

На правах рукописи



Нгуен Хоанг Тхань

**Разработка волокнистых материалов на основе
полигидроксипутирата с использованием метода
электроформования в качестве фильтрующих элементов**

Специальность 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО (Университет ИТМО)» в центре Химической Инженерии

Научный руководитель: **Олехнович Роман Олегович**,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», доцент факультета систем управления и робототехники.

Официальные оппоненты: **Данилова-Волковская Галина Михайловна**
доктор технических наук, доцент,
Северо-Кавказский институт-филиал ФГБОУ ВО «Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации», профессор
Михалева Наталья Александровна
кандидат технических наук,
ООО Производственно-сервисная компания «БИОСИНТЕЗ», начальник центра технического сервиса клиентов

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита диссертации состоится 28 декабря 2024 г. в 13-30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.287.03 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан «28» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Власова Л. А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. С развитием мировой экономики количество сточных вод, сбрасываемых человеком, увеличивается. Одним из эффективных и недорогих методов очистки сточных вод является мембранная технология. Однако большинство мембран для фильтрации воды изготавливаются из искусственных полимеров, что создает большую проблему для окружающей среды после их применения.

В последнее время особое внимание ученых уделяется новому методу создания фильтрующих материалов на основе нано- и микроволокон. Нановолокнистые материалы обладают важными характеристиками по сравнению с другими материалами: высокая пористость и отношение площади поверхности к объему, с одной стороны, и малый диаметр волокон и отличные механические свойства, с другой, что приводит к их широкому спектру применений в различных областях, в частности, в медицине, сельском хозяйстве и промышленности.

Одним из методов получения нановолокнистых материалов является электроспиннинг, который обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими методами, такими как простота и высокая эффективность, применимость как к синтетическим, так и природным полимерам, возможность варьирования свойств полимерных материалов путем изменения рецептурных и технологических параметров.

Несмотря на свои многочисленные преимущества, большинство нановолокнистых материалов, используемых для очистки и разделения жидкостей, изготавливаются из синтетических полимеров, что создает проблему их дальнейшей утилизации, и, как следствие, экологическую угрозу для будущих поколений. Использование биоразлагаемых материалов, в качестве фильтрующих элементов, с одной стороны, позволяет получать материалы с заданным «сроком жизни», с другой стороны, такие материалы обладают низкими физико-механическими свойствами и в ряде случаев неприемлемыми эксплуатационными характеристиками. Одним из таких биоразлагаемых полимеров, обладающий приемлемыми механическими и барьерными свойствами, является полигидроксibuтират и его производные. Именно поэтому создание нановолокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками становится актуальным для развития перспективных материалов с экологически низкой нагрузкой для будущих поколений.

Целью настоящей работы является разработка и исследование полимерных волокнистых материалов на основе полигидроксибутирата с улучшенными физико-механическими характеристиками, полученных методом электроформования, для применения в качестве фильтрующих элементов. Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Установить влияние рецептурных и технологических параметров: концентрации поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксигексаноата) (ПГБ) и доли звеньев гидроксигексаноата, соотношения ПГБ и полиэтиленгликоля (ПЭГ), молекулярной массы ПЭГ и ПГБ, растворителей - хлороформа и диметилформамида, параметров электроформования (приложенное напряжение, скорость подачи раствора, расстояние между иглой и коллектором) на морфологию и средний диаметр полученных волокнистых материалов.
2. Разработать оптимальные рецептуры прядильных полимерных растворов для получения бездефектных волокнистых материалов на основе ПГБ с заданным диаметром волокон и регулируемыми эксплуатационными характеристиками.
3. Исследовать влияние рецептуры прядильных растворов на физико-механические, термические и специальные характеристики волокнистых материалов на основе ПГБ и ПГБ/ПЭГ.
4. Оценить эффективность использования полимерных волокнистых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов.

Степень разработанности темы

На сегодняшний день метод электроформования является широко используемым методом для получения полимерных волокнистых нетканых материалов, применяемых в медицине, сельском хозяйстве, фармакологии и при решении экологических задач. Существенный вклад в изучение вопросов, касающихся получения нановолокнистых материалов, внесли Волова Т.А., Шишацкая Е.И., Юдин В.Е., Ольхов А.А. и другие ученые из Томского политехнического университета, НИЦ «Курчатовский институт», СПбПУ, Белорусского государственного технологического университета, СФУ и т.д. Среди иностранных исследователей нановолокон на основе ПГБ, можно выделить: Blaithín McAdam, Mohd Adnan, Chanaporn Trakunjae, Teja Mandragutti, Jihyeon Kim X. Liu, и др.

