

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
“Национальный исследовательский университет ИТМО”
(Университет ИТМО)

На правах рукописи



Нгуен Хоанг Тхань

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

Специальность 2.6.11. – «Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов» (технические науки)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент

Олехнович Р.О.

Санкт-Петербург - 2024

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Полигидроксиалканоаты. Полигидроксибутират как объект исследования	13
1.2. Методы получения полимерных мембран.	18
1.2.1. Получение полимерных мембран методом инверсия фаз	19
1.2.2. Метод получения полимерных нановолокнистых материалов.....	20
1.3. Основные закономерности электроформования полимерных нановолокон	24
1.4. Факторы, влияющие на процесс электроформования нановолокнистых материалов на основе ПГБ.....	26
1.5. Применение нановолокнистых материалов на основе ПГБ	30
1.6. Применение нановолокнистых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов	32
1.7. Выводы к литературному обзору	36
Глава 2. Объекты и методы исследования	38
2.1. Объект исследования.....	38
2.2. Методика получения ПГБ/ПЭГ волокнистого нетканого материала	41
2.3. Методы исследования	44
2.3.1. Измерение динамической вязкости растворов	44
2.3.2. Измерение электропроводности полимерных растворов	44
2.3.3. Исследование механических свойств волокнистых материалов	44
2.3.1. Изучение морфологии волокон на основе ПГБ.....	44
2.3.2. Определение пористости волокнистых матов	45
2.3.3. Рентгеноструктурный анализ полученных полимерных образцов	45
2.3.4. Анализ полимерных волокнистых материалов методом инфракрасной спектроскопии	46
2.3.5. Исследование термических свойств материалов.....	46
2.3.6. Оценка эффективности фильтрации волокнистых матов.....	47
Глава 3. Обсуждение результатов	49

3.1. Расчет параметров растворимости ПГБ, ПЭГ в бинарной системе органических растворителей хлороформ - N,N-диметилформамид	49
3.2. Получение волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ.....	56
3.2.1. Влияние молекулярной массы и концентрации ПГБ на свойства прядильных растворов.....	56
3.2.2. Влияние концентрации и молекулярной массы ПГБ на морфологию и свойства полимерных матов	60
3.2.3. Влияние технологических параметров процесса на морфологию и диаметр ПГБ волокон	71
3.2.4. Влияние соотношения растворителей хлороформ-ДМФА на свойства ПГБ прядильного раствора и характеристики получаемых волокон.....	77
3.3. Получение и исследование ПГБ/ПЭГ волокон	82
3.3.1. Изучение свойств прядильных растворов при различной молекулярной массе ПЭГ	82
3.3.2. Влияние концентрации ПЭГ на свойства прядильного раствора и характеристики получаемых ПГБ/ПЭГ волокон	87
3.3.3. Влияние концентрации ПЭГ на свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов.....	93
3.3.4. Влияние молекулярной массы ПЭГ на свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых матов	100
3.3.5. Применение ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов в качестве фильтрационных элементов.....	106
Заключение	124
Список сокращений и условных обозначений.....	126
Список литературы	127
Приложение А. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при разных концентрации ПЭГ	153
Приложение Б. ИК – спектр ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при различных молекулярных массах ПЭГ	156

Приложение В. Диаграммы напряженно–деформированного состояния ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов с различными молекулярными массами ПЭГ	157
Приложение Г. Пористость ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при разных концентрации ПЭГ	158
Приложение Д. ИК-спектры ПГБ/ПЭГ волокнистых матов в диапазоне 1700-1780 см-1 до и после 4 дня выдерживания в воде	159
Приложение Е. Результат деконволюции ПГБ/ПЭГ волокнистых матов после выдерживания в воде	160
Приложение Ж. Термические характеристики ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов после 4 дней выдерживания в воде	161
Приложение З. Термогравиметрия ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до и после 4 дня погружения в воду.....	162
Приложение И. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до и после 4 дней выдерживания в воде.....	163
Приложение К. Мутность суспензии $Al(OH)_3$ до и после фильтрации..	164
Приложение Л. Результат изучения мутности раствора триптофана	165
Приложение М. Акты внедрения	166

Введение

В настоящее время, помимо экологических проблем, таких как глобальное потепление, загрязнение воздуха и почв, актуальным вопросом является загрязнение воды. Водные источники загрязняются в результате двух основных факторов: природных и антропогенных. Источниками сточных вод, создаваемых человеком, могут быть бытовые и промышленные сточные воды [1]. Наряду с развитием мировой экономики и промышленности количество сточных вод, сбрасываемых человеком, увеличивается, что создает еще большую проблему для окружающей среды. Основные методы, используемые для очистки сточных и промышленных вод, включают физическую, биологическую и химическую очистки, а также достаточно часто применяют мембранные технологии, которые являются дешевыми и высокоэффективными [2-3].

В последнее время особое внимание ученых уделяется новому методу создания фильтрующих материалов на основе нано- и микроволокон. Нановолокнистые материалы обладают многими выдающимися характеристиками по сравнению с объемными материалами, такими как, большое отношение площади поверхности материала к объему материала, очень большая пористость, высокие механические свойства как на прочность, так и на удлинение и т.д. [4–7]. Это позволяет широко применять волокнистые материалы в самых разных областях, таких как медицина, сельское хозяйство и промышленность [8–12].

Одним из методов получения нановолокнистых материалов является электроспиннинг, который обладает такими преимуществами, как простота и высокая эффективность метода, возможность работать как с синтетическими, так и природными полимерами, варьирование свойств полимерных материалов путем изменения рецептурных и технологических параметров [13–15].

Несмотря на свои многочисленные преимущества, большинство нановолокнистых материалов, используемых для очистки и разделения жидкостей, изготавливаются из синтетических полимеров, что создает вызов при их утилизации после использования [16]. Наряду с тенденцией к замене материалов из синтетических полимеров, которые трудно разлагаются в окружающей среде, биоразлагаемыми материалами, использование фильтрующих элементов для воды из биоразлагаемых материалов становится все более актуальным. Одним из таких биоразлагаемых полимеров, обладающий хорошими механическими и барьерными свойствами, является полигидроксibuтират (ПГБ) и его производные [17–19]. Однако, полимерные пленки на его основе обладают низкими значениями относительного удлинения при разрыве, высокой хрупкостью и стоимостью конечного материала, что существенно ограничивает применение мембран на его основе. Именно поэтому создание волокнистых нетканых материалов на основе полигидроксibuтирата с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками становится актуальным.

Целью настоящей работы является разработка и исследование полимерных волокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата с улучшенными физико-механическими характеристиками, полученных методом электроформования, для применения в качестве фильтрующих элементов.

Для достижения поставленной цели в рамках диссертации были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Установить влияние рецептурных и технологических параметров: концентрации поли(3-гидроксibuтират-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

Получение полимерных волокнистых нетканых материалов методом электроформования, применяемых в фармакологии, сельском хозяйстве, при решении вопросов фильтрации и др. задач, на сегодняшний день является широко используемым методом создания материалов с регулируемыми свойствами. Наибольший вклад в изучение вопросов получения нановолокнистых материалов на основе ПГБ, внесли Волова Т.А., Шишадкая Е.И., Юдин В.Е., Ольхов А.А. и другие ученые, в том числе, из Национального исследовательского Томского политехнического университета, НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербургского политехнического университета, Белорусского государственного технологического университета, Сибирского федерального университета и т.д. Среди иностранных исследователей волокон 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 мембраны и пленки на основе ПГБ обладают низким значением относительного удлинения и высокой хрупкостью, поэтому для применения в качестве фильтрующих элементов, чаще всего, используют применяют большое число добавок, в частности, модификаторов, пластификаторов, порообразователей и т.д. либо системы, где сам ПГБ, является добавкой. Именно поэтому получение волокнистых нетканых 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 и практическая значимость

Установлена взаимосвязь между характеристиками прядильных растворов ПГБ (вязкость, электропроводность, концентрация, природа и

молекулярная масса полимеров, вид и доля растворителей), технологическими параметрами (приложенное напряжение, скорость подачи раствора, расстояние между иглой и коллектором) и морфологическими характеристиками полимерных волокнистых материалов на основе ПГБ.

Определены оптимальные характеристики прядильного раствора на основе ПГБ для получения бездефектных с наименьшим диаметром волокон при высокой стабильности протекания процесса электроформования.

Изучено влияние концентрации добавки ПЭГ на свойства ПГБ/ПЭГ прядильных растворов (вязкость, электропроводность), морфологию ПГБ/ПЭГ волокон и характеристики полученных волокнистых материалов (физико-механические, термические и специальные свойства). Предложена схема технологического процесса получения волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ. Разработана методика получения волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующего элемента с эффективностью удаления более 90% твердых частиц (частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$) из растворов дисперсностью частиц более 6 мкм.

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.

Выпущена опытная партия волокнистого нетканого полимерного материала на основе ПГБ, и представлены результаты испытаний полученных образцов в качестве основы при создании фильтров.

Методология и методы исследования

Для исследования свойств прядильных полимерных растворов были применены следующие методы: определение электропроводности кондуктометром S213 SevenCompact (Mettler Toledo, Швейцария) и измерение динамической вязкости в геометрии цилиндр-цилиндр на реометре MCR 502 (Anton Paar, Австрия). Для изучения морфологии и характеристик волокнистых материалов, полученных методом электроформования, были использованы: оптическая микроскопия (STM6, Olympus, Япония) и сканирующая электронная микроскопия (Supra 40 SEM-FEG, Zeiss, Германия). Получение волокнистых полимерных материалов на основе ПГБ проводилось на установке для электроформования NANON-01A (MECC CO., LTD., Япония) с применением плоского и барабанного коллекторов. Исследование физико-механических свойств полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине 5943 (Instron, США). ИК-спектры полученных волокон снимали на Tensor 37 (Bruker, Германия), а термические свойства были изучены методами ДСК и ТГА на DSC 204 F1 Phoenix и TG 209 F1 Libra (NETZSCH, Германия), соответственно. Для оценки эффективности процесса фильтрации использовался спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu, Япония). Для статистической обработки полученных результатов в работе были использованы компьютерные программы: Photosho, ImageJ и OriginPro.

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 большими, чем 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 использованием высокоточного оборудования и применением комплекса современных статистических методов обработки и анализа полученных результатов, обеспечивающих высокую степень воспроизводимости результатов, а также сопоставление полученных данных с имеющимися литературными источниками.

Апробация работы: Основные результаты работы были представлены на: Всероссийском конгрессе молодых ученых (Санкт–Петербург, 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” (Санкт–Петербург, 2023); международной конференции XV Сангиновские чтения (Караганда Казахстан, 2023); конференции «Молодые профессионалы» (Санкт–Петербург, 2023); Конференции “Научная и учебно-методическая конференция университета ИТМО” (Санкт–Петербург, 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 на их основании статей, готовил и презентовал доклады на конференциях.

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 в Web of Science и Scopus, 7 — в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, 12 Приложений. Полный объём диссертации составляет 170 страниц, включая 60 рисунков и 30 таблиц. Список литературы содержит 226 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Полигидроксиалканоаты. Полигидроксибутират как объект исследования

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – биоразлагаемые полиэфиры, в которых в зависимости от субстратов для роста и типов используемых организмов боковая цепь R может изменяться от метильной до функциональной группы, содержащей ненасыщенные двойные или тройные связи, галогены, бензильные, цианидные или эпоксидные группы.

Структура мономерного звена оказывает существенное влияние на физические свойства ПГА: они могут быть хрупкими, такими как ПГБ, гибкими, как сополиэфиры поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалериата) П(3ГБ-со-3ГВ), поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксигексаноата) (П(3ГБ-со-3ГГ), эластичными, когда в качестве мономеров выступают 3-гидроксиоктаноат или 3-гидроксидеканоат.

На Рисунке 1 представлена структурная формула полигидроксиалканоатов, где n может варьироваться от 100 до нескольких тысяч, а m может принимать 1, 2, 3 (наиболее распространенной формой является $m = 1$), R – переменный радикал. Когда $m = 1$ и $R = \text{CH}_3$, мономер представляет собой 3-гидроксибутират; когда $m = 1$ и $R = \text{C}_3\text{H}_7$, то мономером является 3-гидроксигексаноат. Если $R \sim \text{C}_3\text{H}_7$, ПГА являются полиэфирами со средней длиной цепи; если $R < \text{C}_3\text{H}_7$ – ПГА – с короткой.

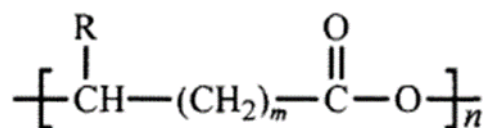


Рисунок 1. Структурная формула полигидроксиалканоатов

Полигидроксибутират является первым обнаруженным и наиболее изученным представителем ПГА [20]. ПГБ был открыт в 1926 году

французским исследователем Морисом Лемуаном в результате его работы с бактерией *Bacillus megaterium*. Биodeградация полимерных материалов на основе смеси ПГБ и синтетических полимеров доказана в работах [21–25].

Наличие метильной ($-\text{CH}_3$) и сложноэфирной группы ($-\text{COOR}$) в полигидроксибутирате обеспечивают термопластичность, гидрофобность, высокую кристалличность и хрупкость материала.

Структура мономерного звена (первичная структура) ПГБ представлена на Рисунке 2. В ИК-спектрах ПГБ колебание карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) группы проявляется в виде полосы поглощения высокой интенсивности в области 1721 см^{-1} полоса в области 1277 см^{-1} соответствует группе $-\text{CH}$ [26], метильная группа ($-\text{CH}_3$) характеризуется колебаниями в области 2975 см^{-1} [27] или 2979 см^{-1} [28], метиленовая группа характеризуется колебаниями в области 2933 см^{-1} [27] или 2937 см^{-1} [28].

