000 ПЗ	Арк.
						4
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ КОМПОЗИТИВ.....	8
1.1. Біодеградабельні полімери.....	8
1.2. Класифікація біополімерів	14
1.3. Біорозкладність полімерів.....	15
1.4. Пластики на основі протеїну (білкові пластики).....	17
1.5. Об'єкт та мета дослідження	22
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	23
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	23
2.2. Методика приготування сумішей та зразків.....	29
2.3. Методика термічного аналізу	30
2.4. Методика дослідження механічних властивостей.....	31
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛАСТИКІВ ІЗ СУМІШЕЮ ДЕНАТУРОВАНОГО М'ЯСО-КІСТКОВОГО БОРОШНА БЕЗ ЗНЕЖИРЕННЯ ТА UHMWPE	38
3.1. Результати термогравіметричного та диференційно-скануючого калориметричного аналізу.....	38
3.2 Аналіз механічних властивостей (випробування на розтяг).....	39
3.3 Моделювання механічних властивостей сумішей МКБ/UHMWPE.....	48
ВИСНОВКИ.....	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	48
ДОДАТКИ	

ВСТУП

У сучасних умовах стрімкого розвитку промисловості та зростання споживання полімерних матеріалів особливої актуальності набуває проблема накопичення пластикових відходів і їх негативного впливу на довкілля. Традиційні полімери, що виробляються переважно з нафтохімічної сировини, характеризуються високою стійкістю до біологічного розкладу, що призводить до їх тривалого накопичення в природних екосистемах. У зв'язку з цим зростає потреба у створенні нових матеріалів, які поєднують необхідні експлуатаційні властивості з екологічною безпечністю.

Одним із перспективних напрямів сучасного матеріалознавства є розробка біодеградабельних полімерів і композитів на основі відновлюваної сировини. Особливий інтерес викликають протеїновмісні матеріали, які можуть виступати як основа для створення екологічно безпечних полімерних систем. Використання білкової сировини, зокрема побічних продуктів харчової промисловості, дозволяє не лише зменшити навантаження на довкілля, але й підвищити ефективність використання ресурсів.

Біодеградабельні композити на основі протеїну мають низку переваг, серед яких здатність до розкладу під дією природних факторів, відновлюваність сировинної бази та потенційна біосумісність. Водночас такі матеріали часто характеризуються недостатніми механічними та бар'єрними властивостями, що обмежує їх широке практичне застосування. Саме тому актуальним є створення композиційних матеріалів шляхом поєднання білкових компонентів із синтетичними або іншими природними полімерними матрицями.

Одним із ефективних підходів до покращення властивостей біополімерів є їх модифікація шляхом створення полімерних сумішей і композитів. Поєднання біодеградабельних компонентів із полімерними матеріалами, що мають високі механічні характеристики, дає змогу отримати матеріали з

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

оптимальним балансом міцності, гнучкості та стійкості до зовнішніх впливів. При цьому важливим завданням є забезпечення сумісності компонентів і належного рівня міжфазної взаємодії.

Особливу увагу в даній роботі приділено використанню протеїновмісної сировини як основи для створення біодеградабельного композиту. Такий підхід відповідає сучасним тенденціям сталого розвитку та циркулярної економіки, оскільки передбачає повторне використання відходів і зменшення залежності від викопних ресурсів. Крім того, дослідження властивостей отриманих матеріалів дозволяє оцінити можливість їх застосування у різних галузях, зокрема для виготовлення пакувальних матеріалів, одноразових виробів і технічних компонентів.

Основною метою цього проєкту було отримання та вивчення властивостей пластиків із багатого на білок м'ясо-кісткового борошна (Meat and bone meal, МКБ), а також дослідження можливості його змішування з поліетиленом надвисокої молекулярної маси (UHMWPE), UHMWPE було обрано завдяки його хорошим механічним властивостям.

Таким чином, дана робота спрямована на вирішення актуальної науково-практичної задачі створення екологічно безпечних матеріалів нового покоління, що відповідають сучасним вимогам сталого розвитку та ресурсоефективності.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ КОМПОЗИТИВ

1.1. Біодеградабельні полімери

Проблеми засмічення та утилізації відходів, пов'язані із забрудненням навколишнього середовища, зумовили нагальну потребу у розробці біодеградабельних матеріалів, які мають подібні властивості до існуючих полімерних матеріалів за аналогічної або нижчої вартості. На сьогодні існує низка біодеградабельних полімерів, отриманих як із синтетичних, так і з природних джерел [1].

Полімери з відновлюваних ресурсів привернули значну увагу протягом останніх двох десятиліть. Це, головним чином, пов'язано з екологічними проблемами, а також із усвідомленням вичерпності нафтових ресурсів [2]. Відновлювані та стійкі біодеградабельні матеріали здатні зменшити використання нафтових запасів і залежність від імпортової нафти, що в окремих країнах призводило до політичної нестабільності [2]. Біодеградабельні полімери запропонували науковцям можливе вирішення проблем утилізації відходів, пов'язаних із традиційними пластиками нафтового походження. Полімери, отримані з природної сировини, можуть бути вдосконалені шляхом змішування та створення композитів у випадках, коли їхні властивості є недостатніми [3].

Наприклад, визнано, що біодеградабельні полімери та композитні пластмаси є перспективними для використання у пакувальній індустрії, оскільки пакувальні матеріали широко застосовуються і, як правило, утилізуються протягом короткого періоду часу [4]. Завдяки здатності до розкладу біопластики є більш придатними для пакування порівняно з традиційними пластиками, які зберігаються в навколишньому середовищі

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

протягом багатьох років після утилізації. Типовий життєвий цикл біодеградабельних полімерів наведено на рисунку 1.1 [5, 6].

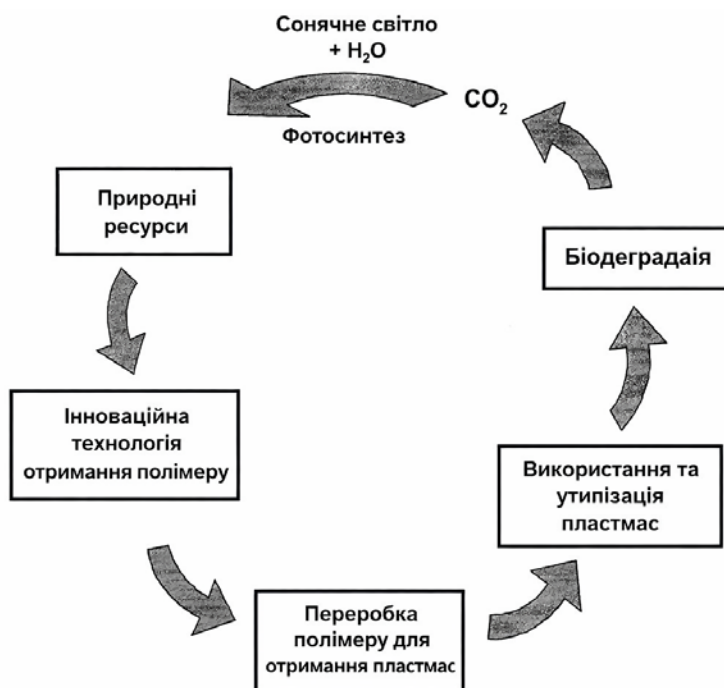


Рисунок 1.1 – Зображення життєвого циклу біорозкладних полімерів.

Вивчення використання природних полімерів – це давня наука, яка почалася з паперових, шовкових, шкіряних та кістяних виробів, які можна знайти в музеях по всьому світу [7]. Однак доступність продуктів на основі нафти за нижчими цінами зменшила або уповільнила використання природних полімерів, і цей крок у багатьох аспектах виявився катастрофічним для навколишнього середовища та економіки. До енергетичної кризи 1970 року синтез природних полімерів не мав стимулів, але криза стала дала поштовх для пошуку природних стійких полімерів та роботи над покращенням їхніх механічних властивостей [8]. Тому природні полімери швидко розвивалися, а сучасні технології зробили їх використання більш життєздатним. Ці нові технології надають потужні інструменти для розробки нових матеріалів для різних застосувань [9].

Композити виготовляються шляхом поєднання двох матеріалів: матриці та наповнювача, і кожен матеріал зберігає свою ідентичність [10]. Традиційно також відомо, що композити складаються з полімерної матриці та волокнистого наповнювача як армуючих матеріалів. Загалом, композити можна класифікувати наступним чином (рисунк 1.2).



Рисунок 1.2 – Класифікація композитів

Композити охопили майже всі матеріальні сфери. Усі синтетичні полімери можна використовувати як матриці. Неорганічні наповнювачі, такі як скло, карбід та кремній, використовуються як наповнювачі. Порівняно з неорганічними наповнювачами, натуральні волокна мають деякі добре відомі переваги, такі як: нижча щільність та вартість. Вони також менш абразивні для технологічного поєднання, нешкідливі, біорозкладні та відновлювані [1, 2, 12, 13]. Важливою особливістю композитних матеріалів є те, що їх можна адаптувати до різних вимог.

Композити мають велику привабливість, оскільки вони поєднують властивості матеріалу способами, яких немає в природі. Властивості композитів включають: легкі структури з високою жорсткістю [14]. Використання волокнистих композитів почалося в 1908 році з включення

целюлози до фенольних сполук, що призвело до отримання волокнистих пластмас, пізніше це було поширено на сечовину та меламін, а подальший розвиток спостерігався в 1940 році з включенням скловолокна до поліефірів [15].

За останні кілька десятиліть дослідження та інженерія виявили більший інтерес до використання волокон як добавок у композитах. Волокна, що використовуються як наповнювачі, включають (арамідні, вуглецеві та скляні) [16]. Композити, армовані волокнами, мають різноманітне застосування (рисунок 1.3.)

Використання армованих волокном пластмас, 2022

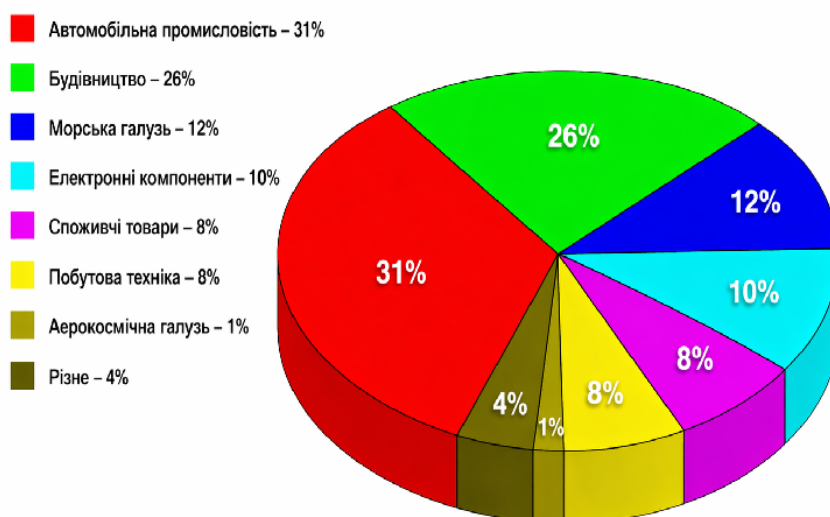


Рисунок 1.3 – Використання композитів, армованих волокнами, у різних сферах у 2022 році [17].

Біорозкладність сприяла використанню натуральних волокон як наповнювачів через екологічні проблеми та труднощі утилізації небіорозкладних матеріалів. Целюлоза є основним рослинним волокном, що використовується в композитах. Світовий ринок композитів на основі натуральних волокон становив 771 млн кг у 2002 році і значно зріс. Однією з найважливіших сфер застосування волокнистих композитів є автомобільна промисловість [13, 18].

Натуральні волокна також широко використовуються в полімерних матеріалах для покращення механічних властивостей. Ці волокна можна класифікувати як луб'яні, листкові або насінніві волокна. Властивості натуральних волокон залежать від: походження, якості місця вирощування рослин, віку рослини та попередньої обробки. Найпоширеніші натуральні волокна включають:

- листкові: сизаль, ананасове волокно (PALF) і генекен
- луб'яні: льон, рамі, кенаф/места, коноплі та джут
- насінніві: бавовна
- плодові: кокосове волокно (койр) [7, 8, 19, 20].