Анализ литературы по тематике диссертационного исследования показал, что в настоящее время в качестве фильтрующих элементов, чаще

всего, используют мембраны или пленки на основе ПГБ, которые получают с использованием большего числа добавок, в частности, модификаторов, пластификаторов, порообразователей и т.д. либо в системах, где сам ПГБ, является добавкой. Именно поэтому получение волокнистых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов является актуальным.

Научная новизна работы

1. Разработан и научно обоснован способ получения волокнистых материалов на основе ПГБ с использованием метода электроформования и создания мало- или бездефектных волокон.
2. Выявлено влияние доли осадителя ДМФА в бинарной системе растворителей ДМФА-хлороформ в прядильном растворе при комнатной температуре, приводящее к образованию обратимого органогеля, и влияющего на процесс электроформования волокнистых материалов на основе ПГБ.
3. Впервые изучено влияние доли ПЭГ на кристаллизацию полимеров ПБГ и ПЭГ в процессе получения волокнистых нетканых материалов, полученных методом электроформования. Обосновано, что при концентрации 3 и 4 масс.% ПЭГ образуются две области кристаллизации ПЭГ, связанных и несвязанных с макромолекулами ПГБ. При концентрации ПЭГ 1 и 2 масс.% показано образование общей аморфной фазы и отдельных кристаллических областей каждого полимера.
4. Установлено, что после выдерживания ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов увеличиваются степени кристалличности на 2 – 20%, что связано с выделением полукристаллической фазы ПГБ от его аморфных областей.

Теоретическая значимость результатов диссертационной работы состоит в установлении закономерностей влияния структурирования прядильных растворов на особенности формирования бездефектных волокон на основе ПГБ и ПГБ/ПЭГ с регулируемыми физико-химическими, механическими свойствами и заданной морфологией волокон. Полученные методом нерастворимо-индуцированного разделения фаз обратимые органогели на основе ПГБ в системе растворителей хлороформ – ДМФА при их соотношении более 70:30 при комнатной температуре способствуют прекращению процесса электроформования волокон.

Практическая значимость

Представленные в работе результаты исследований расширяют представления о способах создания и структурообразования волокнистых нетканых материалов на основе биodeградируемых (природных) полимеров. Предложенные подходы к модификации полимерной матрицы создают

предпосылки для получения новых рецептур, технологических способов и технических приемов для получения полимерных материалов в качестве фильтров. Результаты исследований могут быть использованы для изготовления биodeградируемых фильтров в многоступенчатых системах фильтрации с высокой эффективностью, которые заменят фильтры из искусственных полимеров нефтяного происхождения.

Методология и методы исследования

Для исследования свойств прядильных полимерных растворов были применен комплекс современных химических, физических методов исследования и приборной техники (спектрофотометрия, ИК-Фурье спектроскопия, микроскопия, СЭМ, рентгенография, определение динамической вязкости и электропроводности, получение волокнистых полимерных материалов методом электроформования, исследование физико-механических и термических свойств, изучение эффективности процесса фильтрации методом спектрофотометрии и турбидиметрии). В работе были использованы компьютерные программы для статистической обработки полученных результатов: OriginPro, ImageJ, Photoshop.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в части п. 2 «Полимерные материалы и изделия: ...исследования в направлении прогнозирования состав-свойства,... последующая обработка с целью придания специальных свойств;...», п. 6 «Полимерное материаловедение;... разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств...»

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При варьировании рецептурных и технологических параметров прядильных растворов на основе ПГБ возможно получение бездефектных волокон с регулируемым комплексом характеристик при стабильном протекании процесса электроформования.
2. Введение ПЭГ с различной молекулярной массой в состав прядильного ПГБ/ПЭГ раствора способствует формированию различных типов кристаллических фаз полимера, оказывающих влияние на физико-механические и специальные свойства волокнистых материалов.

3. Выдерживание ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов в воде в течение 4 дней приводит к удалению ПЭГ из материала и получению ПГБ волокон с относительным удлинением в 1,5 – 2 раза большим, чем для волокна на основе ПГБ.

4. Полученные ПГБ/ПЭГ волокнистые материалы могут быть использованы для предварительной обработки воды микрофильтрующими элементами, обладающих эффективностью разделения более 90% при размере твердых частиц более 6 мкм.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов подтверждается проведением исследований с применением комплекса современных методов исследования и статистических методов обработки полученных результатов, использованием высокоточных приборов, высокой степенью воспроизводимости результатов, а также сопоставления полученных данных с имеющимися литературными источниками.

Апробация работы: Основные результаты работы изложены на: Всероссийском конгрессе молодых ученых (СПб, 2022, 2023, 2024); XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2023); IX Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых “Инновационные материалы и технологии в дизайне” (СПб, 2023); международной конференции XV Сангиновские чтения (Караганда Казахстан, 2023); конференции «Молодые профессионалы» (СПб, 2023); Конференции “Научная и учебно-методическая конференция университета ИТМО” (СПб, 2023, 2024).