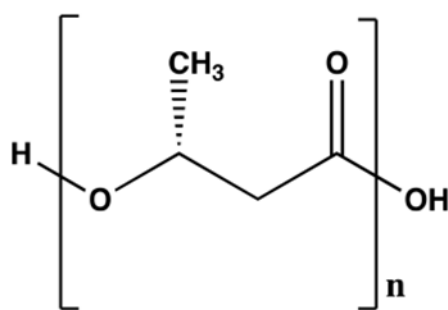


Рисунок 2. Первичная структура полигидроксибутирата

В качестве растворителей полигидроксибутиратов используют, чаще всего, хлороформ, метиленхлорид, пропиленкарбонат, этиленкарбонат и др. Варьирование природы и доли растворителей позволяет получать полимерные растворы ПГБ с подходящими характеристиками динамической вязкости для получения материалов на их основе. В работе [29] показано, что к повышению доли кристаллической фазы ПГБ и температуры плавления полимера приводит повышение полярности растворителя.

Термические свойства полукристаллических материалов, таких как ПГБ, обычно определяются двумя основными температурами: температурой стеклования (T_g) для аморфной фазы и температурой плавления (T_m) для кристаллической.

ПГБ обладает исключительной стереохимической регулярностью из-за своего природного происхождения. Цепи ПГБ являются линейными, а хиральные центры обладают только стереохимической конфигурацией R, что подразумевает, что полимер является изотактическим и способен к кристаллизации [30]. ПГБ – высоко кристаллический полимер с температурой плавления 170 °C [31,32]. Исследования показали, что ПГБ может иметь один или два пика плавления. Температура стеклования ПГБ варьируется в интервале от 4–7 °C [33]. Следует заметить, что кристалличность ПГБ находится в пределах 60–90 % [30,34–36]. Наличие такой высокой степени кристалличности материала существенным образом влияет на механические свойства ПГБ, которые могут варьироваться и от способа подготовки образцов. Предел прочности при разрыве ПГБ плёнки варьируется в диапазоне 35 - 40 МПа [37][38], модуль Юнга – 1.7 – 3.5 ГПа с, удлинение ПГБ плёнки – 5-10 % [37][38].

В Таблице 1 представлены термические и физико-механические характеристики некоторых природных полимеров, применяемых в качестве основы нановолокон: температура плавления ($T_{пл}$), температура стеклования (T_g), предел прочности (π), относительное удлинение (ϵ), Модуль Юнга (E).

ПГБ также имеет высокую проницаемость по сравнению с полиэтиленом (ПЭ) и полипропиленом (ПП), при этом установлено, что ПГБ является более жестким и менее гибким, чем ПП. Кроме того, ПГБ обладает хорошими барьерными свойствами по сравнению с полиэтилентерефталатом (ПЭТ) и

поливинилхлоридом (ПВХ), что позволяет рекомендовать его для использования в производстве упаковочных материалов.

Таблица 1. Характеристики природных и синтетических полимеров

Полимер	T _{пл} , °C	T _с , °C	π, МПа	E, МПа	ε, %	Источники
Природные полимеры						
ПГБ	170	4–7	35 - 40	1.7 – 3.5	5-10	[37][38]
Хитозан	275–280	152	20.8 ± 1.2	-	12.7	[39][40]
Синтетические полимеры						
ПВА	225	70	162	143	-	[41] [42]
ПВХ	160–210	81.5	24.34	-	46.2	[43][44]
ПП	145–165	-128	>10		<200	[45]
ЛДПЭ	106-112	-	9.71	-	92.7	[46][47]
ПЭТ	260	-	60	-	150	[48][49]

Характерной особенностью ПГБ является его биоразлагаемость [50] в присутствии микроорганизмов и биологически активных сред, таких как почва, пресная вода, аэробное и анаэробное компостирование, что делает материалы на основе ПГБ экологически чистыми и востребованными на мировом рынке.

Несмотря на наличие у ПГБ положительных свойств, его широкое применение ограничено [24]: характерным для него эффектом физического старения, приводящий к охрупчиванию материала; низкой скоростью кристаллизации и низкой плотностью зародышеобразования; узкого температурного интервала термообработки 170-200 °C, в котором ПГБ термически нестабилен и разрушается путем случайного разрывов цепи на эфирных связях; более высокой стоимостью по сравнению с синтетическими полимерами. Поэтому для устранения этих недостатков используют либо смешение ПГБ с природными (целлюлоза, желатин, хитозан [51] и т.д.) или синтетическими полимерами (ПЭ [52], ПП, ПВХ [53] и т.д.) или используют сополимеры того же семейства ПГА, такие как ПГБГГ, ПГБГВ [54]. Смеси полимеров со временем могут проявлять фазовое разделение. Однако между

мономерами в сополимере существуют ковалентные связи, обеспечивающие более прочное взаимодействие по сравнению с ван-дер-ваальсовыми силами между цепями полимеров в смесях. Поэтому использование сополимеров является оптимальным и простым в применении методом улучшения свойств ПГБ.

Так, введение в макромолекулярную цепь ПГБ мономерных звеньев 3-гидроксивалерата (ЗГВ) или 3-гидроксигексаноата (ЗГГ), значительно улучшает свойства материалов. В таблице 2 представлены характеристики сополимеров, принадлежащих к семейству ПГА.

Таблица 2. Физические свойства П(ЗГБ), П(ЗГБ-ЗГВ) и П(4ГБ) [55]

ПГА	T _п , °C	T _с , °C	E, МПа	ε, %	X _с , %
ПГБ	162.0–179.0	1.2–4.0	18.5–43.0	4.5–5.0	60.0–80.0
П(ЗГБ-ЗГВ)	120.0–170.0	1.7–5.0	24.0–80.0	30.0–123.0	58.1–65.7
П(ЗГБ-ЗГГ)	52.0–151.0	1.8–4.0	4.5–10.14	107.7–270.0	25.0–43.0
П(4ГБ)	50.0–166.0	4.2 - 7.4	23.1–25.8	3.7–13.0	80.0–90.3

Как видно из таблицы 2 поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат) (П(ЗГБ-ЗГВ)) имеет более низкую температуру плавления и более низкую кристалличность, чем П(ЗГБ). В работе [56] показано, что физико-механические свойства (П(ЗГБ-ЗГВ)) в большей степени зависят от доли звеньев гидроксивалерата в сополимере. Так, увеличение доли ЗГВ приводит к снижению температуры плавления [57], при этом температура стеклования практически не изменяется, прочность полимерных пленок на разрыв снижается, а относительное удлинение увеличивается [33].

Поли(4-гидроксibuтират) П(4ГБ) является прочным и податливым термопластичным материалом с прочностью на разрыв, близкой к прочности полиэтилена. Он имеет удлинение при разрыве 100%, что обеспечивает ему

эластичные свойства. В сочетании с другими гидроксикислотами свойства материала П(4ГБ) могут варьироваться [59].

Поли (3-гидроксибутират-со-3-гидроксигексаноат (П(3ГБ-3ГГ))) также имеет более низкую температуру плавления и более низкую кристалличность, чем ПГБ. Однако материалы из ПГБГГ обладают лучшими механическими свойствами по сравнению с ПГБ. Удлинение при растяжении материалов из ПГБГГ в 20–40 раз выше, чем у ПГБ, и является самым высоким среди сополимеров семейства ПГА. Поэтому ПГБГГ является более предпочтительным чем ПГБ для применений, требующих гибкости, прочности и технологичности, таких как пленки, волокна, каркасы для тканевой инженерии. При этом кристалличность ПГБГГ самая низкая среди сополимеров семейства ПГА. Процент аморфной части полимера также напрямую влияет на биоразлагаемость. Чем больше процент аморфности, тем быстрее способность к разложению, поскольку аморфные области способствуют проникновению воды/ферментов. Таким образом, ПГБГ имеет самую высокую скорость разложения среди сополимеров ПГА. Увеличение содержания звеньев ГГ приводит к снижению температуры плавления, снижению прочности на разрыв и увеличению относительного удлинения [58].

Учитывая вышеупомянутые преимущества сополимеров и их превосходные механические свойства, для получения гибких материалов на основе ПГА хорошо подходят сополимеры ПГБГ.

1.2. Методы получения полимерных мембран.

Полимерные мембраны могут быть изготовлены из всех видов как органических, так и неорганических полимерных материалов. Основным принципом получения мембран является создание структуры мембраны, которая соответствует процессу разделения. В зависимости от назначения

мембраны в ней может создаваться различная система развитых пор. К основным видам полимерных мембран относят:

- 1 – Плёнки;
- 2 – Нановолокнистые материалы.

1.2.1. Получение полимерных мембран методом инверсия фаз

Инверсия фаз - это основной метод получения мембран, в котором используется процесс контролируемого фазового разделения, т.е. полимер переводится в твердую фазу из раствора или расплава [60]. Этот процесс часто начинается с так называемого распада жидкость-жидкость, т.е. происходит переход (или разделение) из одной жидкой фазы в две. Начиная с некоторого момента распада в одной из фаз концентрация полимера достигает такой величины, что начинает образовываться твердая фаза полимера. Метод инверсии фазы имеет преимущества: как дешевый и простой процесс, не требующий специализированного оборудования. Регулируя параметрами процесса, такими как тип растворителя/нерастворителя и температура, можно целенаправленно управлять свойства мембраны.

Помимо упомянутых выше преимуществ, метод инверсии фаз имеет и недостатки, такие как: ограниченный контроль морфологии и структуры пор по сравнению с другими методами. Затруднено получение очень тонких (до 100-200 нм) селективных слоев. Остаточные напряжения, возникающие в мембране при замещении растворителя, могут приводить к трещинам. Низкая пористость и проницаемость по сравнению с нановолокнистыми мембранами. Вышеуказанные недостатки ограничивают применение полимерных мембран в тех областях, где требуется высокая проницаемость мембран, таких как очистка воды и воздуха путем фильтрации.

1.2.2.Метод получения полимерных нановолокнистых материалов

В последние десятилетия наряду с развитием наноматериалов большое внимание ученых привлекли и полимерные нановолокна. По сравнению с пленками, полученными методом инверсии фазы нановолокнистые материалы имеют ряд преимуществ, такие как: более высокая пористость и проницаемость для повышения пропускной способности, возможность введения добавок в состав нановолокон, легкость варьирования свойств мембраны путём регулирования параметров процесса получения [61]. Благодаря вышеуказанным преимуществам нановолоконные материалы находят широкое применение во многих различных областях, таких как очистка воды, разделение воды и нефти, аккумулялирование энергии и очистка воздуха, доставка лекарств и тканевая инженерия, компоненты для усиления в композитах и т.д. В общем случае технологии получения нановолокон включает в себя: мокрое прядение, вытягивание, темплатный метод, электроформование и их различные модификации.

Метод мокрого прядения основан на экструзии полимерного раствора в коагуляционную ванну (рисунок 3). Основной задачей является получение в ванне коагулирующих волокон. Чаще всего установка для мокрого прядения состоит из шприца с полимерным раствором, необходимой иглы и среды для коагуляции. Для успешного прядения игла должна быть погружена в среду для коагуляции. [38]. Для сбора получающихся нановолокон используются различные способы, которые включают вращающийся барабан, движение коагуляционной ванны или иглы, управляемое вручную или компьютером, и т.д. Качество и окончательная морфология полимерных нановолокон зависит от технологических и рецептурных параметров, таких как, температура, природа и доля растворителя, природа и структура выбранного полимера, диаметр иглы, расход раствора и т.д. Метод мокрого прядения не требует

высокого напряжения, что упрощает процедуру введения терапевтических агентов в волокна и расширяет диапазон используемых в мокром прядении полимеров из природных или синтетических источников. Однако метод мокрого прядения достаточно сложен и состоит из нескольких этапов, что ограничивает возможности масштабирования производства на большие объемы. Не говоря уже о необходимости регенерации растворителей после изготовления волокон, большой вопрос представляет влияние этого метода на окружающую среду.

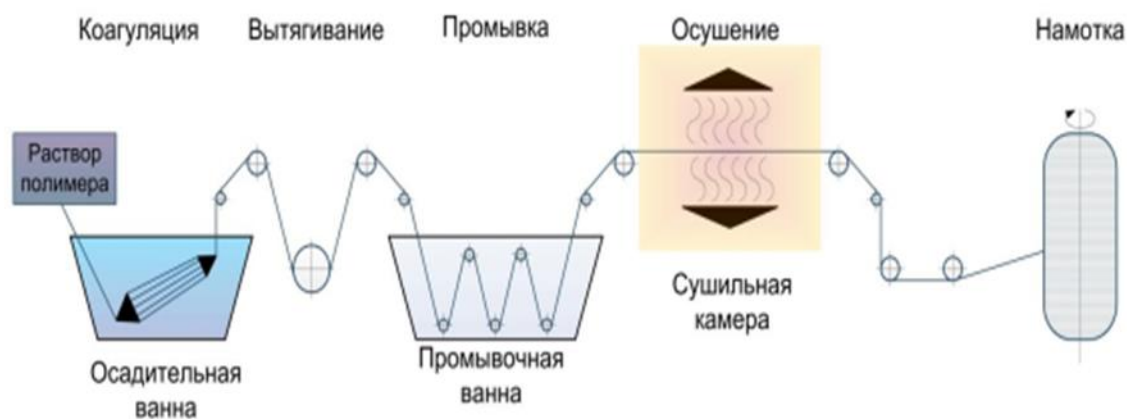


Рисунок 3. Система мокрого прядения [62]

Метод вытягивания обычно используется для получения непрерывных отдельных нановолокон и заключается в том, что острие или микропипетка слегка погружают в каплю, затем извлекают из раствора с постоянной скоростью (обычно 100 мкм/с) для получения жидких волокон. Полученные полимерные волокна осаждаются на коллекторе, см. рис. 4. К факторам, влияющим на процесс вытягивания, можно отнести: скорость волочения, вязкость полимерного раствора, свойства используемого полимера и т.д.

Метод вытягивания обладает рядом преимуществ, таких как: изготовление непрерывных одинарных волокон, простота и дешевизна. Однако, поскольку вытягивание приводит к получению одного волокна за раз,

производительность процесса очень низкая. Единственный тип материала, который может быть использован в этом процессе, — это вязкоупругий материал, поскольку только он может выдерживать повышенное напряжение, возникающее при вытягивании, сохраняя при этом свою целостность.