Усі основні натуральні волокна наведені в таблиці 1.1.

Перевагами біоволокон порівняно з традиційними небіорозкладними наповнювачами/волокнами, такими як скловолокно, тальк і слюда, є:

- низька вартість;
- мала густина;
- висока ударна в'язкість;
- прийнятна питома міцність;
- зменшений знос інструментів;
- менше подразнення шкіри та дихальних шляхів;
- задовільні теплофізичні властивості
- легкість розділення;
- покращене енергетичне відновлення та біорозкладність [8].

Натуральні волокна мають кілька недоліків у порівнянні зі скловолокном, яке відоме хорошими механічними властивостями та низькою вартістю, як показано в таблиці 1.2 [16].

До недоліків натуральних волокон належать:

- погана змочуваність;
- несумісність з деякими полімерними матрицями;

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

– поглинання води та низькі температури обробки через можливу деградацію волокон або виділення летких речовин, що можуть впливати на характеристики композиту [16].

Таблиця 1.1 – Список найбільш вживаних натуральних волокон та їх походження

Рослина	Вид	Джерело волокна
Абака	Musa textilis	Лист
Багаса	–	Трава
Бамбук	(>1250 видів)	Трава
Банан	Musa indica	Лист
Корінь мітли	Muhlenbergia macroura	Корінь
Кантала	Agave cantala	Лист
Кароа	Neoglaziovia variegata	Лист
Китайський джут	Abutilon theophrasti	Стебло
Койр (кокосове волокно)	Cocos nucifera	Плід
Бавовна	Gossypium sp.	Насіння
Курауа	Ananas erectifolius	Лист
Фінікова пальма	Phoenix dactylifera	Лист
Льон	Linum usitatissimum	Стебло
Коноплі	Cannabis sativa	Стебло
Генекен	Agave fourcroydes	Лист
Джут	Corchorus capsularis	Стебло
Капок	Ceiba pentandra	Плід
Кенаф	Hibiscus cannabinus	Стебло
Кудзу	Pueraria thunbergiana	Стебло
Маврикійські коноплі	Furcraea gigantea	Лист
Кропива	Urtica dioica	Стебло
Олійна пальма	Elaeis guineensis	Плід
Піассава	Attalea funifera	Лист
Ананас	Ananas comosus	Лист
Форміум	Phormium tenax	Лист
Розела	Hibiscus sabdariffa	Стебло
Рамі	Boehmeria nivea	Стебло
Сансевієрія (лукова конопля)	Sansevieria	Лист
Сизаль	Agave sisalana	Лист
Люфа (губчастий гарбуз)	Luffa cylindrica	Плід
Солома (зернові)	–	Стебло
Сонячні коноплі	Crotalaria juncea	Стебло
Каділло / урена	Urena lobata	Стебло
Деревина	(>10 000 видів)	Стебло

Ряд досліджень вивчали способи модифікації натуральних волокон для отримання бажаних властивостей. Натуральні волокна вже знайшли застосування на ринку, зокрема в автомобільних компонентах, які раніше виготовлялися зі склокомполімерів [16, 21, 22].

Таблиця 1.2 – Порівняння натуральних і скляних волокон

Параметр	Натуральні волокна	Скляні волокна
Густина	Низька	Удвічі вища, ніж у натуральних
Вартість	Низька	Низька, але вища, ніж у натуральних
Відновлюваність	Так	Ні
Перероблюваність	Так	Ні
Споживання енергії	Низьке	Високе
Поширення	Широке	Широке
CO ₂ -нейтральність	Так	Ні
Зношування обладнання	Ні	Так
Ризик для здоров'я при вдиханні	Ні	Так
Утилізація	Біорозкладні	Небіорозкладні

Адгезія волокон до полімерної матриці є основною проблемою, що обмежує використання натуральних волокон у композитах. Недостатня міцність зчеплення між наповнювачем і матрицею знижує ефективність композиту та обмежує сфери його застосування через погіршення механічних властивостей [18].

Властивості адгезії активно досліджуються з метою їх покращення. До таких методів належать: фізичні обробки (обробка холодною плазмою, коронна обробка) та хімічні обробки (малеїновий ангідрид, органосилани, ізоціанати, гідроксид натрію, перманганат і пероксид) [18, 20].

1.2. Класифікація біополімерів

Залежно від процесу синтезу біополімери поділяють на три категорії (рисунок 1.4) [6, 20]:

- полімери, отримані з біомаси;
- полімери, синтезовані мікроорганізмами;
- полімери, хімічно та традиційно синтезовані з мономерів біомаси.

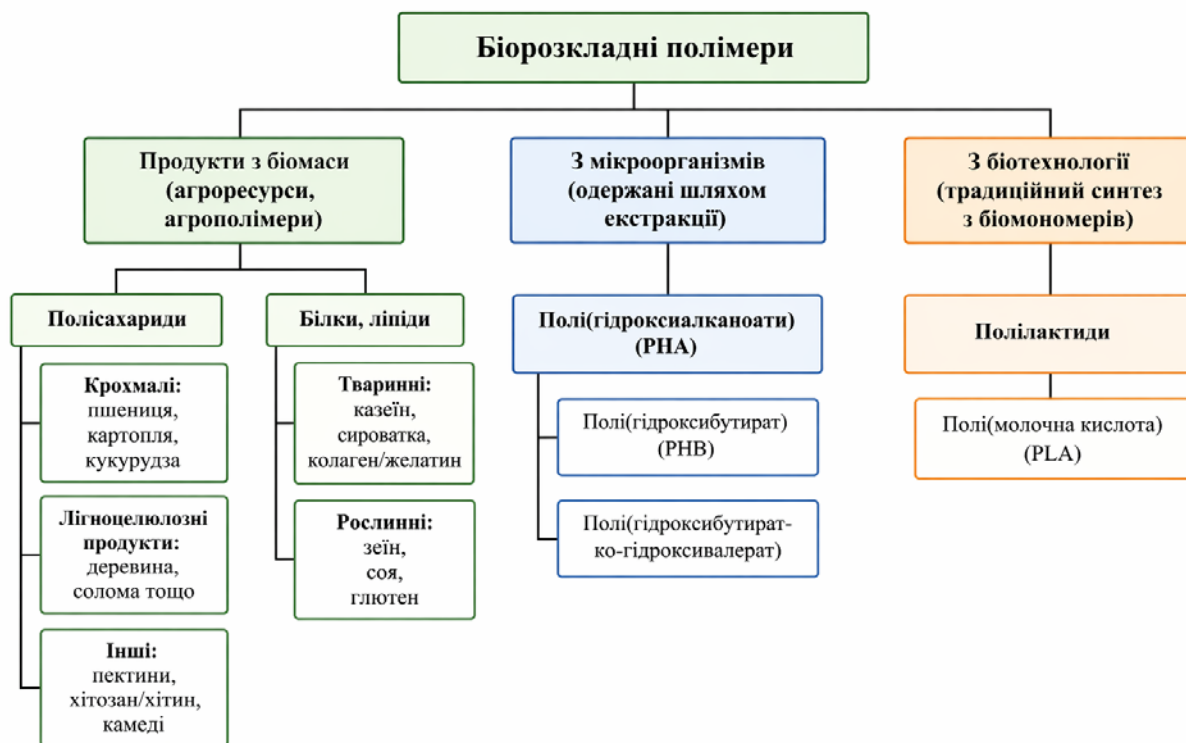


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення класифікації біополімерів залежно від їх походження та способу виробництва [16].

1.3 Біорозкладність полімерів

Американське товариство з випробування матеріалів (ASTM) та Міжнародна організація зі стандартизації (ISO) визначають розкладні пластики як такі, що зазнають значних змін у хімічній структурі за певних умов [7]. Ці зміни призводять до втрати фізичних і механічних властивостей порівняно зі встановленими стандартами [7].

Термін «біорозкладний пластик» визначається як пластик, що розкладається під дією природних мікроорганізмів, таких як бактерії, гриби тощо, протягом певного часу [5]. В останні роки зріс інтерес до

біорозкладних полімерних матеріалів, отриманих із сільськогосподарської сировини [18]. Проблеми утилізації відходів і необхідність сталого використання ресурсів стимулювали активні дослідження біопластиків. Змішування синтетичних і природних полімерів стало поширеною практикою як альтернатива використанню повністю природних полімерів. Біопластики мають потенційні застосування, зокрема у виробництві столових приборів, квіткових горщиків і харчових лотків [16].

Біопластики отримують двома способами: сухим (плавлення) або вологим (водним) (рисунок 1.5). Вологий процес передбачає диспергування біополімерів у розчині для утворення плівки і успішно застосовується для їстівних покриттів. Сухий (плавильний) процес використовує термопластичні властивості біополімерів і також успішно застосовується для створення їстівних покриттів. Недоліком вологого процесу є використання розчинників, які не є екологічно безпечними, тому плавильний процес є кращим варіантом для виробництва біопластиків [15].

Біополімери розкладаються під дією ферментів бактерій, грибів, водоростей та інших живих організмів [8, 16]. Кінцевими продуктами розкладання є вуглекислий газ, нова біомаса та вода. Порівняння швидкості деградації є складним через різні умови компостування, такі як вологість і температурні цикли [4]. Існують загальні закономірності оцінки біорозкладності: збільшення гідрофобності, молекулярної маси та кристалічності (розміру сферолітів) зменшує біорозкладність, тоді як наявність полісахаридів, навпаки, сприяє розкладанню [9].

Біорозкладність залежить не лише від хімічної структури матеріалу та умов середовища. Важливими факторами також є морфологія полімеру, радіаційна та хімічна обробка, а також молекулярна маса [9]. Для того щоб полімер міг розкладатися під дією ферментів, його ланцюги повинні бути достатньо гнучкими, щоб відповідати активному центру ферменту [2].

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Білки (природні полімери) відрізняються від синтетичних тим, що не мають регулярних повторюваних ланок уздовж пептидного ланцюга. Ця нерегулярність зменшує здатність білків до кристалізації, що пояснює їхню біорозкладність [6]. Проведено численні дослідження щодо впливу молекулярної маси на біодеградацію. Встановлено, що мікроорганізми виробляють як екзоферменти, так і ендоферменти, і було виявлено, що пластики залишаються стійкими до мікробного впливу, поки їх молекулярна маса залишається високою [6].

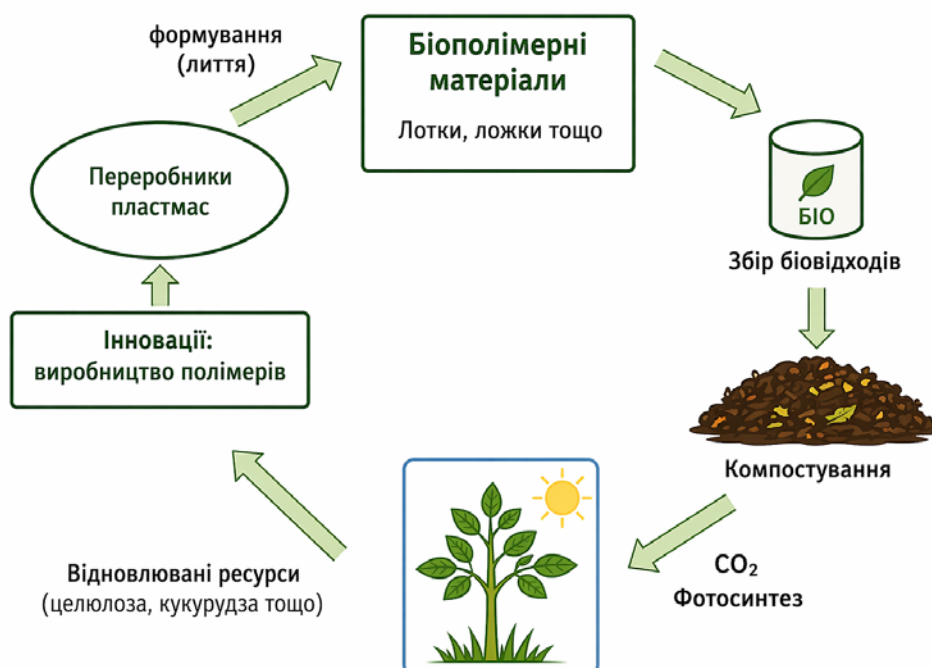


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення життєвого циклу компостованих полімерів [8, 17].