Личный вклад

В представленном исследовании автор принимал непосредственное участие в выборе объекта и методов исследования, а также в постановке задач для достижения цели исследования. Кроме того, автор непосредственно проводил эксперименты, собирал и обрабатывал полученные данные, принимал активное участие в обсуждении полученных результатов и подготовке статей, выступлений на конференциях и диссертации.

Публикации: Основные результаты по теме диссертации изложены в 11 печатных изданиях, 2 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 2 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 7 — в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 главы, заключения, 11 Приложений. Полный объём диссертации составляет 170 страниц, включая 60 рисунков и 30 таблиц. Список литературы содержит 226 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая и теоретическая значимость.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены основные характеристики материалов на основе ПГБ, методы и факторы, влияющие на процесс получения методом электроформования волокнистых ПГБ и ПЭГ материалов, а также рассмотрены области их применения.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования, описаны методики получения волокнистых материалов электроформованием, перечислены методы исследования полимерных растворов и волокнистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ, также методики обработки полученных результатов.

Объектами исследования являлись прядильные растворы на основе поли(3-гидроксibuтират–co-3 гидроксигексаноат)а (ПГБ) в органических растворителях (хлороформе и бинарной системе хлороформ-диметилформамид) и полимерные электроформованные волокна на его основе, получаемые при варьировании технологических и рецептурных параметров электроформования. В работе были использован сополимер поли(3-гидроксibuтират–co-3 гидроксигексаноат) с долей звеньев гидроксигексаноатов 6 мол.% и 11 мол.% и молекулярной массой 400 кДа и 500 кДа марки Aonilex X131A и Aonilex X151A, соответственно, произведенные компанией Kaneka Corporation, Япония. В качестве добавки использовался ПЭГ 4000, 6000, 8000 Да «Завода синтанолов» и ПЭГ 35000 Да Sigma Aldrich, Германия. В качестве растворителей использовались: хлороформ, имеющий чистоту до 99,8% и N,N-диметилформамид (ДМФА), предоставленные фирмой «ЭКОС-1», Россия.

В третьей главе отражены основные результаты исследований диссертации, в том числе: влияние свойств и составов прядильных растворов на морфологию получаемых ПГБ волокон и закономерности протекания процесса электроформования, влияние молекулярной массы ПГБ и ПЭГ на свойства получаемых волокнистых материалов, поведение ПГБ/ПЭГ материалов после 4 дней выдерживания в дистиллированной воде и

применимости разработанных материалов в качестве микрофильтрующего материала.

1. Расчёт растворимости ПГБ, ПЭГ в хлороформе и бинарной системе органических растворителей хлороформ - N,N-диметилформамид

Растворимость полимеров в жидкостях определяется внутренними энергетическими взаимодействиями между всеми веществами прядильного раствора. Растворимость полимеров, а также совместимость полимеров при смешивании могут быть предсказаны с помощью параметра растворимости, предложенного Гильдербрандом.

В качестве растворителя ПГБ в работе был выбран хлороформ, который, несмотря на хорошую способность к растворению, имеет низкую температуру кипения – 61 °С и в процессе электроформования быстро испаряется, существенно влияя на процесс электроформования. Именно поэтому было решено использовать в качестве соразтворителя – ДМФА, обладающего температурой кипения равной 153 °С.

По результатам расчета было показано, что: $\mu_{\text{ПГБХлороформ}} = 1,0 < \beta_{\text{ПГБХлороформ}} = 1,2$; $\mu_{\text{ПЭГ ПГБ}} = 0,6 < \beta_{\text{ПЭГ ПГБ}} = 1,6$

Таким образом, согласно расчетам, ПГБ хорошо растворяется в хлороформе, а ПЭГ хорошо смешивается с ПГБ. В работе были выбраны соотношения растворителей в бинарной системе хлороформ - ДМФА, равные 9/1, 8/2, 7/3 поскольку увеличение доли ДМФА более 30% приводит к образованию обратимого органогеля ПГБ при комнатной температуре, что способствует забиванию иглы и прекращению процесса электроформования волокон.

2. Получение волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ

Вязкость раствора является одним из важнейших параметров, определяющих закономерности протекания процесса электроформования и характеристики волокон. Слишком низкая вязкость может привести к разрыву полимерных нитей при формовании и образованию капель полимера (электроспрей), слишком высокая вязкость делает невозможным процесс формования полимера.

В ходе работы было изучено влияние молекулярной массы (ММ 400 и 500 кДа) и концентрации в диапазоне 4÷12 масс.% ПГБ на реологические свойства прядильных растворов. Показано, что все изученные прядильные растворы на основе ПГБ и хлороформа введут себя как ньютоновские жидкости.