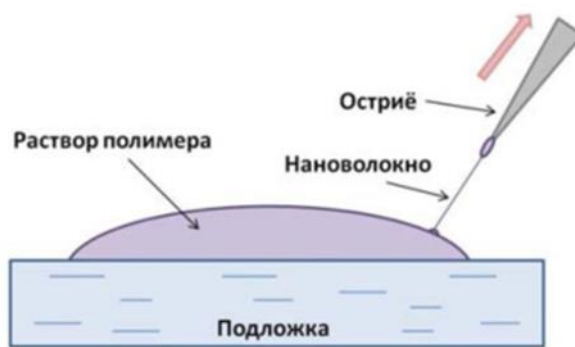


Рисунок 4. Получения нановолокон методом вытягивания [40]

Темплатный метод [64] позволяет получать компактные или полые нановолокна с различными свойствами. В качестве используемых материалов могут быть использованы полимерные, металлические, керамические и полупроводниковые материалы. Метод заключается в том, что используется специальная подложка с ориентированными нанопорами, направление которых совпадает с направлением продавливания раствора полимера (рисунок 5). Раствор полимера продавливается через темплатную подложку за счет гидростатического давления и затвердевает в коагуляционном растворе. Аналогично методу мокрого прядения, обработка растворителем в коагуляционной ванне является актуальной проблемой этого метода. Также в процессе изготовления отверстия в подложке могут засоряться, что приведёт к остановке процесса.

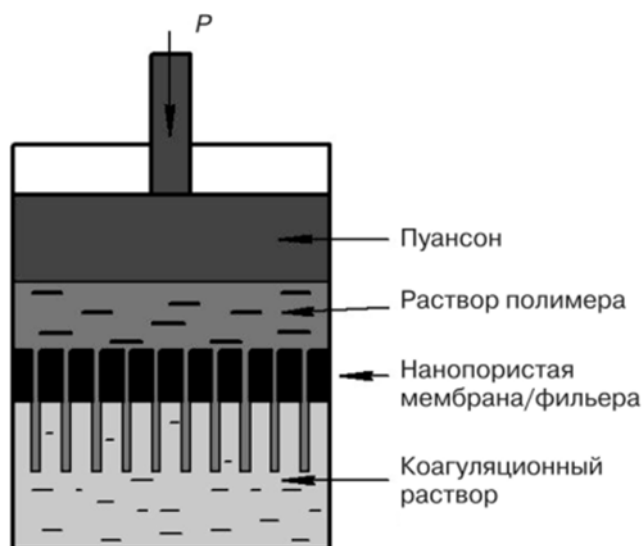


Рисунок 5. Схема темплатного метода [64]

Наиболее перспективным процессом и массовым получением нановолокон является метод электроформования. Система для электроформования состоит из трех компонентов: системы подачи полимерного раствора, источника высокого напряжения и коллектора. Основным принцип метода (см. Рисунок 6) заключается в воздействии на струю полимерного раствора или расплава электростатических сил, и под действием электростатических сил происходит вытягивание раствора полимера в тонкую струю. В зависимости от параметров раствора и технологических параметров процесс полученная струя может ветвиться (расщепляться) на более тонкие струи. В процессе вытягивания раствора полимера растворитель очень быстро выходит через поверхность струи и уже полимер в форме волокна осаждается на коллекторе.



Рисунок 6. Электроформование полимерного нановолокна

По сравнению с другими методами электроформование имеет ряд преимуществ, таких как аппаратная простота, высокая энергетическая эффективность, гибкость технологического процесса и разнообразие получаемой продукции.

1.3. Основные закономерности электроформования полимерных нановолокон

К факторам, которые определяют морфологию электроформованных нановолокон, относят:

1. параметры полимерных растворов;
2. технологические параметры электроспиннинга;
3. параметры окружающей среды.

К первостепенным параметрам, которые в основном определяют получаемые волокна чаще всего относят параметры полимерных растворов, затем идут технологические параметры, а параметры окружающей среды идут третьими. Для отдельных полимеров или смесей изучено влияние

технологических параметров на свойства и морфологию получаемых нетканых полимерных материалов.

Так, в работе Фонг и др. [65] изучали влияние приложенного напряжения на электроформуемость и дефектность волокон из полиамида 6. Показано, что при увеличении напряжения вероятность образования капель раствора (а соответственно и дефектность получаемого нетканного материала) увеличивается. Однако, при этом, наблюдается уменьшение среднего диаметра получаемого волокна. Фам и др. [66] исследовали влияние технологических параметров процесса электроформования (величины приложенного напряжения, скорости подачи раствора и расстояния между иглой и коллектором) на морфологию нановолокнистых материалов на основе поливинилхлорида в бинарной смеси растворителей ТГФ : ДМФА. Показана обратная зависимость между средним диаметром и приложенным напряжением: увеличение напряжения приводит к уменьшению среднего диаметра нановолокна. При этом средний диаметр получаемых нановолокон ПВХ мало зависел от расстояния между иглой и коллектором в диапазоне 7,5–15 см. В то же время увеличение скорости подачи раствора с 0,3 мл/ч до 1,0 мл/ч приводило к увеличению среднего диаметра полученных нановолокон. В тоже время Томпсон и др. в работе [67] показали, что увеличение расстояния между иглой и коллектором ведет к уменьшению среднего диаметра нановолокон. Также рост скорости подачи растворов, приводил к увеличению среднего диаметра, возрастала вероятность образования капель прядильного раствора и получения дефектных полимерных нановолокон.

К увеличению среднего диаметра волокна также может приводить высокая вязкость полимерного раствора [68–70]. При этом отмечается, что средний диаметр нановолокна увеличивается с повышением концентрации полимера в растворе в соответствии со степенной зависимостью [71]. Так же

на морфологию получаемых полимерных волокон влияет молекулярная масса полимера. В работе [48] показано, что повышение молекулярной массы полимера приводит к увеличению среднего диаметра получаемых нановолокон.

Параметры окружающей среды также значительно влияют на процесс электроформования полимерных систем. Температура проведения процесса влияет на скорость испарения растворителей, что влияет на вязкость прядильного раствора. Было показано, что с ростом температуры окружающей среды уменьшается средний диаметр получаемого волокна [73,74], а повышение влажности ведет к образованию мелких пор на поверхности волокон [75]. Процесс электроформования нановолокон любого полимера представляет собой совокупность всех вышеперечисленных факторов. Можно сказать, что каждый отдельный полимер имеет свой собственный неповторимый режим электроформования нановолокон на его основе.

1.4. Факторы, влияющие на процесс электроформования нановолокнистых материалов на основе ПГБ

Изучение влияния различных факторов на процесс получения нановолокон на основе ПГБ важно, поскольку оно определяет возможность применения этого полимера в различных областях производства.

Наравне с выбором технологических параметров формования нетканых материалов выбор растворителей также играет важную роль в процессе электроформования нановолокон на основе ПГБ, поскольку растворитель непосредственно влияет на морфологию, диаметр и ориентацию макромолекулярных цепей и степень кристалличности получаемых нановолокон [76]. Как упоминалось ранее (см. п. 1.1,) ПГБ хорошо растворяется дихлорметане, хлороформе, уксусной кислоте и др.; плохо

растворяется в толуоле, бензоле; и полностью нерастворим в воде, этаноловом спирте, гексане и др. [77].

Для приготовления прядильного раствора на основе ПГБ наиболее часто используют хлороформ [78,79]. Однако в некоторых исследованиях отмечается, что можно изменять характеристики полученных нановолокнистых материалов путём использования смесей растворителей хлороформа с ДМФА, дихлорметаном, этанолом для уменьшения скорости испарения растворителя, а также для уменьшения диаметра получаемых волокон за счет увеличения проводимости полимерного раствора.

В работе [80] Алексис и коллеги показали, что быстрое испарение хлороформа вызывает закупорку иглы из-за застывания раствора на ее кончике. Добавление второго растворителя с низким давлением паров, такого как, ДМФА, снижает скорость сушки, облегчает процесс прядения и уменьшает вероятность закупорки иглы.

В работе Ахмед и др. [81] показали, что применение смеси растворителей хлороформ/ДМФА позволяет получить нановолокна с меньшим средним диаметром, чем при использовании смеси растворителей хлороформ/дихлорметан для одного и того же полимера.

В работе [82] было продемонстрировано получение ПГБ/ПЭО нановолокна методом электроформования из смеси органических растворителей (хлороформ, дихлорметан и этанол). Было показано, что добавление этанола к ДХМ позволяет повысить электропроводность и температуру кипения, а также снизить давление паров и поверхностное натяжение прядильного раствора, что приводило к получению методом электроспиннинга гладких, бездефектных нановолокон с узким распределением по диаметру.

В таблице 3 представлены растворители, которые наиболее часто используют для получения нановолокнистых нетканых материалов на основе ПГБ методом электроформования. Из таблицы 3 следует, что для растворения ПГБ при электроформовании основным растворителем служит хлороформ, а ДМФ добавляют в соотношении не более 30%. Необходимо отметить, что раствор ПГБ в чистом ДМФА имеет тенденцию к гелеобразованию [83]. Это может приводить к засорению иглы (инжектора) и прерыванию процесса электроформования.

Таблица 3. Растворители для изготовления нановолокон ПГБ

Материал	Растворитель	Ссылка
ПГБ/соевый белок	Муравьиная кислота	[84]
ПГБ	90% хлороформа + 10% ДМФА или 75% хлороформа и 25% дихлорметана	[81]
ПГБ	хлороформ	[85]
ПГБ /ПКЛ	хлороформ/ДМФА (4/1)	[86]
ПГБ	хлороформ/ДМФА	[18]
ПГБ	хлороформ/ДМФА (9/1)	[87]
ПГБ	хлороформ/ДМФА (7/3)	[88]
ПГБ	хлороформ	[89]
ПГБ	хлороформ	[90]

На морфологию ПГБ нановолокон влияют:

1. свойства прядильного раствора (природа и соотношение растворителей, концентрация полимера, вязкость и электропроводность раствора [91]);
2. технологические параметры (размеры инъекционной иглы и тип коллектора; приложенное напряжение и его полярность, скорость подачи прядильного раствора, расстояние между иглой и коллектором) [92][93][94][95];
3. параметры окружающей среды (относительная влажность воздуха, состав воздуха и его температура [91][73]).

В таблице 4 представлены технологические параметры получения нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ. Из таблицы 4 видно, что для всех представленных исследований концентрация ПГБ колеблется в интервале от 5 до 14 масс.%. При концентрации полимера менее 5 масс.% происходит образование сильно дефектных нановолокон, что приводит к существенному снижению механических свойств получаемых полимерных нановолокнистых нетканых материалов.

Таблица 4. Параметры электроформования нановолокон на основе ПГБ.

Полимер	ММ полимеров, кДа	Соотношение полимеров	С, масс. %	Технологические параметры			Условия окружающей среды	Ссылка
				U, кВ	ν , мл/ч	l, см		
ПГБ/ПЭГ	531 (ПГБ)/100 (ПЭГ)	100/0; 90/10	10	20	10	-	40 °C и 45–55% RH	[85]
ПМК/ПГБ	110 (ПМК)/426 (ПГБ)	100:0; 75:25; 50:50, 25:75, 0:100	8	20	1	14	-	[32]
ПГБ	600	-	6	11	-	10	25 °C и 50% RH	[87]
ПГБ	-	-	6	15	0,7	9	22–25 °C	[18]
ПГБ	50 и 230	-	12–14	8-12	0,2	6	-	[96]
ПГБ	-	-	10	16	2	20	-	[97]
ПГБ/АЦ	430 (ПГБ)	100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 и 0:100	5	24-30	0,2	25	25 °C и 35% RH	[98]
ПГБ/Хитозан	300 (ПГБ)	9% + (5%, 10%, 15%, и 20%))	7-10	9, 13	0,5	7, 14	-	[99]
ПГБ	-	-	10	10	3	18	-	[100]
Поли(L-лактид-ко-капролактона) /ПГБ	-	100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, и 0 : 100	6	15	4	15	40 °C и 30% RH	[101]

Технологические параметры электроформования, обеспечивающие получение малодефектного волокна лежат в диапазонах: приложенное напряжение между иглой и коллектором – от 9 до 30 кВ; скорость подачи раствора – в интервале от 0,1 до 10 мл/ч; а сам процесс электроформования проводится при комнатных условиях [146].

1.5. Применение нановолокнистых материалов на основе ПГБ

Поли (3-гидроксibuтират) является первостепенным полимером для производства различных медицинских изделий, промышленности, сельского хозяйства [102].

ПГБ является возобновляемым природным ресурсом, обладает хорошей биосовместимостью [55] и гемосовместимостью [103], а также высоким сродством ко многим типам клеток, ПГБ широко используются в медицине. В последние годы ПГБ стал центром исследований в области медицины. В частности, нановолокна из ПГБ, получаемые методом электроформования, находят широкое применение в кардиологии, ангиологии, неврологии, ортопедии, дерматологии, для доставки лекарств и других областях.

ПГА, особенно ПГБ, ПГБГВ, и ПГБГГ, часто используются в тканевой инженерии. Они широко применяются в виде костных пластин, остеосинтетических материалов и хирургических швов. Они полезны для медленного высвобождения лекарств и гормонов. Однако использование ПГБ в таких приложениях ограничено из-за его низкой скорости биоразложения и высокой устойчивости к гидролизу в стерильных тканях [104]. Ким и др. [105] показали, что ПГБ, ПГБГВ и ПГБГГ биосовместимы со многими различными видами животных. Севастьянов и др. [106] показывают, что ПГБ и ПГБГВ не влияют на систему гемостаза на уровне клетки. Однако они имеют тенденцию запускать систему коагуляции и реакцию комплемента.