1.4. Пластики на основі протеїну (білкові пластики)

Білки є біополімерами, що складаються з поєднання полярних і неполярних амінокислот уздовж основного ланцюга. До амінокислот приєднані різні бічні ланцюги [10, 11]. Фізико-хімічні властивості, такі як

заряд, розчинність і хімічна реакційна здатність, залежать від хімічної природи цих бічних ланцюгів [3].

Залишки амінокислот здатні утворювати численні міжмолекулярні зв'язки та взаємодії, що забезпечує широкий спектр функціональних властивостей білків. Послідовність амінокислот є первинною структурою поліпептидного білкового ланцюга, який формує α -спіралі та β -шари, утворюючи вторинну структуру.

Третинна (або тривимірна) структура являє собою просторову організацію згорнутого поліпептидного ланцюга, в якій елементи вторинної структури впорядковані у тривимірну форму. Ще складніша організація кількох поліпептидних ланцюгів називається четвертинною структурою [13].

На рисунку 1.6 наведено схематичне зображення структури білка.

Монодисперсність і чітко визначена первинна структура білків забезпечують формування їх унікальних вторинних і третинних структур, необхідних для ієрархічної організації та виконання біологічних функцій. Проте білки мають певні обмеження: вони можуть бути токсичними, легко піддаватися непередбачуваній деградації та швидко втрачати біологічну активність [4, 15]. Денатурація білків може відбуватися за різних фізичних умов, таких як висока температура, високий або низький рН та високий тиск [16, 18].

Фіттер [19] зазначив, що термічне розгортання білків при високих температурах є результатом значного зростання ентропії, що зменшує зміну вільної енергії Гіббса при переході до розгорнутого стану ($\Delta G_{\text{unf}} = \Delta H - T\Delta S$). Основними чинниками зміни ентропії є конформаційна ентропія самого поліпептидного ланцюга та впорядкування молекул води навколо гідрофобних бічних груп білка [19].

Серед можливих проміжних станів розгортання спостерігається часткове розділення двох доменів із відкритими гідрофобними поверхнями, що було зафіксовано під час денатурації сечовиною [8, 10]. Хоулі розрахував

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зміну вільної енергії Гіббса (ΔG) для денатурованого та неденатурованого білка і отримав криву другого порядку до досягнення умов денатурації ($\Delta G = 0$). Для білків ця залежність має еліптичний характер (рисунк 1.7) [11, 12].

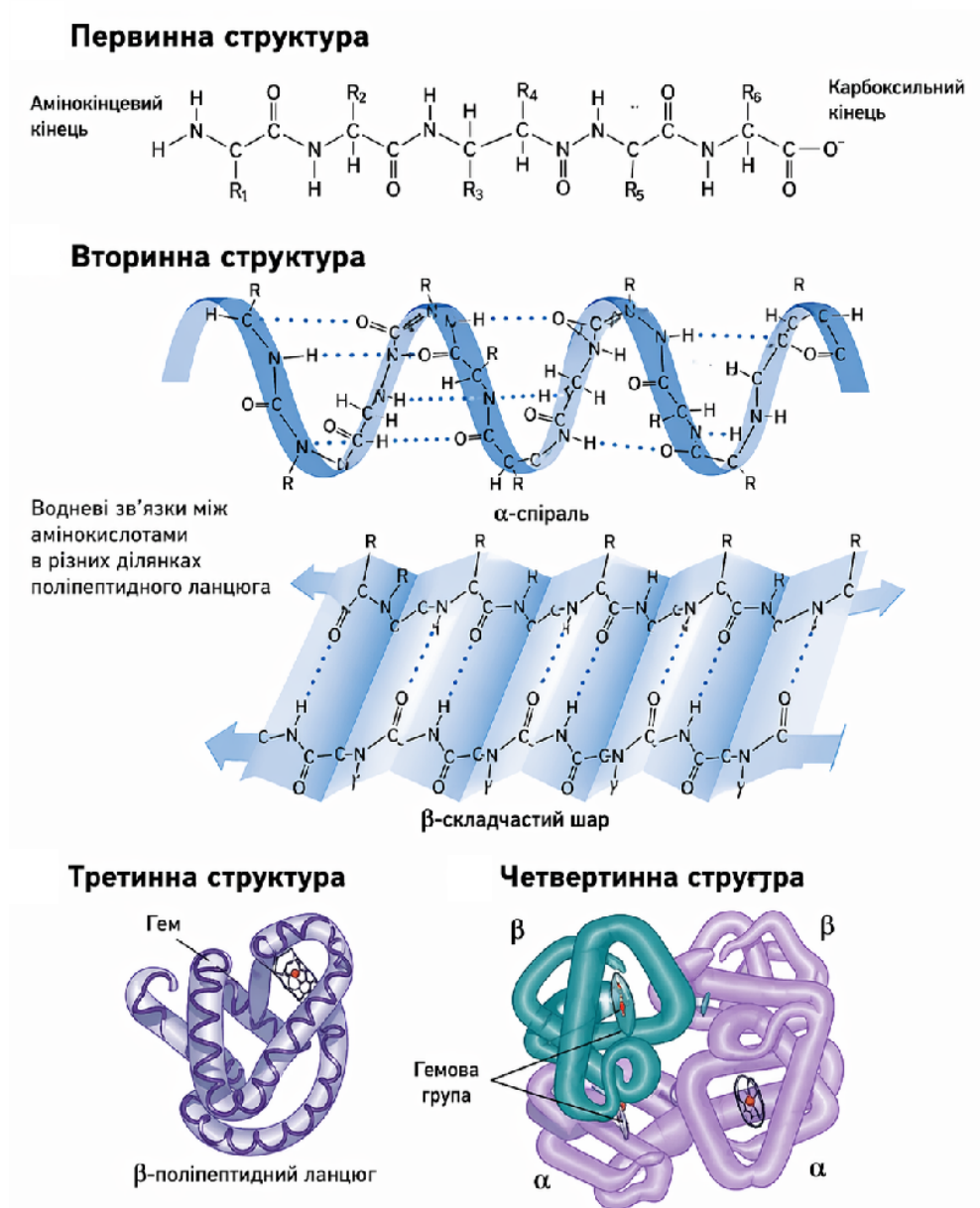


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення структури білка

Наведена фазова діаграма на рисунку 1.7 описує умови, за яких білок перебуває у нативному або денатурованому стані при певних значеннях температури та тиску. Відмінності між температурною та тисковою

денатурацією є дуже суттєвими і проявляються не лише у конформації поліпептидного ланцюга, але й у характері міжмолекулярних взаємодій білків у денатурованому стані [12].

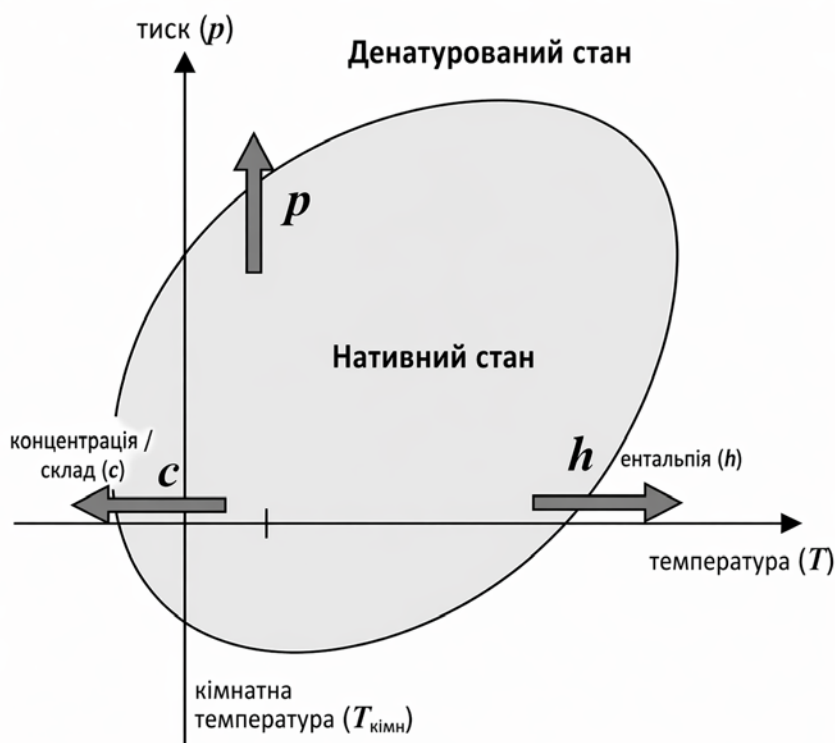


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення еліптичної фазової діаграми денатурації білка. Літери позначають режим денатурації: p – тиск, h – тепло та c – холодна денатурація [11, 12]

Ці дослідження проводилися з використанням спектроскопії перетворення Фур'є. Білки, денатуровані температурою, утворюють розвинену мережу міжмолекулярних водневих зв'язків, тоді як у білках, денатурованих тиском, така мережа відсутня [13, 14].

Флуоресцентні дослідження, проведені Wiedersich та ін. [15], щодо залежності стабільності білків від температури і тиску, базувалися на спектрах поглинання та випромінювання вільного флуоресцеїну та комплексу FluA-флуоресцеїну. Було встановлено, що при кімнатній температурі та тиску внесок флуоресцеїну в нативному білку є незначним.

Fitter [19] використовував нейтронну спектроскопію для аналізу α -амілази, і було показано, що конформаційна ентропія суттєво зростає при нагріванні, що сприяє термічному розгортанню білка [19].

Порівняльну інфрачервону спектроскопію з перетворенням Фур'є також використовували Meersman та ін. [6] для дослідження розгортання та агрегації міоглобіну, спричинених холодом, тиском і теплом. Було встановлено, що холодова денатурація не призводить до появи міжмолекулярних смуг агрегації, характерних для інфрачервоних спектрів багатьох термічно денатурованих білків. Також було показано, що холодове і тискове розгортання відрізняються від термічного [4].

Термодинаміка пластифікації білків

Пластифікація зменшує внутрішнє тертя в матеріалі. Ефект пластифікації можна описати як зниження міцності на руйнування, модуля пружності та в'язкості біополімеру [17].

Існує три основні теорії, що пояснюють механізм пластифікації:

- теорія змащування (lubricity theory) – пластифікатор діє як мастило, полегшуючи переміщення макромолекул одна відносно одної та зменшуючи внутрішній опір деформації;

- гелева теорія (gel theory) – пластифікатор порушує взаємодії між полімерними ланцюгами, викликані внутрішніми силами, такими як ван-дер-ваальсові, іонні та водневі зв'язки;

- теорія вільного об'єму (free volume theory) – пластифікатор знижує температуру склування шляхом збільшення вільного об'єму полімеру.

Основна ідея цих теорій полягає в тому, що пластифікатор розміщується між полімерними ланцюгами та зменшує сили, що утримують їх разом [18, 19].

Стабільність білків пов'язана з міжмолекулярними взаємодіями, такими як водневі зв'язки та неполярні взаємодії, тому пластифікатори

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

повинні бути полярними і добре розчиняти білок. Пластифікатор має підвищувати гнучкість, мати низьку молекулярну масу, високу температуру кипіння та бути сумісним з полімером [17]. Поліоли часто вважаються найкращими пластифікаторами для білків завдяки їх здатності зменшувати міжмолекулярні зв'язки та збільшувати відстань між молекулами [12].

1.5. Об'єкт та мета дослідження

Об'єктом дослідження є біорозкладні полімерні композиційні матеріали на основі білковмісної сировини тваринного походження, зокрема м'ясо-кісткового борошна (МКБ), у поєднанні з ультрависокомолекулярним поліетиленом (UHMWPE). Предметом дослідження виступають процеси отримання полімерних сумішей МКБ/UHMWPE, а також їх фізико-механічні, властивості.

Метою роботи є отримання та дослідження біорозкладних полімерних матеріалів на основі білкових компонентів м'ясо-кісткового борошна, а також встановлення можливості створення композицій з UHMWPE із заданими експлуатаційними властивостями.