Повышение концентрации ПГБ выше критической, приводит к получению дефектных волокон с большим средним диаметром, а низкая концентрация – к образованию капель и частиц полимера. Критическая концентрация ПГБ, при которой формируется пространственная флуктуационная сетка зацеплений, для ПГБ с ММ 400 кДа равна 10 масс. %, а для ПГБ с ММ 500 кДа – 8 масс. %, Средний диаметр волокна при одинаковых внешних и технологических параметрах системы составил 1,34 мкм для ПГБ с ММ 400 кДа и 0,817 мкм для ПГБ с ММ 500 кДа.

Технологические параметры электроформования полимеров оказывают значительное влияние на морфологию и характеристики получаемых волокнистых материалов на основе ПГБ в хлороформе. На рисунке 1 представлены фотографии полученных полимерных волокон для разных растворителей и скорости подачи раствора 0,3 мл/ч.

В ходе работы было установлено, что для стабильного протекания процесса электроформования и получения бездефектных волокон ПГБ с наименьшим диаметром из хлороформа необходимо соблюдение следующих технологических параметров прядения: напряжение между иглой и коллектором – 30 кВ, скорость подачи раствора – 0,3 мл/ч, расстояние от инжектора до коллектора – 15 см и концентрации полимера 8 масс.% для ПГБ с ММ 500 кДа и 10 масс.% для ПГБ с ММ 400 кДа.

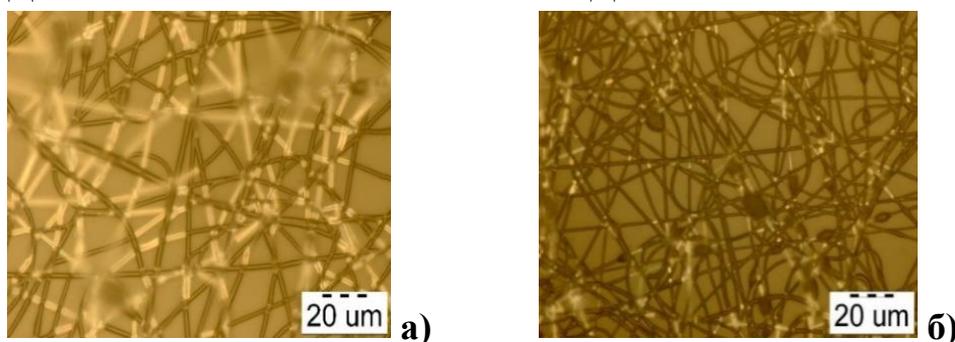


Рисунок 1. Морфология волокон ПГБ при скорости подачи раствора 0.3 мл/ч и растворителях: а) Хлороформ, б) Хлороформ/ДМФА.

Прядильные растворы ПГБ при соотношении растворителей хлороформ – ДМФА в диапазоне $9 - 7 \div 1 - 3$ обладают большей электрической проводимостью в 2 – 10 раз, по сравнению с электропроводностью раствора ПГБ в хлороформе, с 0,17 до 2,14 мкСм/см.

Зависимость влияния соотношения растворителей на морфологию и средний диаметр ПГБ волокон представлены на рис. 2. Увеличение доли ДМФА в составе бинарного растворителя приводит к уменьшению диаметра ПГБ волокон полученных методом электроформования в 1,5 – 3 раза при варьировании соотношения хлороформ: ДМФА в диапазоне $90 - 70 \div 10 - 30$.

Однако, при применении ДМФА при всех изученных соотношениях растворителей и технологических параметрах, образуется структура, называемая «бусины на ниточке», и капли раствора, см. рис.1б.

Таким образом, для дальнейшего исследования в качестве растворителя использовали только хлороформ.

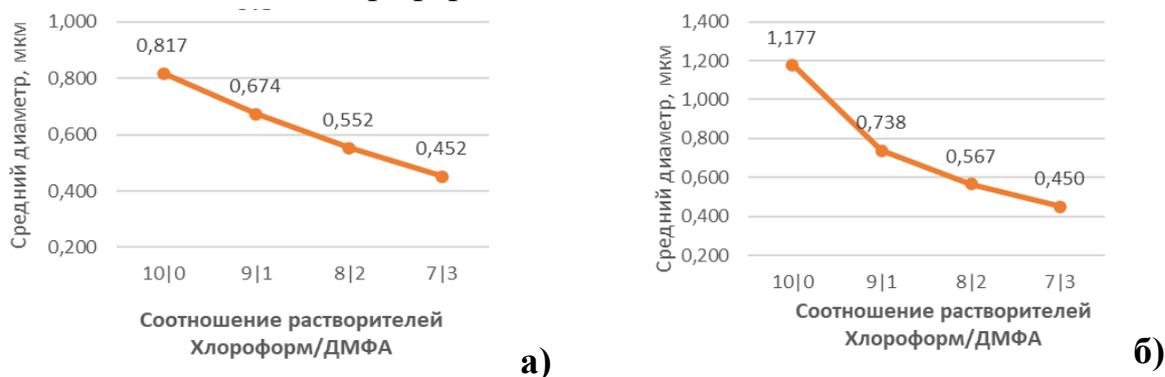


Рисунок 2. Влияние соотношения растворителей на средний диаметр ПГБ волокон при различной скорости подачи раствора, мл/ч: а) 0,3; б) 0,5.