Существует большое множество исследовательских работ о применении нановолокон на основе ПГБ в области медицины. Так, в работе [35] Ашраф и др. получали нановолокна на основе ПГБ и ПВС методом электроформования для применения в тканевой инженерии. Результаты показали, что процесс гидролитической деградации ускоряется при увеличении доли ПВС. Было показано, что гидрофобная поверхность чистых нановолокон ПГБ способствовала максимальной адгезии и пролиферации как фибробластов, так и клеток. Полученный ПВС/ПГБ нановолокнистый материал представляет собой перспективный материал для создания двуслойных нановолоконных каркасов для тканевой инженерии кожи.

Кай Чжицзян и др. [98] получили нановолокна на основе ацетата целлюлозы (АЦ) и ПГБ методом электроформования также для тканевой инженерии. Результаты показали, что каркасы из смеси АЦ/ПГБ разлагались быстрее, чем чистый ПГБ, при этом обладали лучшей биосовместимостью, клеточной адгезией и пролиферацией.

Кроме применения в тканевой инженерии, ПГБ можно использовать в качестве систем доставки лекарственных препаратов. Као и др. [107] успешно получили нановолокна на основе ПЛА/ПГБ с лекарством дипиридамолом. Было установлено, что взаимодействие между ПЛА и ПГБ в основном происходило при соотношении полимеров 7:3. Анализ процесса высвобождения лекарства показал, что скорость высвобождения при соотношении ПЛА/ПГБ 7:3 в два раза больше, чем при соотношении ПЛА/ПГБ 9:1.

Ариэль Вилчес и др. [108] покрывали куркумин и кверцетин нановолокнами на основе ПГБ методом электроформования для увеличения антиоксидантной активности материалов.

В промышленности нановолокна на основе ПГБ методом электроформования используются для изготовления биосенсоров на бумажной основе, упаковок пищевых продуктов.

Самира Хоссейни и др. [100] покрыли полиметилметакрилат-со-метакриловую кислоту нановолокнами на основе ПГБ для применения в биосенсорных устройствах. Линь Синхуань и др. [109] получили антибактериальные гидрофобные мембраны путем прививки 1-аллилгидантоина и перфтороктилакрилата на нановолокнистом материале на основе полигидроксibuтирата/поли(бутиленадипат-со-терефталата) методом электроформования для использования при упаковке пищевых продуктов.

Фань Сяоянь и др. [89] получили антибактериальные гидрофобные мембраны путем прививки поли [5,5-диметил-3-(3'-триэтоксисилилпропил)гидантоина] на нановолокнистые материалы на основе полигидроксibuтирата методом электроформования. Полученные мембраны обладали биоцидными характеристиками, что делает возможным применение разработанного материала для упаковки пищевых продуктов и биомедицинских приложений. Марина и др. [110] разработали гибкие маты на основе полимолочной кислоты, смешанной с 25 мас.% ПГБ и 3 мас.% олигомерной молочной кислотой. Полученные материалы подверглись разложению в условиях компоста в течении 37 дней, что свидетельствует о применимости этого материала в сельском хозяйстве.

1.6. Применение нановолокнистых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов

Благодаря характерным свойствам нановолоконных мембран, таким как малый диаметр волокон, высокопористая структура и большая удельная поверхность, нановолоконные мембраны обладают большим потенциалом для создания высокоэффективных фильтрующих материалов. Процессы

фильтрации можно разделить на два вида: фильтрацию в стационарном режиме и фильтрацию в нестационарном режиме [111]. В стационарном режиме фильтрации, как следует из названия, характеристики мембраны не изменяются в процессе очистки воздуха, поэтому эффективность очистки и падение давления остаются постоянными со временем. Это зависит только от внутренних свойств мембраны, свойств частиц и скорости воздушного потока. В нестационарном режиме фильтрации эффективность очистки и сопротивление потоку меняются со временем из-за накопления частиц на фильтре. Эффективность фильтрации связывается с диаметром волокон, удельной поверхностью и толщиной волокон, что влияет на эффективность очистки и падение давления в волокнистой мембране. Чжан и др. показали, что различия в эффективности фильтрации в основном могут быть обусловлены различным распределением размеров волокон. Эффективность захвата частиц с разными размерами также будет влиять на эффективность фильтрации [112].

В таблице 5 представлена данные об эффективности фильтрации воздуха нановолокнистыми материалами на основе различных полимеров.

Таблица 5. Эффективность фильтрации воздуха нановолокнистыми материалами.

№	Материал	Тип частиц	Эф-ность фильтрации	Скорость фильтрации	Ссылка
1	Нейлон 66	аэрозольные частицы NaCl от 50 до 400 нм	> 90%	1.0–4.0 м/мин	[112]
2	ПЭО	Частицы пыли в диапазоне 0,6–180 мкм	63–99%	4.5 мм/с.	[113]
3	ПАН	аэрозольные частицы NaCl от 9 до 300 нм	>97%	-	[114]
4	ПВДФ	Частицы 2.5–7 μм	98%–96%	278,4 мм/с	[115]

Из таблицы 5 видно, что большинство фильтрующих материалов изготавливаются из синтетических полимерных волокон нефтяного происхождения [116], что вызывает серьезные вопросы о переработке мембран

после выхода из эксплуатации. Поэтому, в последние годы было разработано множество фильтрующих мембран на основе природных биоразлагаемых полимеров.

Даниэла и др. [117] получили мембраны из АЦ для удаления наночастиц из воздуха. Полученная волокнистая мембрана показала эффективность фильтрации до 99,99% для частиц размером от 7 до 300 нм.

Джонни и др. изготовили биоразлагаемый медицинский текстильный материал ПЛА-ПГБГВ методом электроформования для медицинской одежды и средств индивидуальной защиты. Двухслойная нановолокнистая мембрана позволила достичь эффективности фильтрации свыше 99,5% и свыше 96,2% для частиц размером 1–5 мкм и 0,3 мкм соответственно. Полученная мембрана способна разлагаться до 99% через 4 недели в условиях компостирования и до 90% в морской воде.

Депак и др. [118] разработали высокоэффективные фильтрующие мембраны из волокнистых мембран на основе поли(3-гидроксibuтирата) для защиты от мелких частиц с эффективностью мембранной фильтрации до 95% и перепадом давления менее 5 мм H₂O/см₂.

Чтобы придать фильтрационной мембране антибактериальные свойства, часто добавляют в мембрану волокна, содержащие антибактериальные вещества, такие как наночастицы серебра, флоретин и гидрохлорид хитозана.

Руймин и др. [119] показали, что волокнистая мембрана на основе зеина/флоретин/хитозана имеет эффективность фильтрации 99,65% для частиц NaCl размером 0,3 мкм при падении давления 57,7 Па. Наличие флоретин/хитозана в мембране синергетически усилило ее антибактериальные свойства, что привело к выдающемуся подавлению на 99,9% роста как *Escherichia coli*, так и *Staphylococcus aureus*.

Чжэньцин и др. [120] добавили серебро в волокнистые мембраны из полилактида. Данные мембраны показали стабильно хорошую эффективность фильтрации более 97% при различной влажности (30–90%). Наличие серебра дали мембранам хорошие антибактериальные свойства.

Хотя ПГБ обладает большим потенциалом в области фильтрации, и на его основе уже создано множество воздушных, антибактериальных и ионных фильтров, в сфере фильтрации воды мембраны из нановолокон ПГБ до сих пор не были разработаны из-за ограничений, связанных с гидрофобностью и хрупкостью материала. Поэтому во многих исследованиях ПГБ часто добавляют в качестве наполнителя для улучшения разлагаемости в окружающей среде мембран на основе синтетических полимеров.

Биоразлагаемость, а также высокая биосовместимость, делают нановолоконные материалы из ПГБ широко применяемыми в воздушных и бактериальных фильтрах. Однако из-за высокой гидрофобности применение нановолокнистых материалов из ПГБ для фильтрации воды сильно ограничено. Поэтому улучшение гидрофильности и увеличение проницаемости волокнистых мембран из ПГБ весьма актуальны, особенно с учетом современной тенденции замены трудноразлагаемых материалов экологически чистыми материалами. Некоторые исследования показали, что для устранения гидрофобности материалов на основе ПГБ, можем сместиться с хитозаном, ПЭГ или ПВП.

Кеосупсак и др. в работе [121] представили мембраны из ПЛА/ПГБГВ, которые были исследованы на водопроницаемость и эффективность удаления бычьего сывороточного альбумина. Показано, что при проницаемости мембраны $65,2 \text{ л м}^{-2} \text{ ч}^{-1} \text{ бар}^{-1}$, эффективность удаления бычьего сывороточного альбумина составила 78,7%.

Гуо и др. разработали композитную мембрану из ПГБ, альгината кальция и карбоксильного многослойного углерода, полученную методом электроформования [97]. Исследования мембраны показало, что при проницаемости мембраны 32.95 л/(м²*час) и давлении 0.1 МПа и эффективность удаления красителя бриллиантовый синий составила до 98,2%. Более того, мембрана продемонстрировала хорошее противообрастающее свойство.

Яншэн и др. [99] показали, что с ростом концентрации хитозана в мембране на основе ПГБ/хитозан угол смачивания снижает с 89° до 65°. Анкуш и др [122] показали, что добавление ПЭГ и каолина уменьшает угол смачивания с 70,3° до 53,8°. Однако проницаемость мембраны, а также ее потенциальное применение в системах фильтрации воды не упоминаются.

1.7. Выводы к литературному обзору

На основе проведенного анализа можно заключить, что полимеры семейства ПГА обладают большим потенциалом благодаря высокой биосовместимости и хорошей биоразлагаемости. Однако при этом они обладают в основном высокой степенью кристалличности, что негативно сказывается на их эластичных свойствах. Для разработки материалов на основе ПГБ лучше брать ПГБГГ из-за его хороших механических свойств и самой низкой кристалличности среди сополимеров того же семейства.

Среди методов создания нановолокон метод электроформования превосходит другие методы из-за аппаратной простоты, высокой энергетической эффективности, гибкости технологического процесса и разнообразия получаемой продукции. В общем случае процесс электроформования определяется: технологическими параметрами процесса, свойствами прядильного раствора, а также условиями окружающей среды.

Поэтому для получения нановолокон с минимальным количеством дефектов требуется установление зависимостей указанных групп факторов на процесс электроформирования конкретного полимера и параметры получаемого материала. Анализ литературных источников показывает, что оптимальным растворителем для ПГБ является хлороформ. Дополнительно к хлороформу можно добавлять ДМФА в небольших количествах из-за способности их смеси образования гели с ПГБ. Концентрация ПГБ в растворах для получения нановолокон методом электроформования лежит в диапазоне от 5 до 14% в зависимости от молекулярной массы полимера и используемых добавок. Результаты обзора позволяют определить основные требования на технологические и рецептурные параметры при проведении лабораторных экспериментов.

Нановолокнистые материалы на основе ПГБ имеют широкое применение в различных областях, таких как, медицина, промышленность, сельское хозяйство и т. п. В качестве фильтрующих элементов нановолокнистый материал на основе ПГБ широко используется для фильтрации воздуха, обеспечивая удаление частиц, микроорганизмы и бактерии. Из-за высокой гидрофобности применение нановолокнистых мембран из ПГБ для фильтрации воды весьма ограничена. Описан ряд методов улучшения гидрофильности, которые показывают большой потенциал для улучшения свойств волокнистых мембран на основе ПГБ и их возможного применения для фильтрации воды.

Глава 2.Объекты и методы исследования

2.1.Объект исследования

В настоящей работе объектами исследования являлись прядильные растворы на основе ПГБ в хлороформе и полимерные нетканые волокнистые материалы на его основе, получаемые методом электроформования при варьировании рецептурных и технологических параметров.

В работе были использованы сополимеры 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. Основные характеристики сополимера (в дальнейшем для удобства используем сокращение ПГБ) марки Aonilex X151A представлены в таблице 6.

Таблица 6. характеристики ПГБ марки Aonilex X151A

Характеристики	Значение
Серия сополимера KANEKA «Aonilex»	X151A
Молекулярная масса, Da	500 000 – 600 000
Плотность, г/м ³	1,19
Температура плавления, °C	136
Температура стеклования, °C	0

В качестве добавки использовался ПЭГ с молекулярной массой от 4 до 8 кДа («Завод Синтанолов») и с молекулярной массой 35 кДа производства Sigma Aldrich (Германия). Основные характеристики ПЭГ представлены в таблице 7.

Таблица 7. Некоторые характеристики используемых ПЭГ

Наименование показателя	Норма для марок ПЭГ				
	4000	6000	8000	35000	
Внешний вид	Воскообразные чешуйки белого цвета			Плотность г/см ³	1,2
Цветность 25% водного раствора, ед. Хазена, не более	35	30		Температура вспышки °С	138,6
Температура кристаллизации, °С, в пределах	50-55	53-57	-	Температура воспламенения °С	320
Концентрация водородных ионов (рН) водного раствора с массовой долей основного вещества 5%, в пределах	5,0-7,0			Температура плавления °С	57,5
Массовая доля золы, %, не более	0,1			Значение рН	5-7
Среднее значение молекулярной массы, в пределах	3500–4500	5400-6600	7200-8800	Давление пара ГПа (20 °С)	<0,1
Массовая доля воды %, не более	1			Насыпная плотность, кг/м ³	400-500
Кинематическая вязкость при (99,0 ± 0,3) С, мм ² /с, в пределах	100-160	260-340	-	Растворимость, г/л	500
Гидроксильное число мг/КОН/г, в пределах	25-32	17-21	13-16	-	-

В качестве растворителя использовались хлороформ и диметилформамид, производимый компанией "ЭКОС-1", Россия, имеющие чистоту до 99,8%. Характеристики хлороформа и диметилформамида приведены в таблице 8. Все реагенты, применяемые в работе, были использованы без дополнительной очистки.