Для досягнення поставленої мети передбачено дослідити властивості вихідних компонентів, отримати полімерні композиції різного складу методом механічного змішування та компресійного формування, провести аналіз їх термічних характеристик, визначити механічні властивості, провести аналіз їх термічних характеристик, визначити механічні властивості композитів. Особлива увага приділяється встановленню залежності властивостей матеріалів від складу сумішей та умов їх отримання.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Поліетилен надвисокої молекулярної маси

Поліетилен надвисокої молекулярної маси (UHMWPE) – термопластичний матеріал, що використовувався як матриця в отриманих дослідних сумішах. Структурну формулу поліетилену наведено на рисунку 2.1. Для синтезу UHMWPE застосовується каталіз Циглера–Натта, що забезпечує отримання полімерних ланцюгів надвисокої молекулярної маси (рисунк 2.2). Типові властивості вихідного UHMWPE наведено в таблиці 1.1.

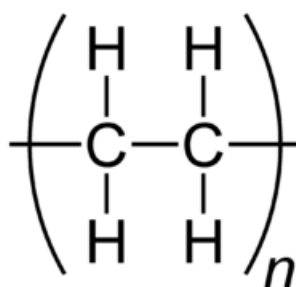
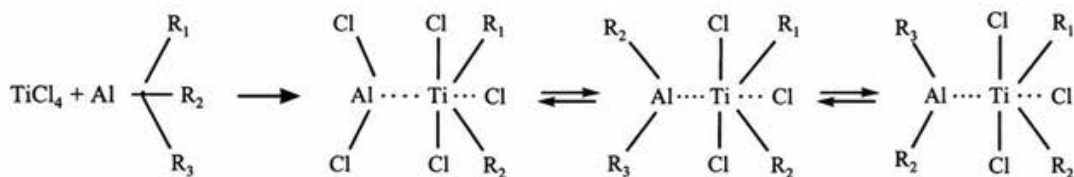


Рисунок 2.1 – Хімічна структура поліетилену

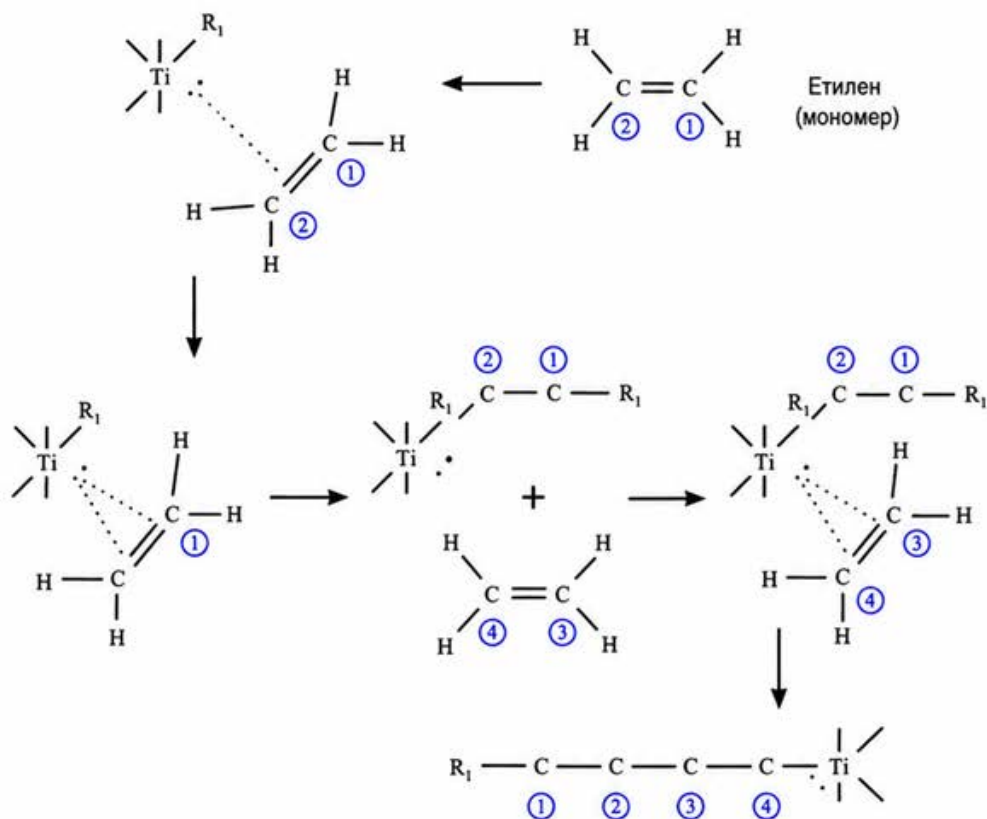
UHMWPE відрізняється виключно довгими полімерними ланцюгами, що надають матеріалу унікального поєднання механічних характеристик: високої ударної в'язкості, стійкості до зносу та хімічної інертності. Саме ця сукупність властивостей зумовила вибір UHMWPE як полімерної матриці для отримання біодеградабельних композитів на основі білка. Очікувалося, що UHMWPE покращить механічні характеристики пластиків з м'ясо-кісткового борошна (МКБ) та забезпечить необхідну технологічність переробки суміші.

Стереохімія каталізатора



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – алкільні групи

Механізм росту полімерного ланцюга



Механізм обриву ланцюга з використанням молекулярного водню як агента переносу ланцюга

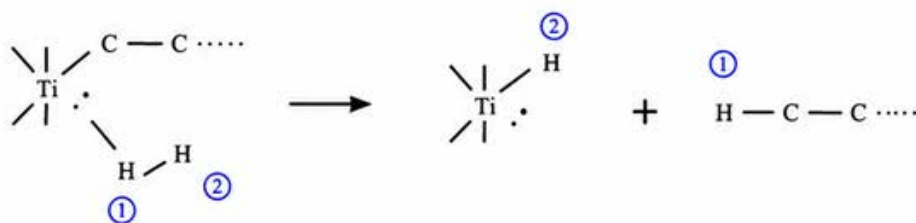


Рисунок 2.2 – Механізм полімеризації UHMWPE з каталізатором Циглера-Натта.

Таблиця 2.1 – Типові властивості вихідного UHMWPE

Властивість	Одиниця виміру	Типові значення
Механічні		
Густина	г/см ³	0,926–0,934
Насипна густина	г/см ³	0,350–0,500
Межа міцності при розтягуванні (за текучістю)	МПа	20–22
Межа міцності при розтягуванні (при руйнуванні)	МПа	41–44
Подовження при руйнуванні	%	350–450
Коефіцієнт Пуассона	–	~0,4
Ударна в'язкість за Ізодом	кДж/м ²	
одинарний надріз 45°	–	не руйнується
подвійний надріз 15°	–	≥100
Модуль Юнга	МПа	1050
Твердість	Шор D	62–66
Коефіцієнт тертя (відносно сталі)		
сухе тертя	–	0,10–0,22
вологе тертя	–	0,05–0,10
Відносна в'язкість розчину	дл/г	2,3–3,5
Теплові		
Температура плавлення (діапазон кристалізації)	°C	135–138
Лінійний коефіцієнт теплового розширення	К ⁻¹ (20–100°C)	~0,0002
Питома теплота плавлення	Дж/г	170–180
Питома теплоємність при 20°C	Дж/(г·К)	1,84
Теплопровідність при 20°C	Вт/(м·К)	0,42
Температура термічного розкладу	°C	~300
Електричні		
Об'ємний питомий опір	Ом·см	>10 ¹⁴
Електрична міцність (пробивна напруга)	кВ/см	900
Діелектрична проникність	–	2,30
Тангенс кута діелектричних втрат (tan δ)		
при 50 Гц	–	0,00019
при 1 кГц	–	0,0005
при 0,1 МГц	–	0,00025

М'ясо-кісткове борошно (МКБ)

М'ясо-кісткове борошно (Meat and bone meal, МКБ) отримане в результаті переробки (рендерингу) тваринних субпродуктів і являє собою сировину, багату на білки.

М'ясо-кісткове борошно є побічним продуктом м'ясопереробної промисловості – основним продуктом рендерингу, що включає м'язову тканину, жир, кістки і шкіру. Склад МКБ варіюється залежно від способу переробки і типу вихідної тваринної сировини. У поточному дослідженні м'ясо-кісткове борошно, отримане від одного постачальника, характеризується таким орієнтовним хімічним складом: вміст білка ~ 60%, жиру ~ 12%, вологи ~ 8%, золи ~ 20%.

М'ясо-кісткове борошно, що використовувалося в дослідженні, перед застосуванням просіювалося (рисунок 2.3). Крупна фракція, що не пройшла через сито, відкидалася, а фракція з розміром частинок <250 мкм застосовувалась у подальших дослідженнях.



а

б

Рисунок 2.3 – Вихідне (а) та просіяне (б) м'ясо-кісткове борошно

М'ясо-кісткове борошно є перспективним джерелом білка для виробництва біодеградабельних пластиків завдяки своїм природним

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

властивостям денатурування під впливом температури та тиску. При термічній обробці денатуровані білки МКБ здатні формувати просторову матрицю зі структурними і механічними характеристиками, подібними до пластику. Таким чином, МКБ являє собою поновлювану, недорогу і легкодоступну білкову сировину для виробництва біокомпозитів.

2.2. Методика приготування сумішей та зразків

Суміші різних рецептур МКБ/UHMWPE готувалися методом компресійного формування (таблиця 2.2). На рисунку 2.4 показані прес-форми та плунжери, що застосовувалися в роботі. Відібрані суміші завантажувалися в прес-форму і поміщалися під прес за таких умов: температура формування – 200°C, тиск – 30 МПа, витримка – 30 хвилин.

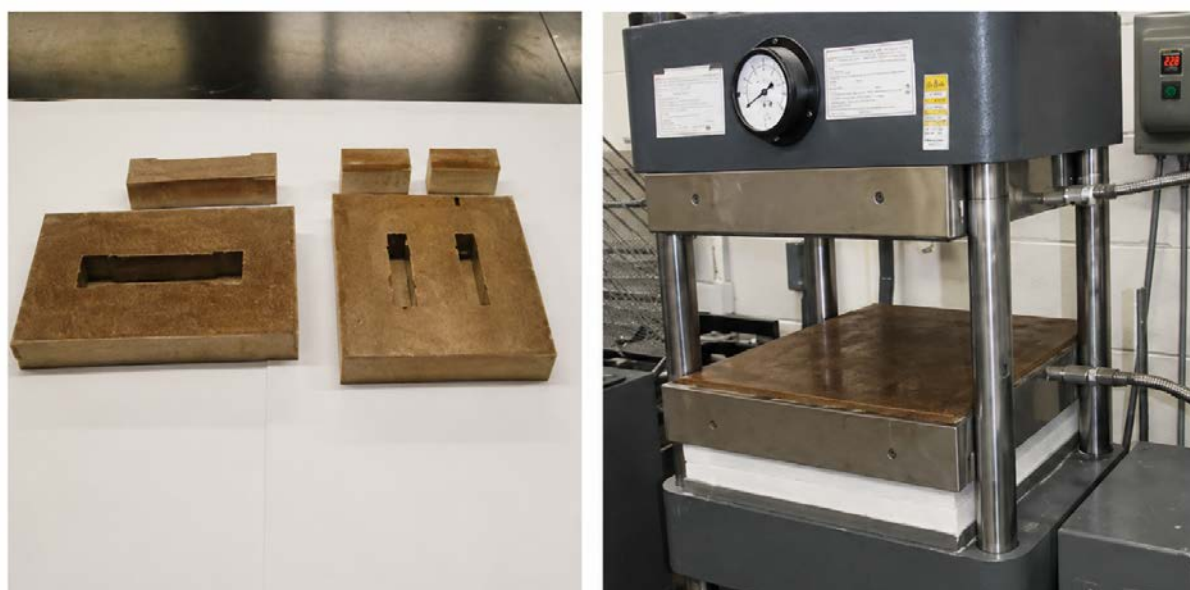


Рисунок 2.4 – Прес-форми, плунжери та машина для компресійного формування.