3. Получение и исследование свойств ПГБ/ПЭГ волокон

В работе для получения материалов с заданными характеристиками (пористости, физико-механическими свойствами и т.д.) были получены волокна на основе ПГБ/ПЭГ с различной молекулярной массой и долей последнего. Были исследованы свойства прядильного раствора (вязкость, электропроводность) в зависимости от доли ПЭГ, варьируемой в диапазоне 0÷4 масс.% и его молекулярной массы от 4 до 35 кДа.

Закономерно, что увеличение среднего диаметра полимерного волокна прямо пропорционально вязкости раствора и обратно пропорционально его электропроводности: увеличение молекулярной массы ПЭГ с 4 до 35 кДа приводит к росту размера среднего диаметра ПГБ/ПЭГ волокон на 5 – 10% с 1,1 до 1,2 мкм. С другой стороны, введение ПЭГ в состав прядильного раствора способствует получению бездефектных волокон, поскольку отсутствуют капли, бусины на ниточке и поверхностные дефекты. Наиболее узкое и равномерное распределение диаметров по размеру наблюдается для ПГБ/ПЭГ волокон при ММ ПЭГ 8 кДа, именно эта ММ полимера и явилась оптимальной. Увеличение концентрации ПЭГ в прядильном растворе несколько снижает средний диаметр полученного ПГБ/ПЭГ волокна, а также приводит к сужению диапазона распределения диаметров.

При увеличении содержания ПЭГ с 0 до 4 масс.% в волокнистых материалах на основе ПГБ и ПЭГ, см. таблицу 1, температура плавления ПЭГ в полимерных волокнистых материалах увеличивается с 60 до 64 °С при первом нагреве, что можно объяснить образованием областей ламелярных

кристаллитов, не связанных с образованием Н-комплексов ПЭГ и ПГБ, при концентрации ПЭГ более 2 масс.%.

Температура плавления ПГБ представлена двумя пиками при 110°C и 132-137 °С. Температура стеклования при первом нагреве изменяется незначительно, в среднем на 1 –2 °С, при этом наличие кристаллической фазы обоих полимеров свидетельствует об ограниченном взаимодействии полимеров и, как следствие, их низкой совместимости. Об этом свидетельствует и степень кристалличности ПГБ в волокнистых ПГБ/ПЭГ материалах, которая незначительно изменяется в диапазоне 27 – 28%.

Таблица 1. Результаты анализа ДСК-кривых волокнистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ

Первый нагрев						
Концентрация ПЭГ, масс.%	T _{ст} , °С	T _{пл,ПЭГ} , °С	T _{пл,ПГБ} , °С		ΔH _{п,ПГБ} , Дж/г	X _{ДСК} , %
0	3.8	-	110	133	39.0	26.3
1	1.89	60	134		35.54	27.4
2	1.99	62	132		30.90	26.5
3	2.37	63	136		29.72	28.0
4	1.62	64	140		27.20	27.9

При изучении процесса кристаллизации при концентрации ПЭГ 3 и 4 масс.% наблюдаются пики кристаллизации в области 30 – 36 °С, см. рис. 4.

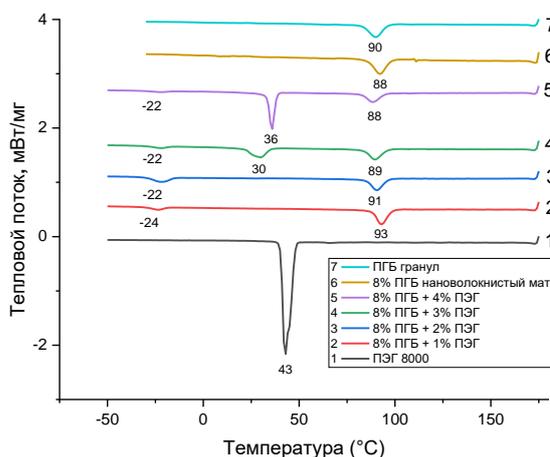


Рисунок 3. ДСК-кривые охлаждения ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов при варьировании доли ПЭГ

нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ. При этом относительное удлинение полученных полимерных материалов увеличивается в 1,5 – 2,5 раза с $58 \pm 21\%$ (0 масс.% ПЭГ) до $121,1 \pm 5,8\%$ (3 масс.% ПЭГ), а затем снижается до $69,3 \pm 8,3\%$ (4 масс.% ПЭГ).