Таблица 8. Некоторые характеристики используемого хлороформа и диметилформамида

Характеристика	Хлороформ	Диметилформамид
Массовая доля основного вещества, не менее	99,0-99,4 %	99,9 %
Массовая доля нелетучего остатка, не более	0,001 %	0,002 %
Массовая доля воды, не более	0,05 %	0,05 %
Плотность при 20°C, в пределах, г/см ³	1,471-1,483	0,947-0,949
Температура кипения при 760 мм рт. ст., в пределах, °C	59,5 – 62,0	152,5-154,0

Для оценки эффективности полученных волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов были использованы следующие вещества:

- а) в качестве твердой веществ – гидроксид алюминия, произведенный компанией "Клейтрийд", Россия (см. Таблицу 9);
- б) в качестве органического загрязнителя:
 - i. триптофан, производимый компанией "Aminofood", Россия;
 - ii. метионин, производимый компанией "Бадразвес", Россия;
 - iii. альбумин бычий, "Sigma-Aldrich";
 - iv. яичный альбумин "Molecularmeal", Россия.

Характеристик пептидов и альбумина приведены в таблице 10.

Таблица 9. Характеристики гидроксид алюминия

Характеристики	Значение
Химическая формула	Al(OH) ₃
Молярная масса	78,00 г/моль
Плотность	2,42 г/см ³
Температура плавления	300°C
Температура разложения	150-300°C
Средний размер частиц	3 мкм

Таблица 10. Характеристики используемых в работе метионина, триптофана, альбумина

Характеристики	Значение L-метионина	Значение L-триптофана	Характеристики альбумина	яичный альбумин	Бычий альбумин
Тяжелые металлы	Не более 20 ppm	Не более 15 ppm	Массовая доля сухого вещества, %	не менее 93,6	не менее 96
Мышьяк	Не более 5 ppm	Не более 2 ppm	Массовая доля жира, %,	-	-
Свинец	Не более 5 ppm	-	Пена	11,5	-
Кадмий	Не более 1 ppm	-	Г.С	218	-
Ртуть	Не более 1 ppm	-	Растворимость, %	94,8	-
Потери в массе при высушивании	Не более 5%	Не более 0.5%	Концентрация водородных ионов, pH	6,57	5.0 - 5.6
Содержание L-метионин	Не менее 97,5%	98%-101,5%	Азот, %	-	14.5–16.5 %
pH	-	5-7	-	-	-

2.2. Методика получения ПГБ/ПЭГ волокнистого нетканого материала

Получение волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ осуществлялось в следующие этапы: приготовление прядильных полимерных растворов; генерация струй в зависимости от технических параметров устройства (скорость подачи раствора, напряжение, скорость вращения барабана); получение волокнистых материалов. Схема формирования волокнистых ПГБ и ПГБ/ПЭГ материалов представлена на рисунке 7, а стадии технологического процесса получения волокон представлены на рис 8.

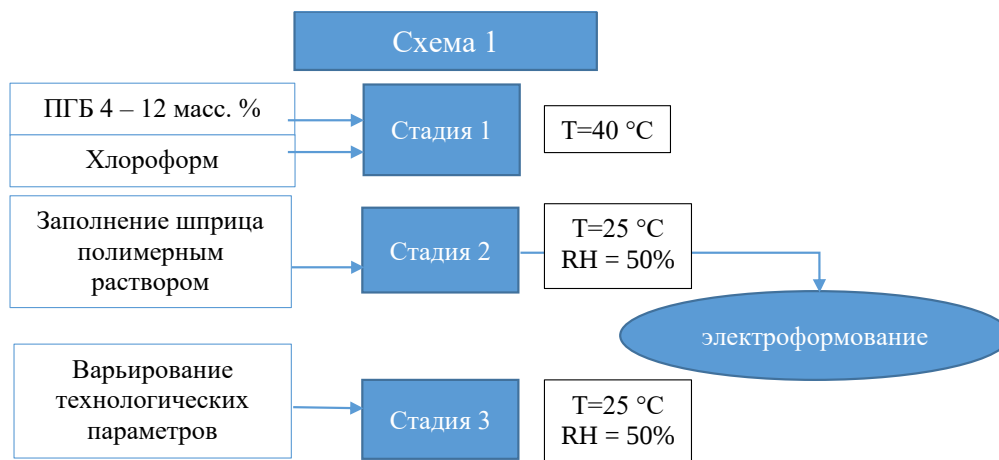
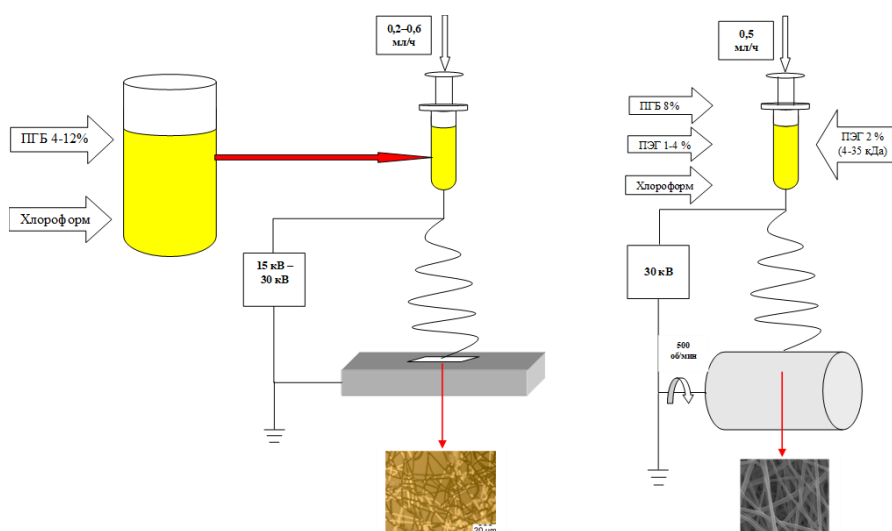


Рисунок 8. Схема получения ПГБ волокон

Сначала гранулы ПГБ были растворены в хлороформе до получения гомогенного раствора. Получение волокнистых материалов проводилось на установке NANON-01A (MECC CO., LTD., Япония). Концентрация раствора ПГБ варьировалась от 4 до 12 масс. % с шагом 2 масс. %. В рамках Схемы 1 использовались следующие технологические параметры процесса: приложенное напряжение между иглой и коллектором – от 15 до 30 кВ, расстояние между иглой и коллектором [123][124] – 15 см максимальное значение, возможное для Nanon - 01A.; скорость подачи раствора варьировали в диапазоне 0,2 – 0,8 мл/ч.

В ходе работы для изучения морфологии и получения волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ были использованы два типа коллектора: плоский и барабанный.

На основании результатов исследования морфологии и распределений диаметров полученных волокон на основе ПГБ/ПЭГ, были определены оптимальные технологические параметры (расстояние между иглой и коллектором – 15 см, скорость подачи раствора – 0,5 мл/ч, приложенное напряжение между иглой и коллектором – 30 кВ) и оптимальная концентрация ПГБ которая составила 8 масс.% при варьировании концентрации ПЭГ от 1 до 4 масс.%. Для получения ПГБ/ПЭГ прядильных растворов были растворены ПГБ и ПЭГ одновременно в хлороформе при температуре 40 °С в течение 1 час. Также были использованы два типа коллектора: плоский и барабанный. Схема технологического процесса получения волокон на основе ПГБ/ПЭГ представлены на рис 9.

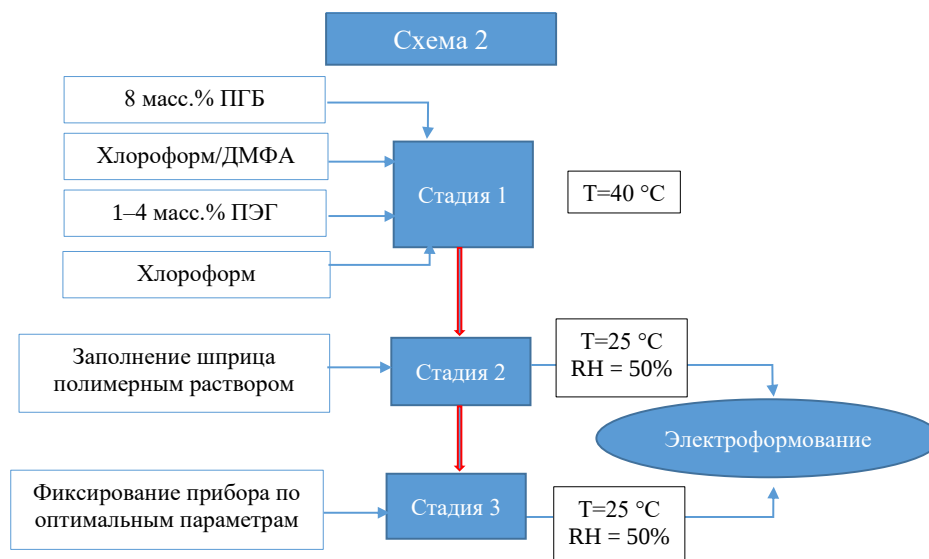


Рисунок 9. Схема получения ПГБ/ПЭГ волокон

2.3.Методы исследования

2.3.1.Измерение динамической вязкости растворов

Динамическая вязкость раствора измерялась на модульном компактном реометре MCR 502 (Anton Paar, Австрия). Температура измерительной системы «цилиндр в цилиндре» фиксировалась во время измерений на уровне 25 °С для всех образцов, скорость вращения цилиндра варьировалась в диапазоне от 0,1 до 100 с⁻¹.

2.3.2.Измерение электропроводности полимерных растворов

Электропроводность прядильных растворов ПГБ и ПГБ/ПЭГ в хлороформе и хлороформе/диметилформамиде при различных долях полимеров измерялась на приборе S213 SevenCompact (Mettler Toledo, Швейцария).

2.3.3.Исследование механических свойств волокнистых материалов

Механические свойства полученных полимерных образцов на растяжение измерялись на испытательной машине Instron 5943 (Instron, Германия). Расстояние между 2 зажимами составляло 8 см. Скорость перемещения верхней траверсы – 50 мм/мин. В соответствии со стандартом ISO 527 для измерений были подготовлены прямоугольные образцы размером 10 x 1 см. Каждый эксперимент проводился на 5–8 образцах.

2.3.1.Изучение морфологии волокон на основе ПГБ

Морфология полученных волокон изучалась с помощью измерительного оптического микроскопа STM6 (Olympus, Япония) и СЭМ Supra 40 SEM-FEG (Zeiss, Германия). Полученные фотографии при необходимости обрабатывались с помощью программы Photoshop и ImageJ (National Institutes

of Health, США). Для оценки распределения полученных волокон и определения среднего диаметра волокна проводилось 200 измерений различных диаметров на нескольких фотографиях. Распределение волокон по диаметрам строилось в программе Origin 18.

2.3.2.Определение пористости волокнистых матов

Пористость волокнистых матов на основе ПГБ/ПЭГ была проанализирована для образцов размерами 2×2 см [49]. Для этого были измерены вес и толщина образца. Для конечного значения полученные данные подставлялись в уравнение (1):

$$\text{porosity} = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_0} \quad (1)$$

где: ρ_0 представляет собой среднюю плотность двух полимеров (ПГБ – 1,19 г/см³ и ПЭГ – 1,21 г/см³); ρ_1 – плотность ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (г/см³), вычисляемая по формуле

$$\rho_1 = \frac{m_1}{h_1 \times l_1 \times w_1},$$

где m_1 – масса ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (г), h_1 – толщина ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (мм), l_1 – длина ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (мм), w_1 – ширина ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (мм).

2.3.3.Рентгеноструктурный анализ полученных полимерных образцов

Рентгеноструктурный анализ волокнистых матов проводился дифрактометре ДРОН-8 с рентгеновской трубкой БСВ-29 и NaI сцинтилляционным детектором. Диапазон углов сканирования составлял от 5 до 50 °С со скоростью сканирования 1°/мин. Полученные результаты были проанализированы в программе Origin 18. Степень кристалличности была рассчитана на основании XRD по уравнению (2) [125]:

$$\chi_{XRD} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (2)$$

где A_c и A_a – площадь кристаллического и аморфного пиков, соответственно.

2.3.4. Анализ полимерных волокнистых материалов методом инфракрасной спектроскопии

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с использованием приставки однократного полного внутреннего отражения MIRacle, оснащенной кристаллом ZnSe с алмазным покрытием. Измерения проводили в диапазоне 4000–600 см^{-1} со спектральным разрешением 2 см^{-1} , спектры были усреднены по 32 сканам.

2.3.5. Исследование термических свойств материалов

Измерения ДСК-кривых проводили на DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в несколько этапов: сначала измерение проводилось от 25 до 175 °C при скорости нагрева 10 °C/мин, затем производилось охлаждение до -30 °C при скорости охлаждения 3 °C/мин и затем образцы повторно нагревались до 200 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин [49]. Температура стеклования (T_g) определялась по значению средней точки ступенчатого увеличения удельной теплоемкости соответствующего пика. Степень кристалличности (X_{DSC}) образцов определялась по уравнению (3) [126]:

$$\chi_{DSC} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\omega \Delta H_m^0} \times 100\% \quad (3)$$

где ΔH_m и ΔH_c – энтальпии плавления и холодной кристаллизации соответственно, ω и ΔH_m^0 – массовая доля ПГБ (или ПЭГ) и энтальпия плавления 100% кристаллического ПГБ (или ПЭГ). ΔH_m^0 энтальпия плавления для 100% кристаллического ПЭГ (202,4 Дж/г) [103, 104] и ПГБ (146 Дж/г) [105, 106].

Измерения термических свойств полученных полимерных образцов проводили с использованием прибора TG 209 F1 Libra (Netzsch, Германия) в диапазоне температур от 25 до 900°C с повышением температуры на 10 °C/мин в атмосфере азота со скоростью потока 40 мл/мин.