Компресійне формування – один із найпоширеніших способів переробки UHMWPE, оскільки через надвисоку молекулярну масу він не придатний для звичайного екструзійного або литтєвого формування.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

Суміші готувалися з таким вмістом МКБ: 0, 10, 20, 30, 40 і 50% мас., а вміст UHMWPE відповідно становив 100, 90, 80, 70, 60 і 50% мас. Ці співвідношення позначаються як МКБ/UHMWPE (0/100), (10/90), (20/80), (30/70), (40/60) та (50/50). Після формування зразки механічно обробляли з отриманням стандартних лопатко-подібних зразків для механічних випробувань відповідно до ASTM D638 (рисунок 3.5). Така конфігурація зразків забезпечує рівномірний розподіл навантаження під час одновісного розтягування та дозволяє отримувати відтворювані результати вимірювань механічних властивостей.

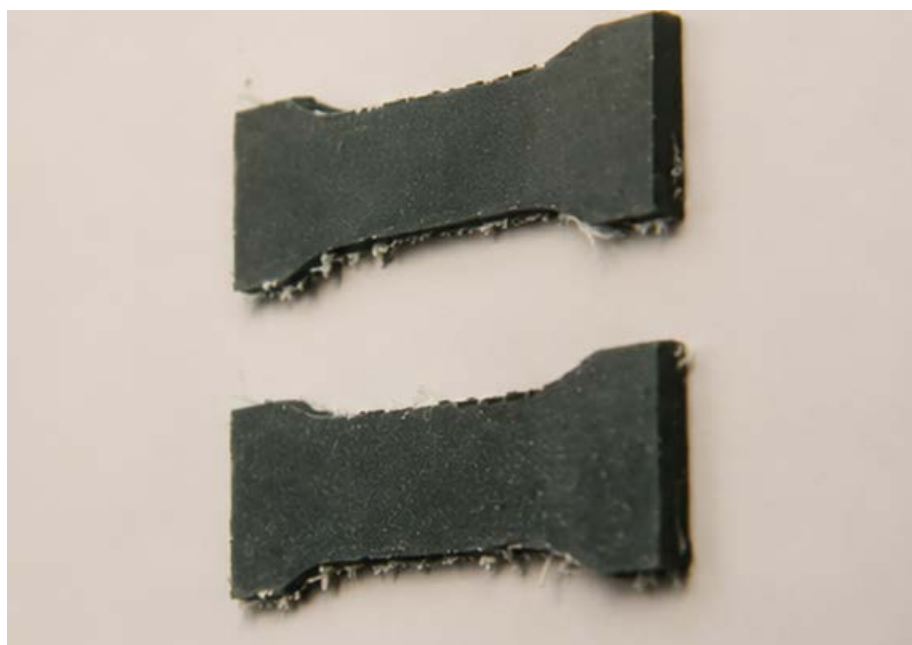


Рисунок 2.5 – Лопатко-подібні зразки для механічних випробувань.

2.3. Методика проведення термічного аналізу

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводився на приладі TA Instruments TGA Q500 у атмосфері азоту в діапазоні температур від 25 до 600°C зі швидкістю нагрівання 20°C/хв. ТГА дозволяє кількісно визначити температури деградації компонентів та оцінити їх термостабільність.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

Диференційна скануюча калориметрія (ДСК) виконувалася на приладі TA Instruments Q200 у атмосфері азоту. Зразки масою 5...10 мг поміщалися в алюмінієві тиглі і нагрівалися від 30 до 200°C зі швидкістю 10°C/хв. ДСК дозволяє визначати температури плавлення та тепловий потік при плавленні UHMWPE у складі сумішей, що є важливим для характеристики ступеня кристалічності та впливу МКБ на термодинаміку полімерної матриці.

2.4. Методика дослідження механічних властивостей

Випробування на розтяг виконувалися на універсальній випробувальній машині Instron при швидкості деформування 50 мм/хв відповідно до стандарту ASTM D638. Для кожного складу суміші проводилося не менше п'яти паралельних вимірювань.

Визначалися такі характеристики: модуль Юнга (МПа), міцність на розрив (МПа) та відносне видовження при розриві (%).

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛАСТИКІВ ІЗ СУМІШЕЙ ДЕНАТУРОВАНОГО М'ЯСО-КІСТКОВОГО БОРОШНА БЕЗ ЗНЕЖИРЕННЯ ТА UHMWPE

Рендеринг – це процес переробки тваринних субпродуктів у рамках безвідходного м'ясопереробного виробництва. Продукти рендерингу широко використовуються в промисловості, медицині та фармацевтиці. Одним із таких продуктів є м'ясо-кісткове борошно (МКБ) – матеріал, багатий на білки та потенційно придатний для отримання біопластиків.

Пластики на основі протеїнів мають значні переваги порівняно з пластиками петролеохімічного походження: вони відновлювальні, біодеградабельні та характеризуються нижчим вуглецевим слідом. Попередні дослідження демонструють можливість отримання пластиків з різних протеїнових джерел. Горщики для квітів з МКБ є прикладом прикладного виробу, отриманого з цього матеріалу (рисунок 3.1), і демонструють практичний потенціал застосування МКБ-пластиків у сільськогосподарській та садівничій галузях.



Рисунок 3.1 – Квіткові горщики з МКБ.

У цьому розділі досліджуються теплові та механічні властивості пластиків, отриманих зі сумішей МКБ і UHMWPE у різних масових

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

співвідношеннях. Зокрема, аналізуються: температури деградації та плавлення чистих компонентів і сумішей за даними ТГА і ДСК; механічні характеристики – модуль Юнга, міцність на розрив, відносне видовження при розриві; відповідність результатів теоретичним моделям.

М'ясо-кісткове борошно (МКБ) являє собою продукт переробки м'ясопереробної промисловості, що включає м'ясну тканину, жир, кістки і шкіру. Склад МКБ варіює залежно від вихідної сировини і способу переробки. Загальний хімічний склад МКБ: вміст білка ~60%, жиру ~12%, золи ~20%, вологи ~8%. Денатурація білків МКБ при термічній обробці є ключовим механізмом формування пластику, оскільки розгортання білкових ланцюгів під впливом температури й тиску призводить до утворення нових міжмолекулярних зв'язків і формування зв'язаної матриці. Присутність жирів у недежированому МКБ також впливає на морфологію та механічні характеристики суміші, оскільки жир може діяти як природний пластифікатор і впливати на міжфазні взаємодії між компонентами суміші.

В роботі досліджувалося м'ясо-кісткове борошно без знежирення.. Суміші МКБ/UHMWPE готувалися методом компресійного формування відповідно до методики, описаної у розділі 2.

3.1. Результати термогравіметричного та диференційно-скануючого калориметричного аналізу

Результати термогравіметричного (ТГА) чистого МКБ та пластиків на основі МКБ наведено на рисунку 3.2. Для чистого МКБ простежуються три характерні стадії термічної деградації. Перша стадія (50...200°C) пов'язана з випаровуванням вологи та видаленням летких сполук. Друга стадія (200...450°C) відповідає деструкції білків і органічних складових. Третя стадія (450...600°C) обумовлена деградацією залишкових органічних речовин і часткового розкладання мінеральних складових. Пластики на

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

основі суміші МКБ/UHMWPE демонструють складнішу картину деградації, що відображає поєднання процесів деградації обох компонентів.

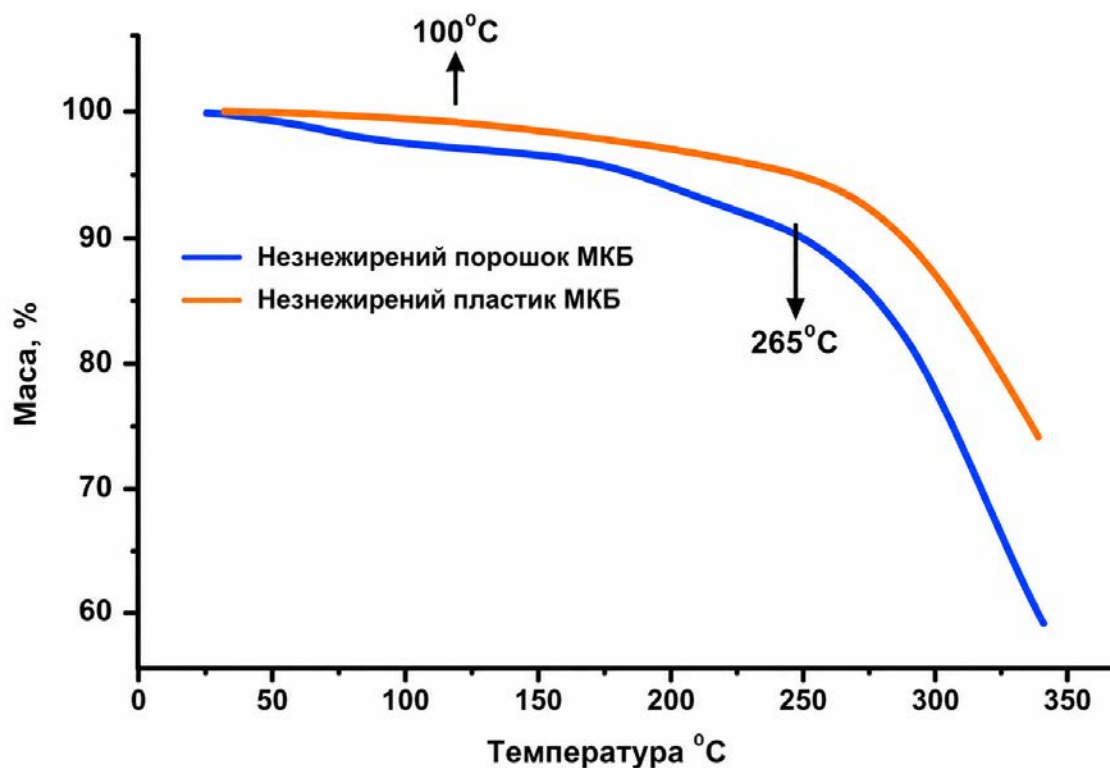


Рисунок 3.2 – ТГА чистого недежированого МКБ-порошку та пластиків на основі МКБ.

Крива ТГА чистого UHMWPE характеризується однією різкою стадією деградації в діапазоні 400...500°C, що свідчить про високу термічну стабільність полімеру. Порівняно з чистим UHMWPE суміші МКБ/UHMWPE починають деградувати при нижчих температурах внаслідок присутності МКБ, однак UHMWPE при цьому зберігає термічну стабільність своєї фази.

На рисунку 3.3 наведено ДСК-термограми МКБ та UHMWPE-порошків, а на рисунку 3.4 – ДСК-термограми сумішей МКБ/UHMWPE. Пік плавлення чистого UHMWPE за даними ДСК розташований приблизно при 136°C з теплотою плавлення близько 210 Дж/г. МКБ не виявляє чіткого піку плавлення через аморфну природу денатурованих білкових компонентів.