Температура кристаллизации ПЭГ при охлаждении составляет 43 °С. Таким образом часть ПЭГ, не связанная с макромолекулами ПГБ, кристаллизуется при пониженной температуре. При концентрации ПЭГ 1 и 2 масс.% наблюдается образование общей аморфной фазы и отдельных кристаллических областей каждого полимера.

Введение ПЭГ в диапазоне 1 – 4 масс.% уменьшает на 50 – 60% прочность на разрыв волокнистых

Введение ПЭГ оказывает пластифицирующее действие на полимерные волокнистые материалы, что сказывается на повышении значений относительного удлинения. Уменьшение относительного удлинения при увеличении концентрации ПЭГ до 4 масс.% объясняется образованием отдельной кристаллической фазы полиэтиленгликоля.

4. Оценка эффективности применения полученных волокнистых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов

В ходе работы была исследована пористость волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ (1 – 4 масс.%), а также возможность использования полученных материалов в качестве фильтрующих элементов. Увеличение доли ПЭГ от 0 до 4 масс.% приводит к повышению пористости материала на 10% с 62,9 до 71,0 %. Полученная зависимость носит экстремальный характер.

Вымывание в течение 4 суток в дистиллированной воде ПЭГ из полимерных волокнистых материалов способствует повышению пористости системы, на 10 – 15%, степени кристалличности ПГБ на 2 – 20%, при этом средний диаметр волокон уменьшается на 20 – 30%, стремясь к размерам ПГБ волокон. Уменьшение диаметра волокон можно объяснить, с одной стороны, существованием двух фаз полимеров, при разделении которых, макромолекулы ПЭГ «лежат» на поверхности цепей ПГБ, взаимодействуя только в аморфных областях, с другой стороны, повышенной молекулярной подвижностью макромолекул ПГБ агрегирующих между собой в плохом растворителе – воде.

Фотографии волокон ПГБ/ПЭГ, полученные СЭМ, до и после выдерживания в воде, представлены на рисунке 4. Полученные после удаления ПЭГ волокна являются гладкими, без значимых дефектов. Удаление ПЭГ из волокнистых материалов подтверждалось методами ИК-спектроскопии, отсутствием пиков плавления ПЭГ в ДСК-кривых и методом рентгеноструктурного анализа. Волокнистые материалы на основе ПГБ после промывки от ПЭГ обладали относительным удлинением в 1,5 – 2 раза большим, чем для волокна ПГБ, полученные без применения ПЭГ и его дальнейшего удаления.

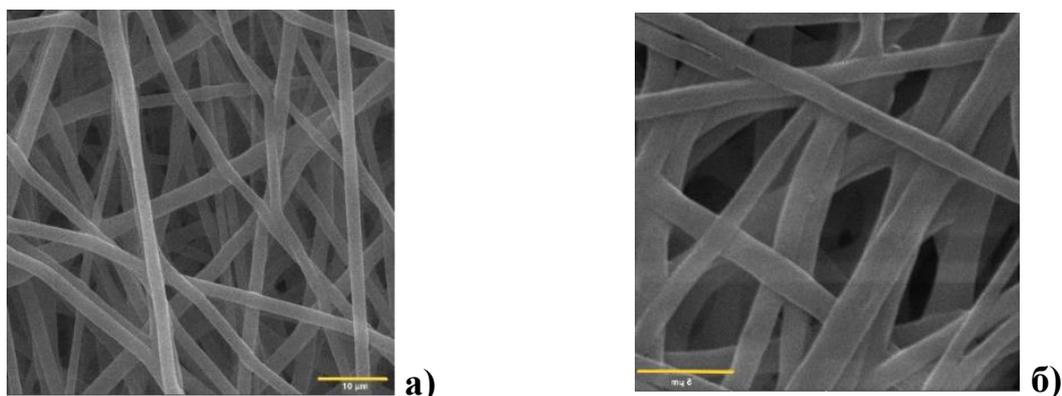


Рисунок 4 Фотографии ПГБ/ПЭГ (2 масс.%) волокнистых материалов до (а) и после (б) 4 дней выдерживания в воде.

Оценку эффективности фильтрации волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ проводили на гидроксиде алюминия, используемого в качестве твердых взвешенных частиц при приготовлении суспензии, и органических молекул различной молекулярной массы (триптофан, метионин, бычий и яичный альбумин). Результаты фильтрации суспензии твердых частиц с помощью ПГБ/ПЭГ материалов, представлены на рис. 5. При сравнении данных по распределению частиц $Al(OH)_3$ видно, что из исходной дисперсности частиц гидроксида алюминия, находящихся в диапазоне от 0,2 мкм до 51 мкм, после процесса фильтрации на волокнистом материале задерживаются почти все частицы размером более 6 мкм. Это может свидетельствовать о применимости разработанного полимерного материала в качестве микрофильтрующих элементов.