2.3.6. Оценка эффективности фильтрации волокнистых матов

а) Для оценки возможности очистки воды с использованием волокнистых нетканых матов на основе ПГБ был использован гидроксид алюминия, выступающих в качестве твердых веществ загрязнения. Распределение частиц по размерам определяли на лазерном анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 (Fritsch, Германия) при анализе суспензии 1 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 100 мл дистиллированной воды. Суспензию для процесса фильтрации, готовили путем добавления 0,3 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ к 300 мл дистиллированной воды (эквивалент максимально допустимого содержания твердых веществ в воде). Затем спектрофотометрическим методом определяли оптическое поглощение раствора до и после фильтрации. Согласно закону Ламберта-Бэра, изменение концентрации прямо пропорционально изменению оптического поглощения [131].

$$E = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100$$

где: E – эффективность процесса фильтрации, C1, C2 – концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ до и после фильтрации; A1, A2 – оптическая плотность растворов до и после фильтрации.

Процесс фильтрации иллюстрирует рисунок 10. В эксперименте использовался вакуумный насос Vacuubrand серии 3000 с, установленным давлением равным 95 мПа, при атмосферном давлении равным 100 кПа. Оптическое поглощение измеряли на приборе Shimadzu UV-1800.



Рисунок 10. Схема проведения фильтрационного процесса

б) Для оценки эффективности фильтрации пептидов и бычьего альбумина с использованием волокнистых матов на основе ПГБ с использованием спектрофотометра была определена оптическая плотность до и после фильтрации. Оптическая плотность измеряли с помощью спектрофотометра UV-1800 с измерительным диапазоном от 190 нм до 1100 нм. В ходе работы была построена калибровочная кривая для количественной оценки концентрации раствора до и после фильтрации.

в) Для оценки эффективности фильтрации пептидов и альбуминов с использованием волокнистых матов методом турбидиметрии была определена мутность до и после фильтрации. Мутность измеряли с помощью мутномера НАСН 2100р с измерительным диапазоном от 0 до 1000. Была построена калибровочная кривая для количественной оценки концентрации раствора до и после фильтрации.

Глава 3. Обсуждение результатов

Хорошо известно, что для получения волокнистых полимерных материалов, применяемых в качестве фильтрующих элементов, с хорошими механическими свойствами и небольшим количеством дефектов, необходимо обеспечить непрерывность процесса электроформования [132].

При этом стоит заметить, что бездефектные или малодефектные волокнистые полимерные материалы с малым диаметром волокон, обеспечивают получение материалов с регулируемыми свойствами. К основным факторам, которые влияют на средний диаметр волокна относят: молекулярная масса полимера, концентрация полимера в прядильном растворе, растворитель, электропроводность растворов, вязкость растворов, поверхностное натяжение раствора, а также технологические параметры процесса электроформования и др. Поэтому, для определения оптимальных условий получения волокна с требуемыми эксплуатационными характеристиками, необходимо оценить влияние всех вышеперечисленных факторов на морфологию и параметры получаемых волокон.

3.1. Расчет параметров растворимости ПГБ, ПЭГ в бинарной системе органических растворителей хлороформ - N,N-диметилформамид

Растворимость полимеров в жидкостях определяется внутренними энергетическими взаимодействиями между всеми компонентами прядильного раствора. Для определения растворимости полимеров существуют различные методы, например Аскадского, Ван-Кревелена и Гильдебранда-Скэтчарда. Для оценки растворимости полимеров в различных растворителях [133][134]. необходимо определение параметров растворимости по Гильдебранду. Подход Гильдебранда особенно полезен для неполярных или умеренно полярных апротонных растворителей, демонстрируя хорошее соответствие с

экспериментальными значениями. Параметры растворимости рассчитываются как квадратный корень из плотностей энергии когезии и плотности электрофильности, полученной с помощью DFT-расчетов [135] (формула 4):

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E^*}{N_A \cdot \Delta V^*}} \quad (4)$$

где ΔE^* – энергия когезии, Дж/моль; ΔV^* – Ван-дер-Ваальсовый объем, см³; N_A – число Авогадро, 1/моль.

Параметры растворимости Гильдебранда (δ), рассчитывается как для полимера, так и для растворителя. При соблюдении условия $\delta n \approx \delta p$ (4) (δn и δp параметры растворимости полимера и растворителя соответственно) и выполняется выражение (5), то можно ожидать с вероятностью 85 % растворения полимера в растворителе.

$$\mu = \frac{\delta_n^2}{\delta_p^2} < \beta = 1.347\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + \alpha}) \quad (5)$$

где

$$\Phi = \frac{4(V_p V_n)^{1/3}}{(V_p^{1/3} + V_n^{1/3})^2}$$

$$\alpha = \frac{\gamma_{pn}}{\gamma_p}$$

$$\gamma_{pn} = \gamma_p + \gamma_n - 2\Phi(\gamma_p \gamma_n)^{1/2}$$

где; V_p , V_n – мольные объемы растворителя и полимера, см³/моль соответственно; γ_n , γ_p – поверхностное натяжение полимера и растворителя, мН/м соответственно; γ_{pn} – межфазное поверхностное натяжение, мН/м;.

С помощью такой оценки удастся значительно сузить круг подлежащих проверке растворителей, в которых полимер может растворяться.

В работе, в качестве основного растворителя для ПГБ, был выбран хлороформ, который, несмотря на хорошую способность к растворению ПГБ, обладает пониженной температурой кипения – 61 °С и в процессе электроформования волокон быстро испаряется с поверхности как волокон, так и капли расположенной на кончике иглы. Это может приводить к засорению иглы, и как следствие, к прерыванию процесса электроспиннинга волокон. Поэтому в качестве соразтворителя было решено использовать ДМФА, обладающего температурой кипения равной 153 °С. Таким образом применение бинарной системы хлороформ – ДМФА позволяет избежать прерывания процесса электроформования волокон на основе ПГБ.

Результаты расчета параметров растворимости ПГБ и ПЭГ в хлороформе и бинарной системе хлороформ - ДМФА представлены в таблице 11 и 12.

Таблица 11. Расчет параметров растворимости ПГБ в смеси хлороформ-ДМФА по Гильдебранду

Параметр	Результат
Параметр растворимости $\delta_{\text{ПГБ}}$	19,6
Параметр растворимости $\delta_{\text{ДМФА}}$	20,9
Параметр растворимости $\delta_{\text{Хлороформ}}$	19,5
Параметр растворимости $\delta_{\text{Хлороформ-ДМФА (9/1)}}$	19,64
Параметр растворимости $\delta_{\text{Хлороформ-ДМФА (8/2)}}$	19,78
Параметр растворимости $\delta_{\text{Хлороформ-ДМФА (7/3)}}$	19,92
Значение μ для ПГБ в хлороформе	1,004
Значение β для ПГБ в хлороформе	1,15
Значение μ для ПГБ в ДМФА	0,872
Значение β для ПГБ в ДМФА	1,371
Значение μ для ПГБ в системе хлороформ - ДМФА (9/1)	0,991
Значение β для ПГБ в системе хлороформ - ДМФА (9/1)	1,176
Значение μ для ПГБ в системе хлороформ - ДМФА (8/2)	0,978
Значение β для ПГБ в системе хлороформ - ДМФА (8/2)	1,202
Значение μ для ПГБ в системе хлороформ - ДМФА (7/3)	0,964
Значение β для ПГБ в системе хлороформ - ДМФА (7/3)	1,227

На основании представленных расчётов можно сделать вывод, что ПГБ можно растворять как в хлороформе и ДМФА, так и в бинарных смесях

органических растворителей хлороформ-ДМФА (9:1, 8:2, 7:3 по объему), так как:

$$\mu_{\text{Хлороформ}} = 1,004 < \beta_{\text{Хлороформ}} = 1,15;$$

$$\mu_{DMF} = 0,872 < \beta_{DMF} = 1,371;$$

$$\mu_{\text{Хлороформ - ДМФА (9/1)}} = 0,991 < \beta_{\text{Хлороформ - ДМФА (9/1)}} = 1,176$$

$$\mu_{\text{Хлороформ - ДМФА (8/2)}} = 0,978 < \beta_{\text{Хлороформ - ДМФА (8/2)}} = 1,202$$

$$\mu_{\text{Хлороформ - ДМФА (7/3)}} = 0,964 < \beta_{\text{Хлороформ - ДМФА (7/3)}} = 1,227$$

Смешение хлороформа с ДМФА приводит к сильному экзотермичному эффекту, фактически не зависящему от повышения температуры [136]. Увеличение доли ДМФА в хлороформе приводит к разрыву межмолекулярных взаимодействий между одноименными молекулами растворителя с компенсацией межмолекулярных взаимодействий между разноименными молекулами растворителей. При соотношении растворителей хлороформ – ДМФА 1:1 наблюдается наибольший экзотермический эффект, что может свидетельствовать об образовании комплекса. При этом растворимость ПГБ в ДМФА наблюдается только при повышенных температурах (более 100 °С) [137], см. рис. 11. Понижение температуры окружающей среды приводит к разделению фаз, в результате чего образуется органогель ПГБ.

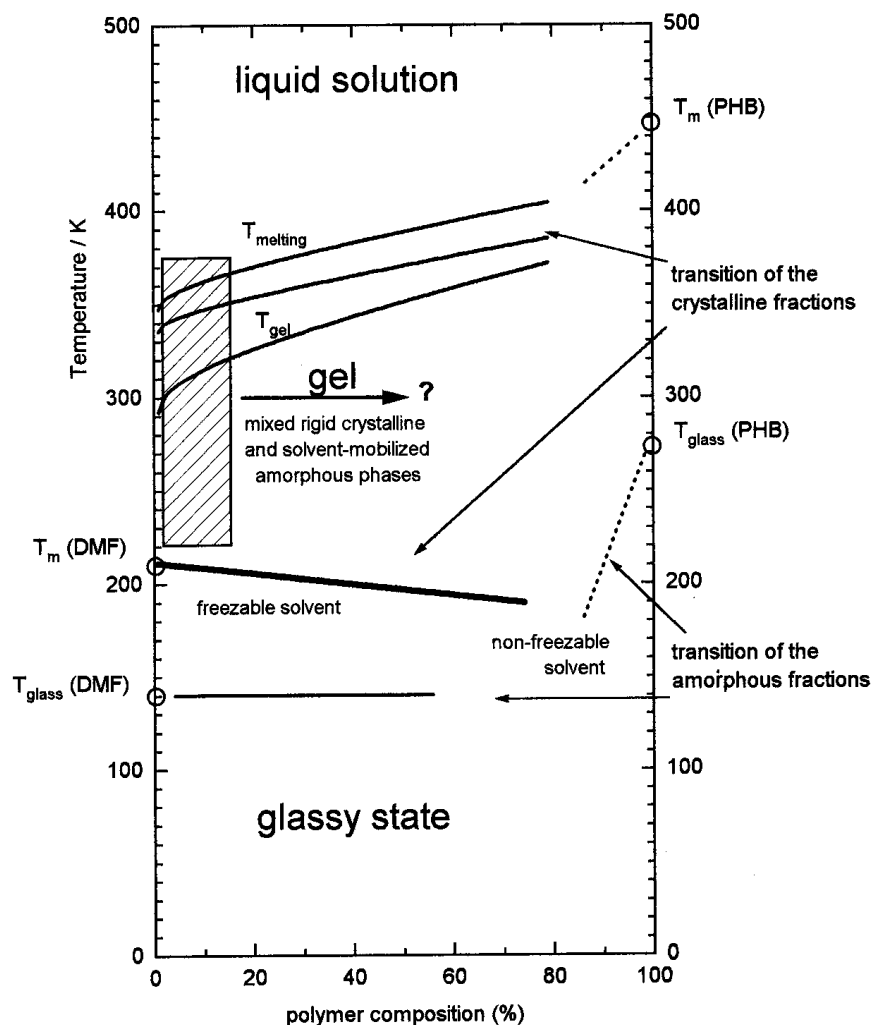


Рисунок 11. Фазовая диаграмма смеси ПГБ – ДМФА [138]

Получение органогелей возможно следующими методами:

- метод термически индуцированного фазового разделения, который заключается в изменении температуры однородного полимерного раствора, что приводит к разделению фаз жидкость-жидкость, где образуются две фазы, одна – обогащенная полимером, другая – нет. Если полимер является полукристаллическим, что применимо для ПГБ, в фазе, обогащенной полимером, происходит кристаллизация, и весь раствор превращается в гель, поскольку микрокристаллиты могут служить узлами для трехмерной сетки [109, 111];

б) и методом нерастворимо-индуцированного разделения фаз, заключающегося в разделении фаз жидкость-жидкость и последующим гелеобразованием из однородных полимерных растворов, связанного с добавлением нерастворителя [140].

В работах [55,113,110] описано получение гелей на основе ПГБ и его сополимеров в диметилформамиде или 1,4-диоксане путем применения термического стимулирования, включающего цикл нагревания (до 100 °С) и охлаждения (до/ниже комнатной температуры).

Использование бинарной системы растворителей хлороформ - 1,4-диоксан для ПГБ также приводит к гелеобразованию: добавление 1,4-диоксана в качестве нерастворителя к полимерному раствору ПГБ в хлороформе также вызывало термодинамическое расслоение системы и последующее гелеобразование при 4 °С, что приводило к стабильному образованию волокнистых гелей [114,115]. Этот метод можно считать гибридным между методом нерастворимо-индуцированного разделения фаз и методом термически индуцированного фазового разделения.

Использование вместо 1,4-диоксана тетрагидрофурана позволяет получать органогели ПГБ в системе органических растворителей: хлороформ – ТГФ уже при комнатной температуре [137].

В работе нами были выбраны соотношения органических веществ в бинарной системе, равные 9/1, 8/2, 7/3 поскольку увеличение доли ДМФА более 30% по отношению к хлороформу приводит к образованию обратимого органогеля ПГБ при комнатной температуре, что способствует засорению иглы и прекращению процесса электроформования волокон. На рис. 12 представлена фотография, полученного органогеля ПГБ при соотношении хлороформ – ДМФА равном 5/5.



Рисунок 12. Фотография органогеля ПГБ при соотношении растворителей хлороформ- ДМФА 5/5.