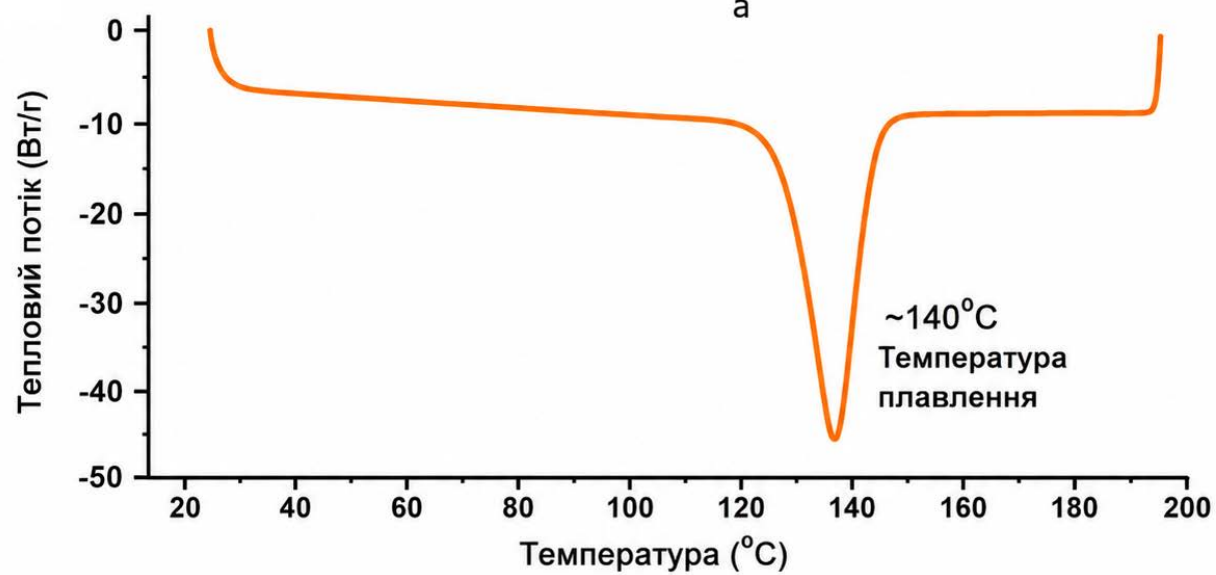
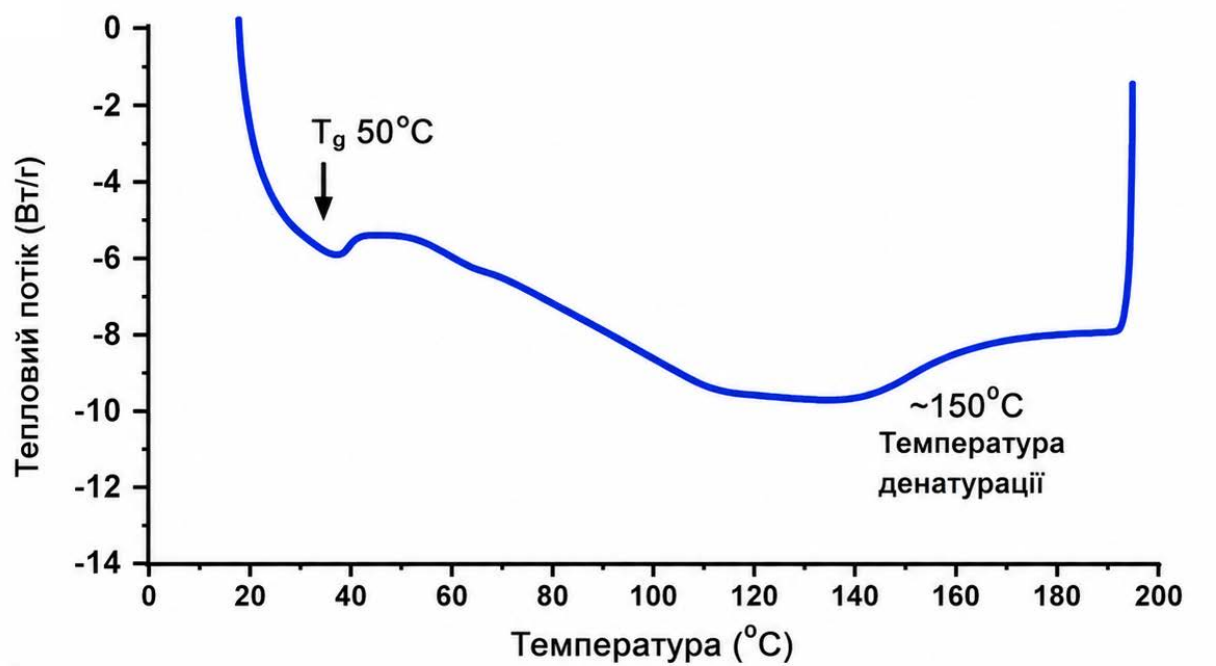


Рисунок 3.3 – ДСК-термограми МКБ та UHMWPE (порошки)

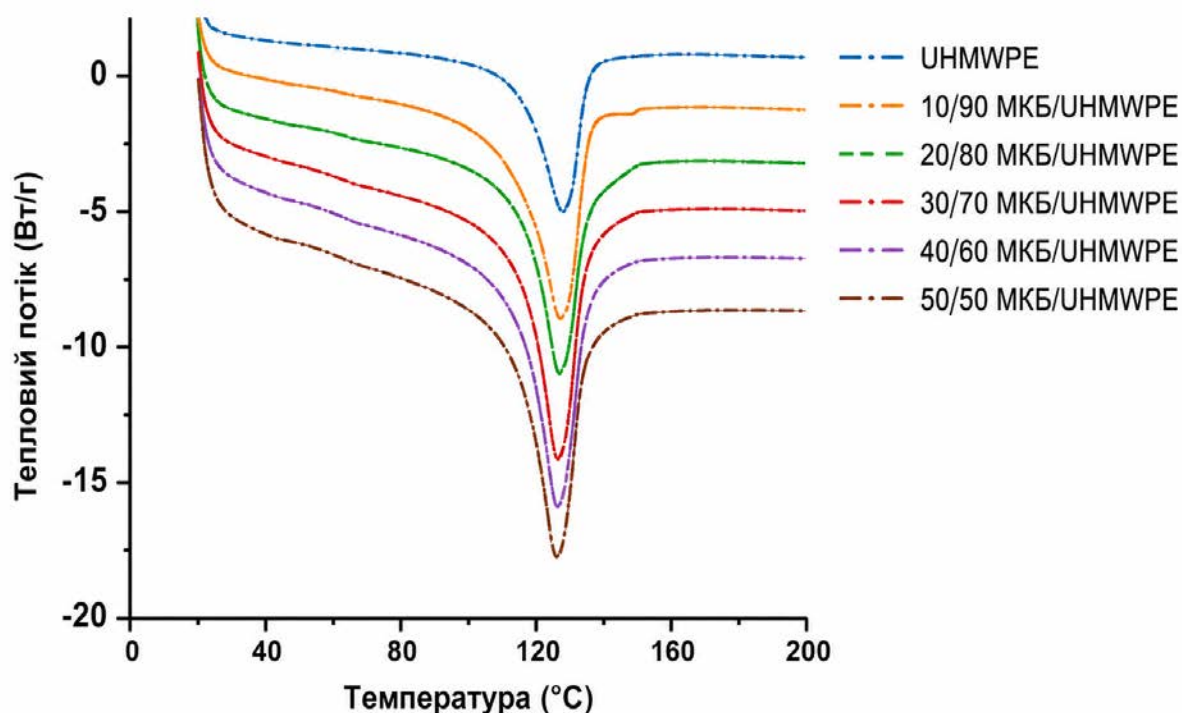


Рисунок 3.4 – ДСК-термограми МКБ та недежированих сумішей МКБ/UHMWPE.

Зведені дані температур піку та ентальпій плавлення UHMWPE і сумішей МКБ/UHMWPE наведено в таблиці 3.1. Зміни піку плавлення та ентальпії з ростом вмісту МКБ надають важливу інформацію про взаємодію між компонентами та ступінь кристалічності UHMWPE у сумішах.

Аналіз даних таблиці 3.1 показує, що температура піку плавлення UHMWPE незначно знижується зі збільшенням вмісту МКБ. Ентальпія плавлення закономірно зменшується із зростанням частки МКБ, що пов'язано зі зниженням абсолютного вмісту UHMWPE в зразку. Ступінь кристалічності UHMWPE при цьому залишається практично незмінним, що свідчить про збереження кристалічної структури поліетилену в суміші незалежно від вмісту МКБ. Цей результат вказує на відсутність суттєвого фізичного або хімічного впливу МКБ на кристалізацію UHMWPE.

Таблиця 3.1. – Температури піку та ентальпії плавлення UHMWPE та без знежирення сумішей МКБ/UHMWPE

Рецептура МКБ/UHMWPE	Температура піку плавлення, °C	Ентальпія плавлення, Дж/г	Ступінь кристалічності UHMWPE, %
0/100 (чистий UHMWPE)	136,2	210,4	71,5
10/90	135,8	190,1	72,4
20/80	135,5	171,3	72,7
30/70	135,1	150,6	71,9
40/60	134,9	129,8	72,1
50/50	134,6	109,5	73,0

Зіставлення результатів ДСК із даними таблиці 3.2 дозволяє оцінити взаємозв'язок між кристалічними характеристиками та механічними властивостями. Як видно, незважаючи на незначне зниження температури плавлення, механічні характеристики суміші суттєво змінюються залежно від вмісту МКБ, що свідчить про домінуючу роль отримані результати не виявили суттєвого впливу МКБ на кристалічні характеристики UHMWPE, а не термодинамічних параметрів UHMWPE.

3.2. Аналіз механічних властивостей (випробування на розтяг)

Основні механічні характеристики – модуль Юнга, міцність на розрив і відносне видовження при розриві – визначалися для всіх складів сумішей МКБ/UHMWPE. У таблиці 3.2 наведено для порівняння механічні

властивості чистих пластиків з денатурованих та недатурованих білків, а також комерційних пластиків нафтохімічного походження.

Таблиця 3.2 – Механічні властивості пластиків з недатурованих та денатурованих білків і комерційних нафтохімічних пластиків

Матеріал	Міцність на розрив, МПа	Модуль Юнга, МПа	Відносне видовження, %
Недатурований білковий пластик	~1...5	~100...300	<5
Денатурований білковий пластик	~10...25	~300...800	5...50
Пластик МКБ (чистий)	~5...15	~200...600	<10
HDPE (нафтохімічний)	25...35	800...1300	300...800
LDPE (нафтохімічний)	10...15	100...300	400...800
PP (нафтохімічний)	30...40	1000...1600	100...600

Результати механічних випробувань сумішей МКБ/UHMWPE при різних складах наведено на рисунках 3.5...3.7. На рисунку 3.5 показана залежність модуля Юнга від вмісту МКБ у суміші. Спостерігається поступове збільшення модуля Юнга зі зростанням вмісту МКБ у діапазоні 10...50% мас. Це є характерним для систем, де жорсткий наповнювач збільшує загальну жорсткість матеріалу, але обмежує здатність полімерної матриці до деформації. Аналогічна тенденція характерна для традиційних

наповнених полімерних композитів, де збільшення вмісту жорсткого наповнювача підвищує модуль, але знижує ударну в'язкість.

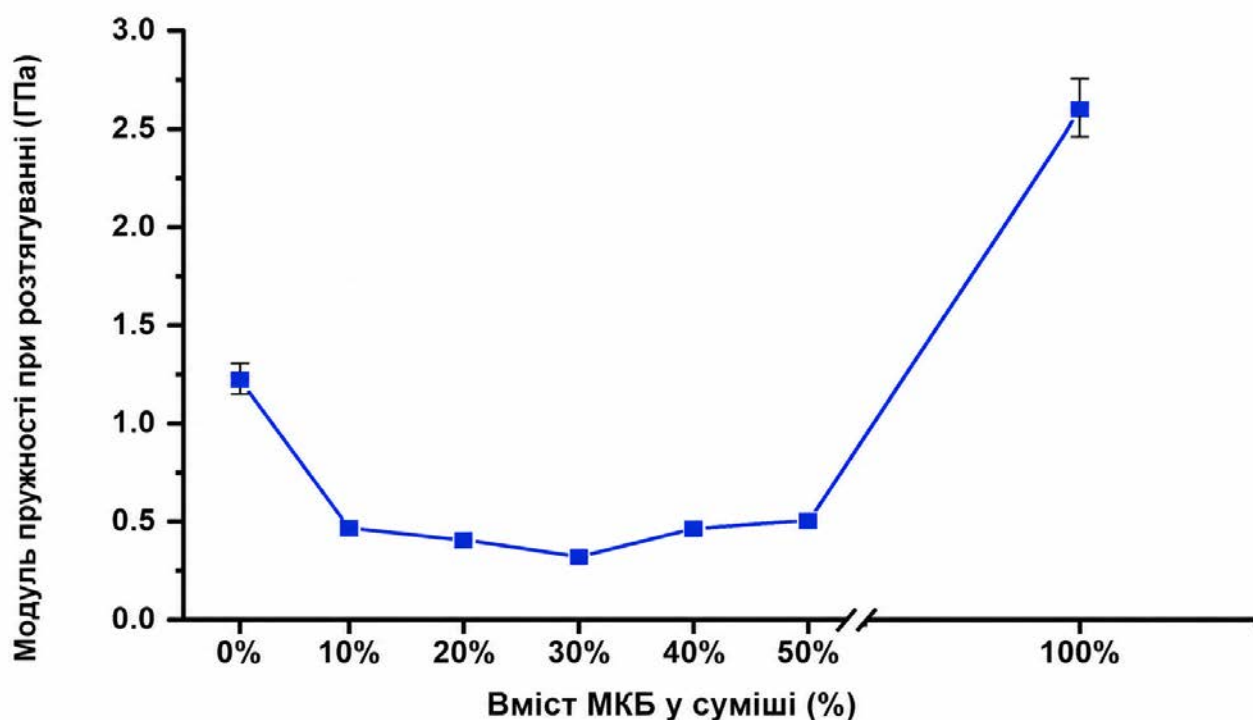


Рисунок 3.5 – Модуль Юнга МКБ та недежированих сумішей МКБ/UHMWPE.