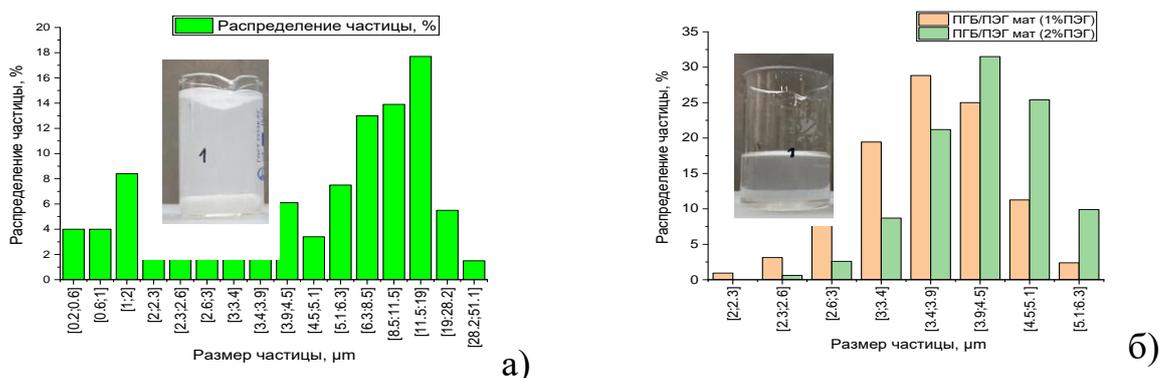


Рисунок 5. Дисперсность оксида алюминия в воде до (а) и после (б) фильтрации ПГБ/ПЭГ (1 и 2 масс.%) материалами

В работе показано, что эффективность фильтрации $Al(OH)_3$ волокнистыми ПГБ/ПЭГ материалами составляет более 90%. При этом стоит заметить, что изменение пористости материала, не оказывает существенного влияния на эффективность фильтрации, однако, влияет на скорость фильтрации, ускоряя ее в 1,5 – 3 раза.

Выводы:

1. Исследованы свойства прядильных растворов на основе ПГБ в хлороформе и бинарном растворителе хлороформ/ДМФА с концентрацией полимера 4 – 12 масс.%. Показано, что разработанные рецептуры обеспечивают стабильный процесс электроформования и получение волокон со средним диаметром 0.817 мкм. Установлен диапазон вязкости, электропроводности и концентрации прядильных растворов для получения бездефектных волокнистых материалов на основе ПГБ.
2. Исследовано влияние технологических параметров электроформования на средний диаметр полученных волокон на основе ПГБ и ПЭГ. Предложены составы формовочных растворов и оптимальный технологический режим процесса электроформования из ПГБ и ПГБ/ПЭГ растворов в хлороформе и смеси хлороформ – ДМФА: приложенное напряжение – 30 кВ, скорость подачи раствора – 0,5 мл/ч, расстояние от иглы до коллектора – 15 см.
3. Установлено, что прядильные растворы на основе ПГБ и хлороформа в диапазоне концентрации ПГБ 4 ÷ 12 масс.%, а также растворы ПГБ/ПЭГ (1 – 4 масс.%) введут себя как ньютоновские жидкости. Продемонстрировано, что увеличение ММ ПГБ и доли звеньев ГГ с 6 мол.% до 11 мол.%, снижает степень кристалличности с 46,7% до 26,3% и температуру плавления волокнистых нетканых материалов на 3–11 °С.
4. Изучено влияние доли и молекулярной массы ПЭГ на характеристики прядильного раствора ПГБ/ПЭГ и свойства волокнистых материалов на его основе. Увеличение молекулярной массы ПЭГ с 4 до 35 кДа приводит к росту среднего диаметра ПГБ/ПЭГ волокон на 5 – 10% (до 1.196 ± 0.137 мкм). Однако, при этом получают бездефектные волокна с протеканием стабильного процесса электроформования. Показано, что наиболее узкое и равномерное распределение средних диаметров волокон наблюдается для ПГБ/ПЭГ волокон при ММ ПЭГ 8 кДа.
5. Установлено, что при концентрации ПЭГ 1 и 2 масс.% в ПГБ/ПЭГ волокнистых материалах имеет место взаимодействие полимеров посредством межмолекулярной водородной связи преимущественно в аморфных областях, при повышении концентрации ПЭГ (3, 4 масс.%), кроме существования кристаллической фазы ПГБ, в полученных материалах наблюдаются две кристаллические фазы ПЭГ. Введение ПЭГ в структуру волокнистых материалов в диапазоне 1 – 4 масс.% уменьшает на 50 – 60% прочность на разрыв и увеличивает относительное удлинение в 1,5 – 2,5 раза. Показано, что оптимальная концентрация ПЭГ – 2 масс.%.