Таким образом, увеличение доли осадителя – ДМФА в растворе ПГБ в хлороформе приводит к разделению фаз, образованию взаимопроникающей сетки двух фаз, сопровождающееся гелеобразованием. При этом во время гелеобразования наблюдаются конформационные изменения макромолекулярных цепей ПГБ в системе – из случайного клубка в спираль, что указывает на образование кристаллической фазы полимера после разделения жидкой фазы [137].

В работе [29] было показано, что с увеличением дипольного момента растворителя в органических растворах (хлороформ, диоксан, муравьиная кислота, дихлорэтан) ПГБ наблюдается большее упорядочивание кристаллической фазы полимера, и как следствие повышение $T_{пл}$.

Таблица 12. Параметра растворимости ПГБ, ПЭГ в хлороформе по Гильдебранду

Параметр	Результат
Параметр растворимости $\delta_{ПГБ}$	19.6
Параметр растворимости $\delta_{ПЭГ}$	15.65
Параметр растворимости $\delta_{Хлороформ}$	19.5
Значение μ для ПГБ в хлороформе	1,0
Значение β для ПГБ в хлороформе	1,2
Значение μ для ПЭГ в хлороформе	0,6
Значение β для ПЭГ в хлороформе	0,98
Значение μ для ПЭГ в ПГБ	0,64
Значение β для ПЭГ в ПГБ	1,6

По результатам расчета видно, что:

$$\mu_{\text{ПГБХлороформ}} = 1,004 < \beta_{\text{ПГБХлороформ}} = 1,15$$

$$\mu_{\text{ПЭГ ПГБ}} = 0,641 < \beta_{\text{ПЭГ ПГБ}} = 1,56$$

Таким образом, ПГБ хорошо растворяется в хлороформе, а ПЭГ хорошо смешивается с ПГБ.

3.2.Получение волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ

3.2.1. Влияние молекулярной массы и концентрации ПГБ на свойства прядильных растворов

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), а слишком высокая вязкость делает невозможным электроформование полимера [144].

Зависимость динамической вязкости прядильного раствора ПГБ в хлороформе от скорости сдвига при различных концентрациях ПГБ и для ПГБ с молекулярными массами 400 и 500 кДа, представлены на рисунках 13 и 14.

Как видно из рисунков 13 и 14 для молекулярных масс ПГБ 400 и 500 кДа при увеличении скорости сдвига вязкость фактически не меняется. Вышеуказанные свойства прядильных растворов на основе ПГБ и хлороформа указывают, что в диапазоне концентрации ПГБ 4 ÷ 12 масс.% системы введут себя как ньютоновские жидкости [145].

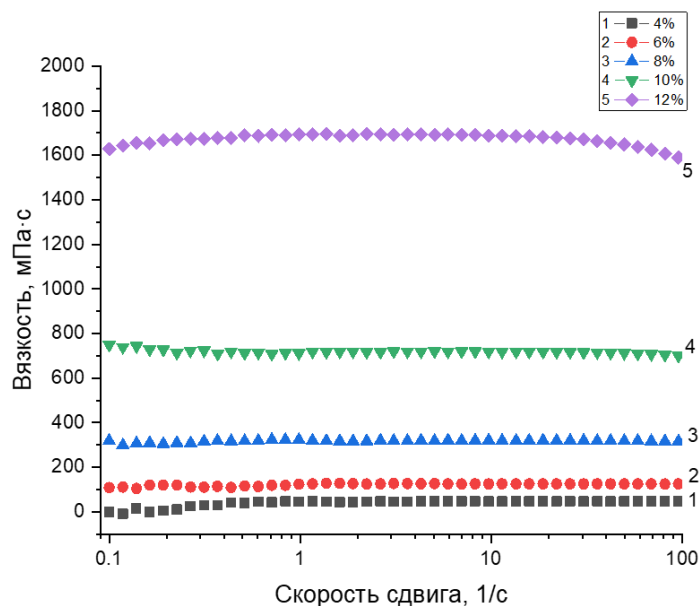


Рисунок 13. Динамическая вязкость раствора ПГБ с ММ 400 кДа от скорости сдвига

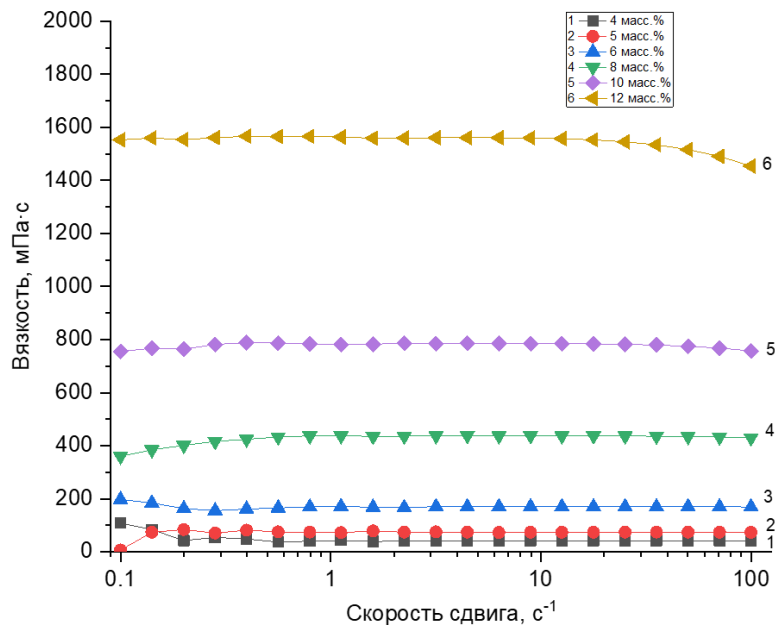


Рисунок 14. Динамическая вязкость раствора ПГБ с ММ 500 кДа от скорости сдвига

На рисунке 15 представлена взаимосвязь динамической вязкости растворов ПГБ различной ММ от концентрации доли ПГБ в хлороформе. Как видно из графика, в диапазоне концентрации полимера от 4 до 12 масс.% в

хлороформе влияние молекулярных масс ПГБ 400 и 500 кДа на динамическую вязкость раствора не существенно.

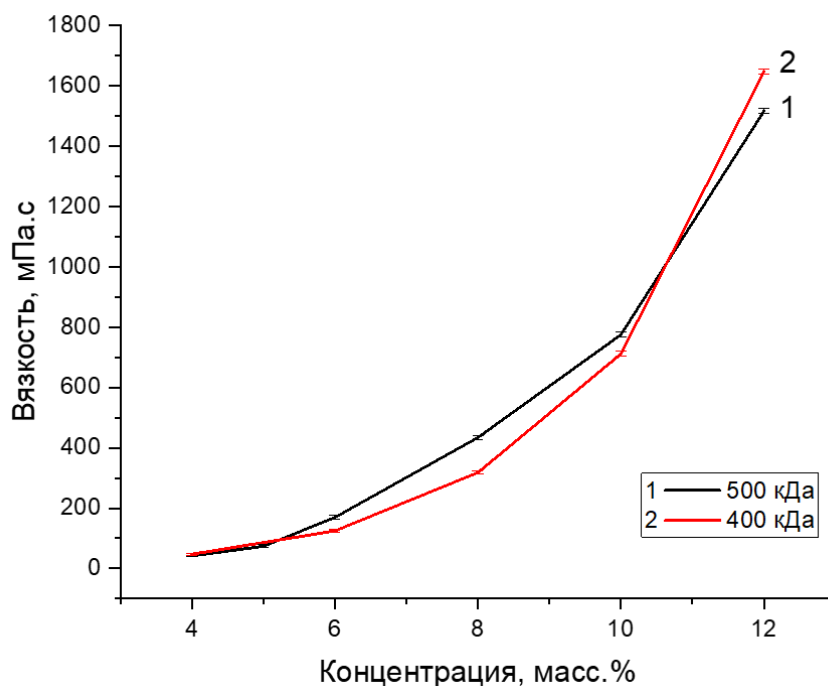


Рисунок 15. Зависимость вязкости от концентрации ПГБ с ММ, кДа: 1 – 400; 2 – 500.

Динамическая вязкость прядильных растворов ПГБ в хлороформе с молекулярной массой 400 и 500 кДа почти совпадают до концентрации 6 масс.% полимера. После 6 масс.% полимера вязкость растворов для ПГБ с молекулярной массой 500 кДа возрастает несколько быстрее, чем для ПГБ с молекулярной массой 400 кДа.

Стоит заметить, что повышение концентрации полимера выше критической, приводит к получению дефектных волокон с большим диаметром [146], а низкая концентрация – приводит к образованию капель и частиц полимера. Критическая концентрация ПГБ в растворах, из которых при электроформовании волокон формируется волокна, и соответственно пространственная флуктуационная сетка зацеплений, для ПГБ с молекулярной

массой 400 кДа составила 10 масс. %, а для ПГБ с молекулярной массой 500 кДа – 8 масс. %.

Хорошо известно [147], что раствор с низкой вязкостью и/или концентрацией полимера обладает большим поверхностным натяжением, что приводит к получению дефектных волокон за счет образования капель жидкости и/или частого обрыва волокна. При этом высокая концентрация полимера в растворе и вязкость полимерного раствора (поверхностное натяжение менее 50 мН/м) способствуют образованию малодефектных или бездефектных волокон.

Электропроводность является одним из параметров электроспиннинга, изменение которого может привести к существенному вариации закономерностей протекания процесса электроформования [148]. Раствор полимера с высокой проводимостью содержит большое количество заряженных групп, способствующих растяжению струи в длину в момент вытяжки под действием электрического поля, что приводит к уменьшению среднего диаметра волокна [149].

Из литературы известно, что электроформование волокон у большинства полимерных материалов наблюдается в диапазоне 0,001 – 1,0 См/м. Именно поэтому изучению электропроводности в представленной работе уделяется особое внимание.

На рис. 16 представлены зависимости электропроводности прядильных растворов от концентрации ПГБ с различной молекулярной массой.

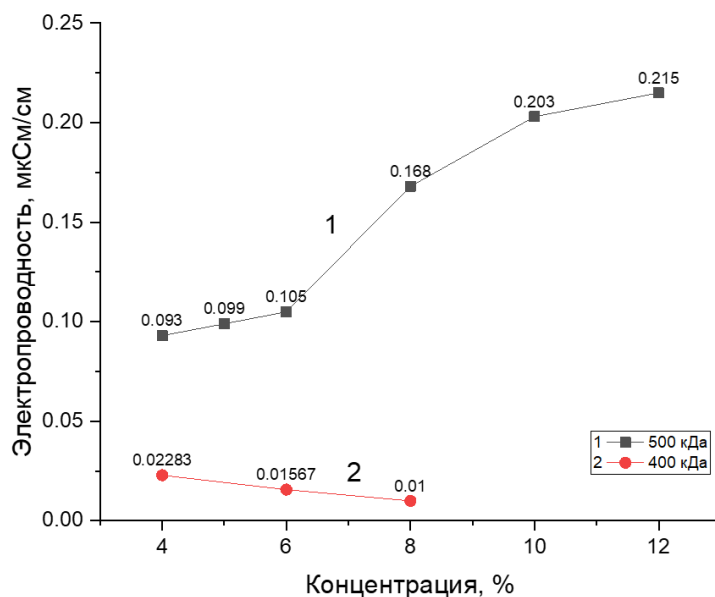


Рисунок 16. Влияние концентрации ПГБ на электропроводность растворов для ММ, кДа: 1 – 500; 2 – 400.

Как видно из рисунка 16, «электропроводность растворов ПГБ с ММ 500 кДа в 2 – 10 раз больше, чем у ПГБ с ММ 400 кДа. При увеличении концентрации ПГБ с молекулярной массой 400 кДа в хлороформе электропроводность незначительно снижалась, тогда как увеличению концентрации ПГБ с ММ 500 кДа в прядильном растворе приводило к резкому увеличиванию электропроводности раствора» [146]. За счет диссоциации концевых карбоксильных групп (при их наличии) ПГБ может проявлять свойства полиэлектролита. Поэтому при повышении концентрации полимера происходит увеличение концентрации ионов и рост электропроводности [150].

3.2.2. Влияние концентрации и молекулярной массы ПГБ на морфологию и свойства полимерных матов

В Таблице 13 и Таблице 14 представлены результаты образования волокон на основе ПГБ в хлороформе методом электроформования в зависимости от концентрации полимера ($C_{\text{ПГБ}}$) и его ММ при варьировании технологических параметров (скорость подачи раствора и приложенное между

иглой и коллектором напряжение). Расстояние между иглой и коллектором поддерживалось постоянным и было равно 15 см.

Таблица 13. Формуемость растворов ПГБ с ММ 400 кДа

С _{ПГБ} , масс.%	Напряжение, кВ	Скорость подачи раствора, мл/ч					
		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
4	15	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	20	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	25	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	30	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
6	15	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	20	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	25	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	30	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
8	15	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-
	25	Ч, В	Ч, В	Ч, В	⊕	-	-
	30	⊕	⊕	⊕	⊕	-	-
10	15	Ч, В	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	20	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	25	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	30	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
12	15	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	20	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	25	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	30	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Примечание: Ч – частицы; В – волокна; ⊕ – процесс электроформования стабильный							

Как видно из таблицы 13, устойчивое электроформование для получения волокон на основе ПГБ из хлороформа с ММ 400 кДа во всем диапазоне варьирования технологических параметров, наблюдается при концентрации полимера более 10 масс.%, что подтверждает значение точки кроссовера, представленной в п.3.2.1. Следует отметить, что при напряжении между иглой и коллектором более 15 кВ образуются одновременно волокна и/или частицы во всем диапазоне изменения концентрации ПГБ.

Устойчивое электроформование из прядильных растворов ПГБ с ММ 500 кДа наблюдается уже при доле полимера 8 масс.%, см. таблицу 14.