На рисунку 3.6 представлено залежність міцності на розрив від вмісту МКБ. Міцність на розрив зменшується зі збільшенням частки МКБ у суміші. Чистий UHMWPE має найвищу міцність на розрив (~40 МПа), тоді як суміш (50/50) характеризується найнижчим значенням (~15 МПа). Це пояснюється слабкою міжфазною адгезією між частинками МКБ і матрицею UHMWPE, що призводить до концентрації напружень на міжфазній поверхні та передчасного руйнування.

У контексті розробки біодеградабельного композиту на основі протеїну це є ключовим обмеженням, яке необхідно усувати шляхом застосування компатибілізаторів або хімічної модифікації поверхні МКБ.

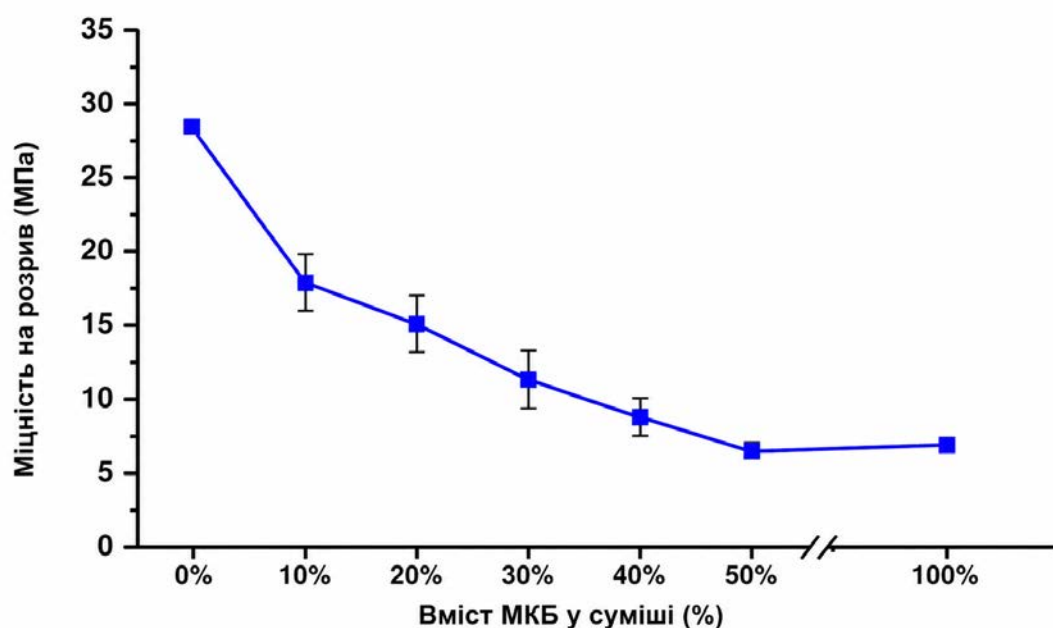


Рисунок 3.6 – Міцність на розрив МКБ та недежированих сумішей МКБ/UHMWPE.

На рисунку 3.7 наведено залежність відносного видовження при розриві від вмісту МКБ у суміші. Відносне видовження різко зменшується зі збільшенням вмісту МКБ.

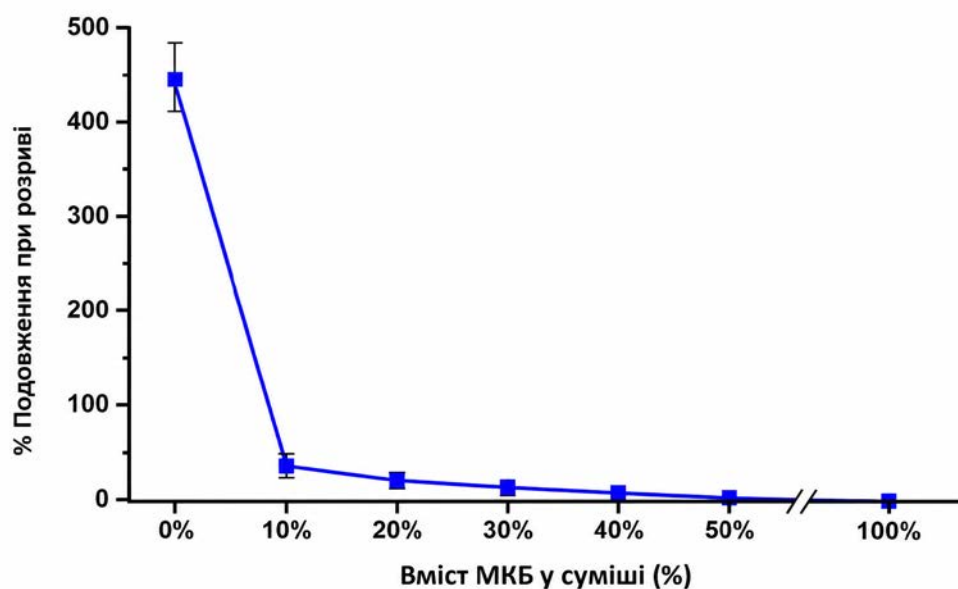


Рисунок 3.7 – Відносне видовження при розриві МКБ та недежированих сумішей МКБ/UHMWPE.

Чистий UHMWPE характеризується дуже високим видовженням ($>200\%$), тоді як при вмісті МКБ 50% видовження знижується до менш ніж 50%. Цей результат свідчить про те, що частинки МКБ діють як точки концентрації напружень, суттєво обмежуючи пластичну деформацію матриці UHMWPE.

На основі аналізу комплексу механічних властивостей сумішей МКБ/UHMWPE встановлено, що рецептура МКБ/UHMWPE (30/70) забезпечує найбільш відтворювані і практично придатні властивості. При цьому складі суміш поєднує достатню жорсткість (підвищений модуль) зі збереженням прийнятної міцності та пластичності. Таким чином, рецептура (30/70) є оптимальною для подальших досліджень і практичних застосувань.

3.3. Моделювання механічних властивостей сумішей МКБ/UHMWPE

Для оцінювання рівня міжфазної взаємодії між компонентами композиційного матеріалу та прогнозування його механічних характеристик було застосовано низку теоретичних моделей. Порівняння експериментально отриманих результатів із розрахунковими значеннями дозволяє оцінити ступінь адгезійної взаємодії між компонентами системи МКБ/UHMWPE та встановити характер структуроутворення у досліджуваних композиціях.

Теоретичне моделювання виконувалося для основних механічних параметрів матеріалу, зокрема модуля пружності, відносного видовження при розриві та міцності на розрив.

Оцінювання модуля пружності за правилом адитивності

Для прогнозування модуля Юнга сумішей використовували правило адитивності, яке дозволяє визначити верхню та нижню межі механічних властивостей двокомпонентної системи.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

Верхня межа (модель ізострейну), що відповідає умовам ідеальної адгезії між компонентами та паралельному характеру навантаження, визначається співвідношенням:

$$E_{upper} = \varphi_1 E_1 + \varphi_2 E_2$$

де E_{upper} – верхня межа модуля пружності суміші; E_1 та E_2 – модулі Юнга окремих компонентів; φ_1 та φ_2 – їх об'ємні частки.

Нижня межа (модель ізостресу), що характеризує систему за відсутності ефективної міжфазної взаємодії та послідовному механізмі передачі навантаження, описується рівнянням:

$$\frac{1}{E_{lower}} = \frac{\varphi_1}{E_1} + \frac{\varphi_2}{E_2}$$

Реальні полімерні композиції зазвичай демонструють механічні характеристики, що розташовуються між зазначеними граничними значеннями. Положення експериментальних даних відносно верхньої та нижньої меж дозволяє оцінити ефективність міжфазної адгезії та ступінь структурної сумісності компонентів.

Моделювання модуля пружності за моделлю Кернера–Нільсена

Для більш детального аналізу механічної поведінки композицій було використано модель Кернера–Нільсена, яка враховує вплив дисперсного наповнювача та рівень міжфазної взаємодії між фазами.

Залежність модуля пружності композиту визначається виразом:

$$E = E_m \frac{(1 + AB\varphi_f)}{(1 - B\psi\varphi_f)}$$

де E – модуль пружності композиційного матеріалу; E_m – модуль пружності полімерної матриці; φ_f – об'ємна частка наповнювача; A , B та ψ – параметри моделі, що визначаються морфологією частинок та характером міжфазної взаємодії.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

На рисунку 3.8 наведено порівняння експериментально визначених значень модуля Юнга сумішей МКБ/UHMWPE з теоретичними прогнозами моделей при різному вмісті МКБ.

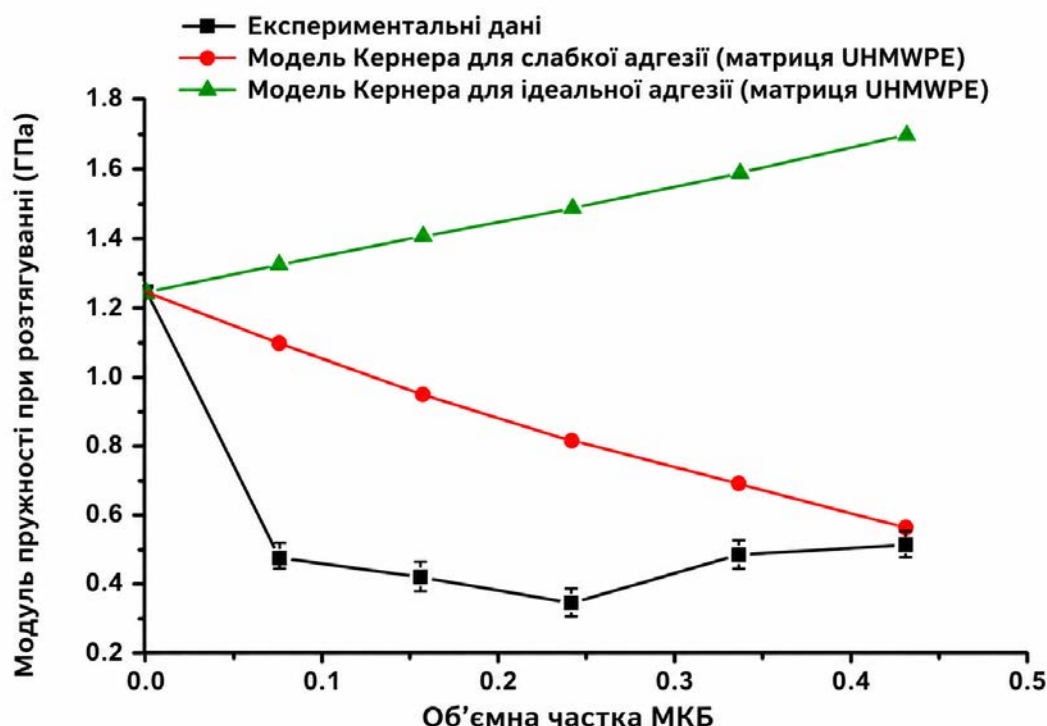


Рисунок 3.8 – Порівняння експериментальних та теоретично розрахованих значень модуля Юнга сумішей МКБ/UHMWPE залежно від об'ємної частки МКБ

Моделювання відносного видовження при розриві

Для аналізу впливу наповнювача на деформаційні властивості матеріалу застосовано модель Нільсена, яка описує зміну відносного видовження при розриві залежно від концентрації дисперсної фази.