6. Вымывание ПЭГ из волокнистых ПГБ/ПЭГ материалов в течение 4 дней приводит к увеличению степени кристалличности ПГБ на 2 – 20%. Волокнистые материалы на основе ПГБ после промывки от ПЭГ обладают относительным удлинением в 1,5 – 2 раза большим, чем для волокна ПГБ, полученные без применения ПЭГ и его дальнейшего удаления.

7. Показана перспективность использования волокнистых материалов на основе ПГБ в качестве мембран для микрофльтрации. Полученные материалы показали эффективность фльтрации $Al(OH)_3$ из воды более 90%.

8. Представленные результаты могут быть рекомендованы для дальнейшего усовершенствования технологии получения волокнистых мембран с заданным сроком жизни.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных и системах цитирования (Scopus, Web of Science):

1. Nguyen Hong T., PHB/PEG Nanofiber Mat Obtained by Electrospinning and Their Performances / Nguyen Hong T., Olekhnovich R., Sitnikova V., Kremleva A., Snetkov P., Uspenskaya M // Technologies - 2023, Vol. 11, No. 2, pp. 48 (Q1).

2. Le Quoc, P. Fabrication of electrospun nanofiber from a blend of PVC and PHB / P. Le Quoc, D.V. Anuchin, R.O. Olekhnovich, V.E. Sitnikova, M.V. Uspenskaya, A.V. Kremleva, N.H. Thanh // International Polymer Processing. - 2023. - № - Access mode: <https://doi.org/10.1515/ipp-2023-4443> (Q3).

В изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов ВАК:

3. Nguyen Hong T., Effect of polymer ratio on thermal properties of polyhydroxybutyrate/polyhydroxyhexanoate / Nguyen Hong T., Olekhnovich R.O., Uspenskaya M.V., Sitnikova V.E., Elangwe C. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) - 2023, No. 66(92), с. 27-30.

4. Нгуен Х., Получение нановолокон на основе поли-3-гидроксипутирата методом электроформования / Нгуен Х., Олехнович Р.О., Успенская М.В // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности - 2022. - № 4(400). - С. 122-127 (Q3).

Тезисы докладов:

5. Нгуен Х. Изучение влияния концентрации полигидросипутирата на реологические характеристики растворов и морфологию полученных волокон // Нгуен Х., Олехнович Р.О., Успенская М.В. // Тезисы докладов II

Всероссийской конференции «Молодые профессионалы» //Сборник научных трудов. СПб, - 2022. - С. 118-121.

6. Нгуен Х., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Получение нановолокон на основе поли-3-гидроксibuтирата методом электроформования // Нгуен Х., Олехнович Р.О., Успенская М.В // Тезисы докладов XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы»/ Кабардино-Балкарская Республика- 2022. - С. 252.

7. Нгуен, Х. Т. Изучение влияния концентрации поли-3-гидроксibuтират-со-3-гидроксигексаноата на морфологию электроформованных волокон // Нгуен Хоанг Тхань, М. В. Успенская, Р. О. Олехнович // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО. – 2022.

8. Нгуен Хоанг Тхань. Влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля на морфологию нановолокон на основе полигидроксibuтират/полиэтиленгликоля // Нгуен Хоанг Тхань, Молчановский М. В., Олехнович Р. О., Успенская М.В. // Тезисы докладов Международной научнопрактической конференции «XV Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства»/ Караганда Казахстан, - 2023. - С. 533-534.

9. Нгуен, Х. Т. Влияние концентрации полиэтиленгликоля на термические свойства волокнистых матов на основе смеси полигидроксibuтирата и полиэтиленгликоля (ПГБ/ПЭГ)/ Нгуен Хоанг Тхань, М. В. Успенская, Р. О. Олехнович // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО. – 2023.

10. Нгуен, Х. Т. Изучение эффективности фильтрации полигидроксibuтират/полиэтиленгликоля нановолокнистых материалов // Нгуен Хоанг Тхань, М. В. Успенская, Р. О. Олехнович // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО. – 2024.

11. Нгуен Хоанг Тхань. «Изучение влияния молекулярных масс полиэтиленгликоля на реологические свойства, морфологию и механические свойства полигидроксibuтират/полиэтиленгликоля нановолокнистых матов» // Нгуен Хоанг Тхань, Олехнович Р.О., Успенская М.В., Молчановский М.В // Альманах научных работ молодых ученых // СПб – 2024. Том 1. С.327–329.