Розрахунок виконувався за співвідношенням:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_m (1 - \varphi_f^{1/3}),$$

де ε_b – відносне видовження при розриві композиційного матеріалу
 ε_m – відносне видовження полімерної матриці; φ_f – об'ємна частка наповнювача.

Модель враховує обмеження рухливості полімерних ланцюгів у присутності дисперсної фази та дозволяє прогнозувати зниження пластичності матеріалу зі збільшенням вмісту наповнювача.

Порівняння експериментальних і розрахункових значень для композицій МКБ/UHMWPE наведено на рисунку 3.9.

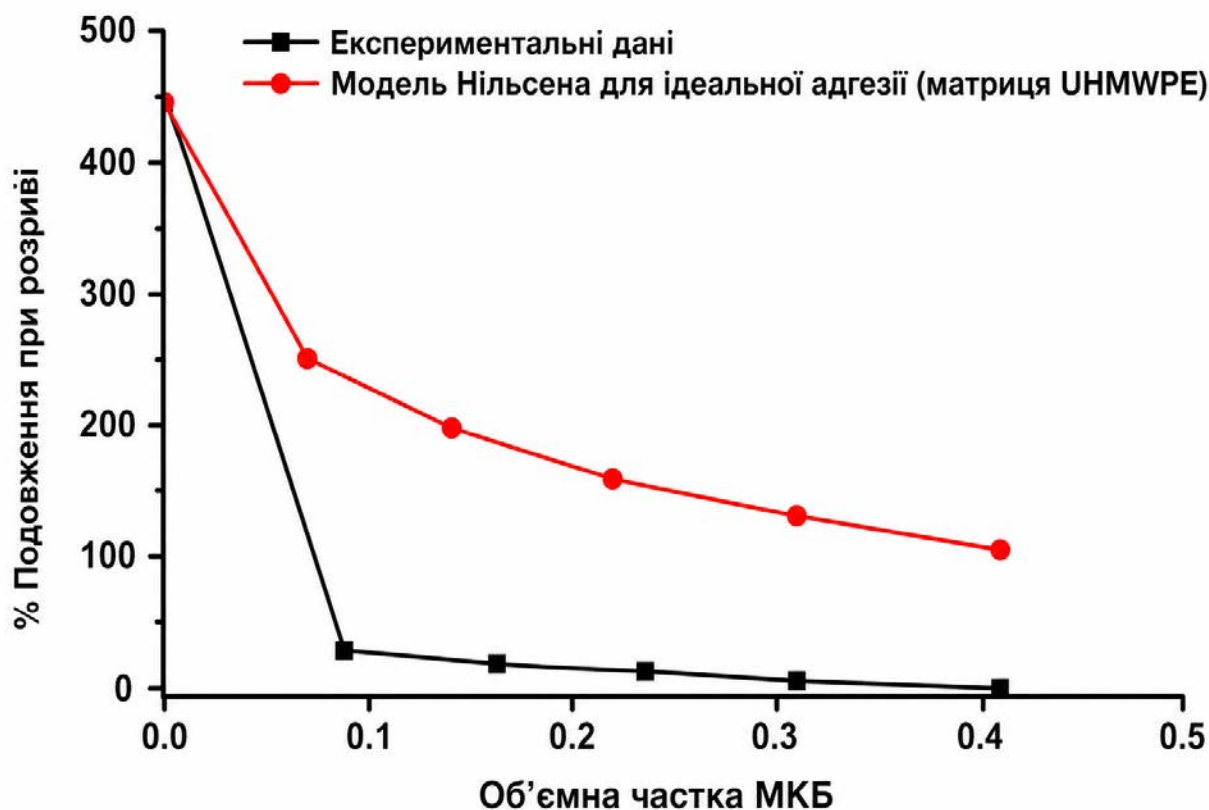


Рисунок 3.9 – Порівняння експериментальних та розрахункових значень відносного видовження при розриві сумішей МКБ/UHMWPE

Моделювання міцності на розрив

Для оцінювання впливу міжфазної взаємодії на механічну міцність композицій використовували рівняння Тянь–Ріндла, яке описує залежність міцності від концентрації дисперсної фази.

Розрахунок здійснювався за рівнянням:

$$\sigma_b = \sigma_m(1 - 1.21\varphi_f^{2/3}),$$

де σ_b – міцність композиційного матеріалу на розрив; σ_m – міцність полімерної матриці; φ_f – об'ємна частка наповнювача.

Модель враховує вплив міжфазної поверхні та концентрації потенційних дефектів структури, які можуть формуватися зі збільшенням кількості дисперсної фази.

Результати порівняння експериментальних та теоретичних значень міцності наведено на рисунку 3.10.

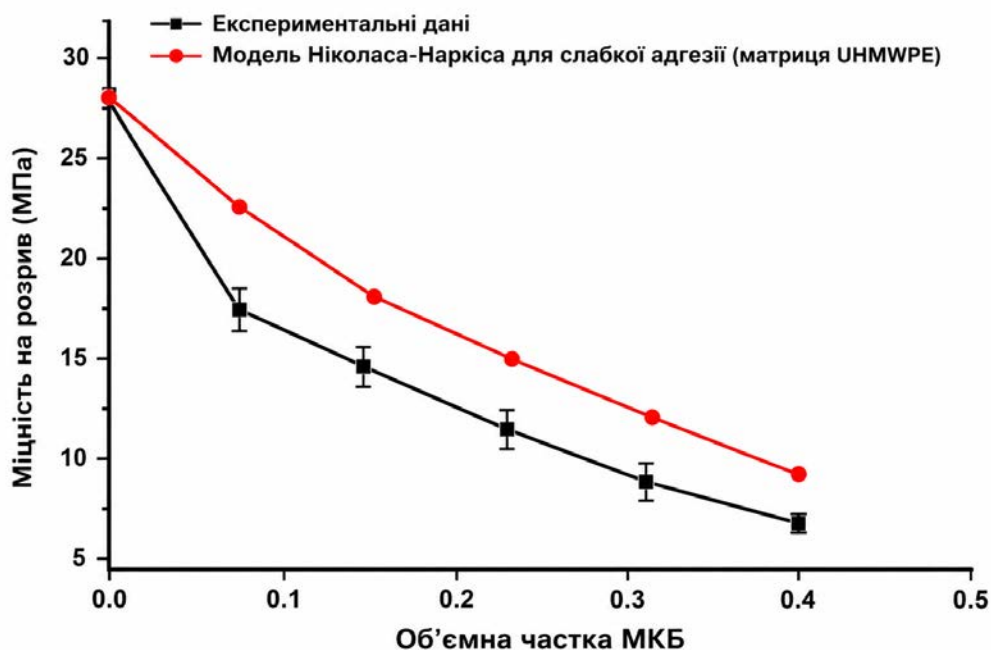


Рисунок 3.10 – Порівняння експериментальних та теоретичних значень міцності на розрив сумішей МКБ/UHMWPE

Аналіз результатів моделювання показав, що механічна поведінка системи МКБ/UHMWPE є характерною для несумісних полімерних композицій із обмеженим рівнем міжфазної взаємодії. Експериментальні значення модуля Юнга розташовуються між верхньою та нижньою межами правила адитивності, що свідчить про часткову передачу навантаження між фазами.

Водночас значення міцності на розрив та відносного видовження при розриві наближені до нижніх теоретичних меж або розташовані нижче них, що вказує на недостатню ефективність передачі механічних напружень через міжфазну межу та низький рівень адгезійної взаємодії між компонентами.

З позиції розроблення біодеградабельного протеїнвмісного композиту отримані результати вказують на доцільність підвищення міжфазної сумісності компонентів системи МКБ/UHMWPE. Перспективними напрямками вдосконалення структури композиційного матеріалу можуть бути використання реакційно здатних компатибілізаторів, хімічна функціоналізація поверхні частинок МКБ та застосування пластифікувальних агентів для покращення технологічної та структурної сумісності компонентів.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

ВИСНОВКИ

В результаті дослідження теплових та механічних властивостей пластиків зі сумішей недежированого МКБ та UHMWPE встановлено такі закономірності:

–Термічні властивості UHMWPE не зазнають суттєвих змін зі збільшенням вмісту МКБ за даними ДСК. Температура плавлення незначно знижується, а ступінь кристалічності UHMWPE залишається практично незмінним, що свідчить про відсутність глибокої фізичної взаємодії між компонентами на молекулярному рівні.

–ТГА-аналіз підтверджує тріступінчасту деградацію МКБ і однократну деградацію UHMWPE. Суміші демонструють складнішу поведінку, що відображає деградацію обох компонентів на різних стадіях нагрівання.

–Міцність на розрив і відносне видовження при розриві сумішей знижуються зі збільшенням вмісту МКБ, тоді як модуль Юнга зростає. Це типова поведінка жорсткочасткового наповнювача в пластичній матриці.

–Рецептура МКБ/UHMWPE (30/70) забезпечує оптимальне поєднання механічних характеристик – достатньої жорсткості, міцності і технологічної відтворюваності, що робить її найбільш перспективною для практичного застосування.

–Порівняння з теоретичними моделями виявило обмежену міжфазну адгезію між МКБ і UHMWPE, що підтверджує необхідність розробки методів підвищення сумісності компонентів для покращення механічних характеристик композиту.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Garcia R. A., Phillips J. G. Physical distribution and characteristics of meat and bone meal protein – Journal of the Science of Food and Agriculture. 2009. Vol. 89, № 2. P. 329–336.
2. Byler D. M., Susi H. Application of computerized infrared and Raman spectroscopy to conformation studies of casein and other food proteins – Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 1988. Vol. 3, № 2. P. 73–88.
3. Sharma S., Hodges J. N., Luzinov I. Biodegradable plastics from animal protein coproducts: Feathermeal – Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 110, № 1. P. 459–467.
4. Sharma S. Fabrication and Characterization of Polymer Blends and Composites Derived from Biopolymers: dissertation, Clemson University. Clemson, 2008.
5. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites ed. Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T. Drzal. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. Vol. 1. P. 5–11.
6. Bogoeva-Gaceva G., Malinconico M., Buzarovska M., Grozdanov A., Gentile G., Errico M. Natural fiber eco-composites – Polymer Composites. 2007. Vol. 28, № 1. P. 98–107.
7. Coutand M. та ін. Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications – Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 150, № 3. P. 522–532.
8. Park S., Bae D., Rhee K. Soy protein biopolymers cross-linked with glutaraldehyde – Journal of the American Oil Chemists' Society. 2000. Vol. 77, № 8. P. 879–884.
9. Cyr M., Ludmann C. Low risk meat and bone meal (MBM) bottom ash in mortars as sand replacement – Cement and Concrete Research. 2006. Vol. 36, № 3. P. 469–480.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

10. Park S., Bae D., Hettiarachchy N. Protein concentrate and adhesives from meat and bone meal – Journal of the American Oil Chemists' Society. 2000. Vol. 77, № 11. P. 1223–1227.
11. Goertzen W. K., Kessler M. R. Dynamic mechanical analysis of fumed silica/cyanate ester nanocomposites – Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2008. Vol. 39, № 5. P. 761–768.
12. Lewis T. B., Nielsen L. E. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites – Journal of Applied Polymer Science. 1970. Vol. 14, № 6. P. 1449–1471.
13. Dickie R. A. Heterogeneous polymer-polymer composites. I. Theory of viscoelastic properties and equivalent mechanical models – Journal of Applied Polymer Science. 1973. Vol. 17, № 1. P. 45–63.
14. Vollenberg P. H. T., Heikens D. Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments – Polymer. 1989. Vol. 30, № 9. P. 1656–1662.
15. Kim S. C. та ін. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. 3. Viscoelastic Properties of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks – Macromolecules. 1977. Vol. 10, № 6. P. 1187–1191.
16. Psomiadou E. та ін. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2 – Carbohydrate Polymers. 1997. Vol. 33, № 4. P. 227–242.
17. Kerner E. H. The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media – Proceedings of the Physical Society. Section B. 1956. Vol. 69, № 8. P. 808–813.
18. Bliznakov E. D., White C. C., Shaw M. T. Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin – Journal of Applied Polymer Science. 2000. Vol. 77, № 14. P. 3220–3227.

					БР 4926.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		47