Таблица 14. Формуемость растворов ПГБ с ММ 500 кДа

С _{ПГБ} , масс.%	Напряжение, кВ	Скорость подачи растворов, мл/ч					
		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
4	15	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	20	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	25	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	30	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
5	15	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	20	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	25	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	30	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
6	15	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	20	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	25	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
	30	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В	Ч, В
8	15	-	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	20	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	25	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	30	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
10	15	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	20	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	25	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	30	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
12	15	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	20	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	25	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	30	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Примечание: Ч – частицы; В – волокна; ⊕ – процесс электроформования стабильный							

При определении влияния концентрации полимера на средний диаметр формуемого волокна были зафиксированы следующие технологические параметры: напряжение 30 кВ, расстояние от иглы до коллектора 15 см, скорость подачи раствора 0,3 мл/ч. Полученные результаты представлены на рисунке 20.

Как видно из рис. 17, наблюдается общая закономерность зависимости среднего диаметра полученных волокон для обеих молекулярных масс от концентрации ПГБ: средний диаметр увеличивается с ростом доли полимера в прядильном растворе [151][152].

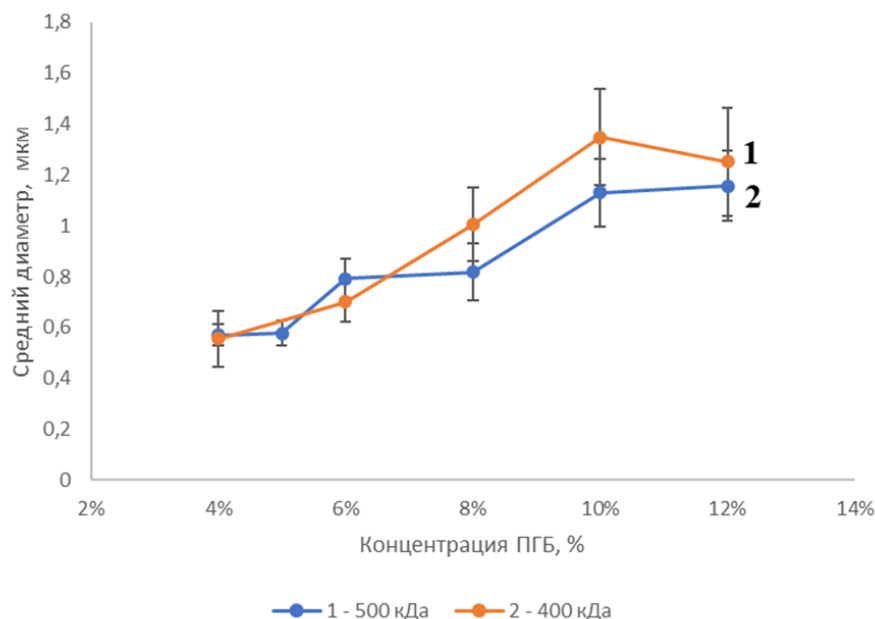
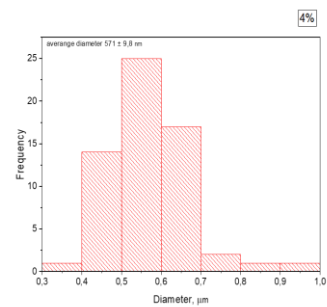
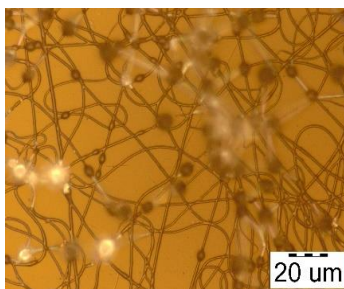
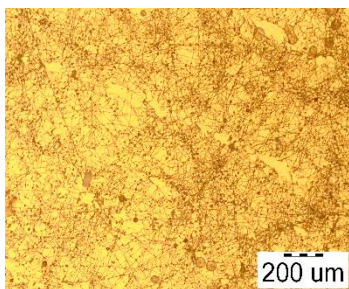


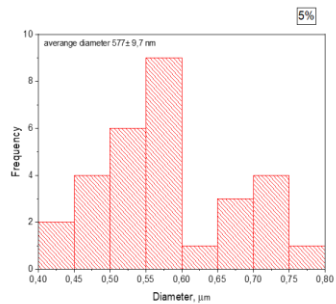
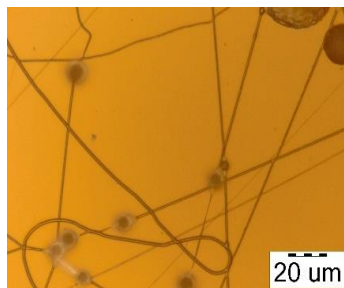
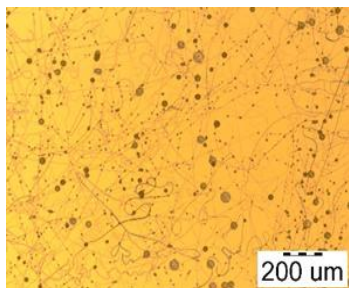
Рисунок 17. Влияние концентрации полимера на средний диаметр волокна для молекулярных масс 400 кДа (1) и 500 кДа (2) при скорости подачи раствора 0.3 мл/ч

При этом в точках кроссовера для полимера с ММ 400 кДа, равной 10 масс.% средний диаметр волокна при одинаковых внешних и технологических параметрах системы равен 1,35 мкм, а для ПГБ с ММ 500 кДа, равной 8 масс.% – 0,817 мкм.

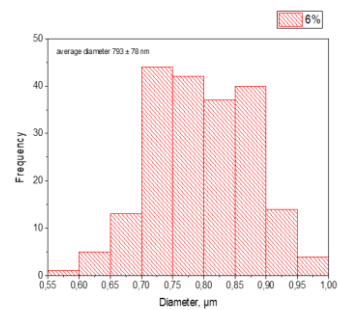
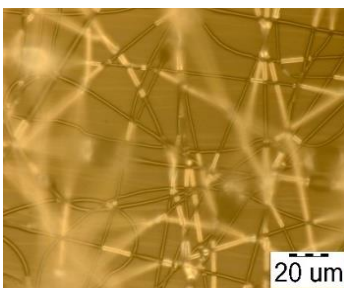
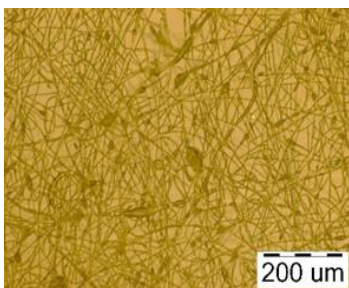
На основании приведенных данных Таблиц 13 и 14 и рис. 17 можно сделать вывод, что увеличение молекулярной массы полимера ПГБ приводит к уменьшению диаметра волокон в среднем в 0,1 – 0,4 раза.



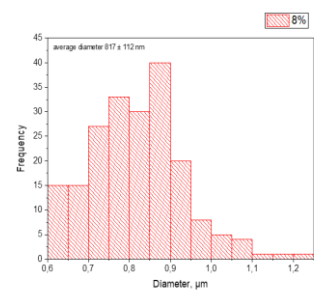
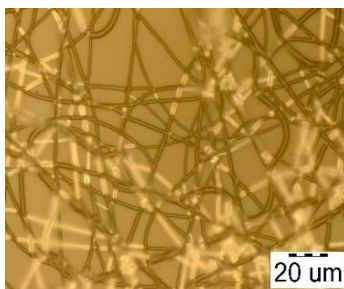
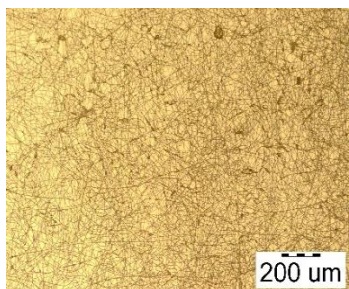
(a)



(b)



(c)



(d)

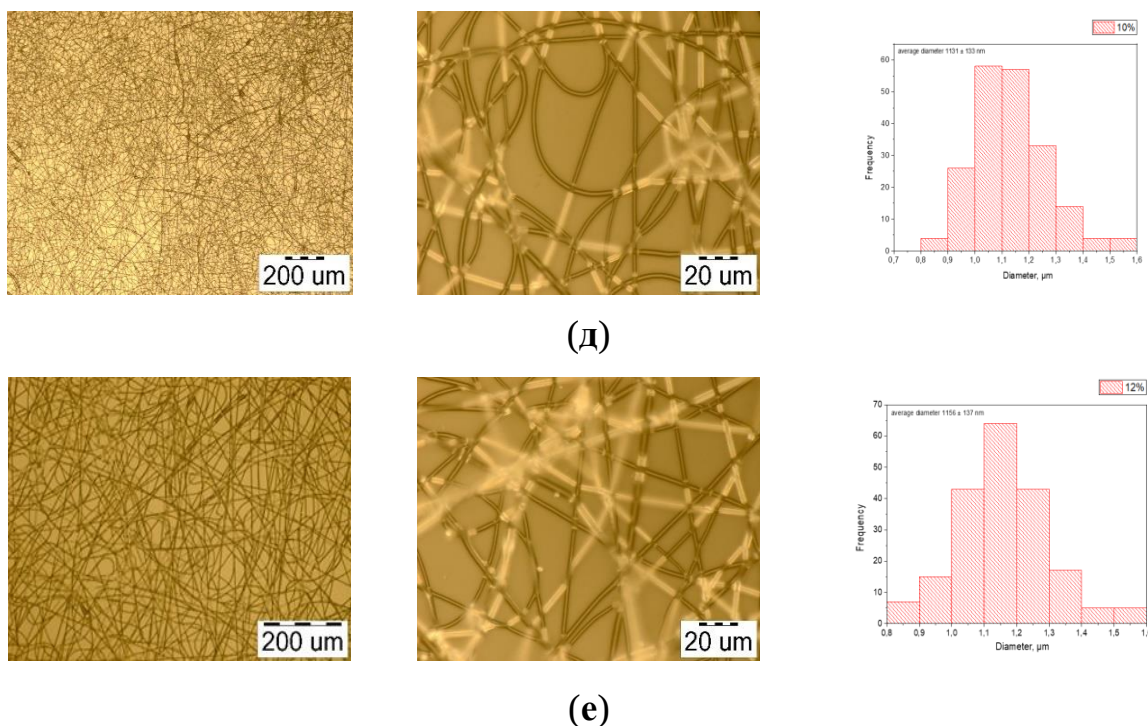


Рисунок 18. Фотографии и диаграммы распределения диаметров волокон с различными концентрациями ПГБ (ММ 500 кДа), масс. %: (а) 4; (б) 5; (в) 6; (г) 8; (д) 10; (е) 12.

ИК-спектроскопия показала отсутствие различий между спектрами волокнистых материалов на основе ПГБ, полученных с различной молекулярной массой (см. рис. 19). Характерные пики ПГБ наблюдаются: полоса 1720 см^{-1} (соответствует карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$) [153], полоса 1645 см^{-1} относится к валентному несопряженному $\text{C}=\text{O}$ [154], полоса при $2920\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ – к алифатическому валентному колебанию $\text{C}-\text{H}$ (валентное колебание CH_2 и CH_3) [155], полоса 1380 см^{-1} – к симметричному колебанию групп CH_3 , сместившемуся от 1380 до 1384 см^{-1} при плавлении [156]. Однако, существует различие между ИК-спектрами исходных гранул ПГБ и электроформованных полимерных матов, полученных на его основе. В ИК-спектрах некоторые пики отсутствовали или интенсивность уменьшалась после процесса электроформования (например, полосы при 1644 см^{-1} , 3193 см^{-1} и 3392 см^{-1}), поскольку электроформованные волокна имеют высокое соотношение площади поверхности к объему, что может привести к снижению

интенсивности пиков из-за увеличения площади поверхности, доступной для взаимодействия с окружающей средой.

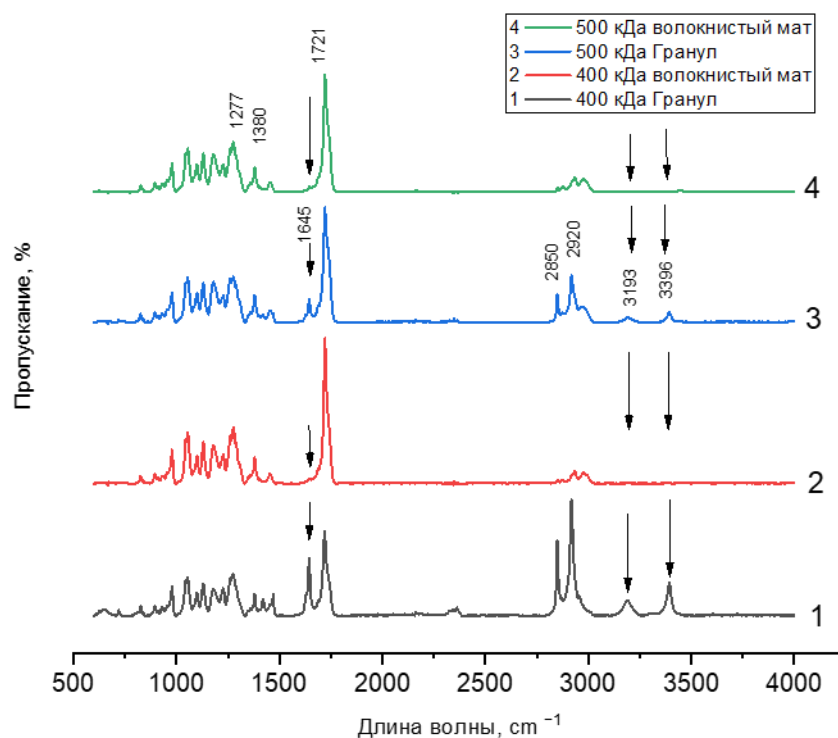


Рисунок 19. ИК спектры гранулы и волокнистых матов ПГБ с молекулярными массами 400 кДа и 500 кДа

Различие между свойствами гранул и волокнистых материалов наблюдается при исследовании их термических свойств. Так, температура плавления гранул ПГБ примерно на 3 – 9 °С выше, чем у полученного волокнистого мата, см. рис. 20, что объясняется уменьшением доли кристаллической фазы и повышением доли аморфной при электроформовании волокон.

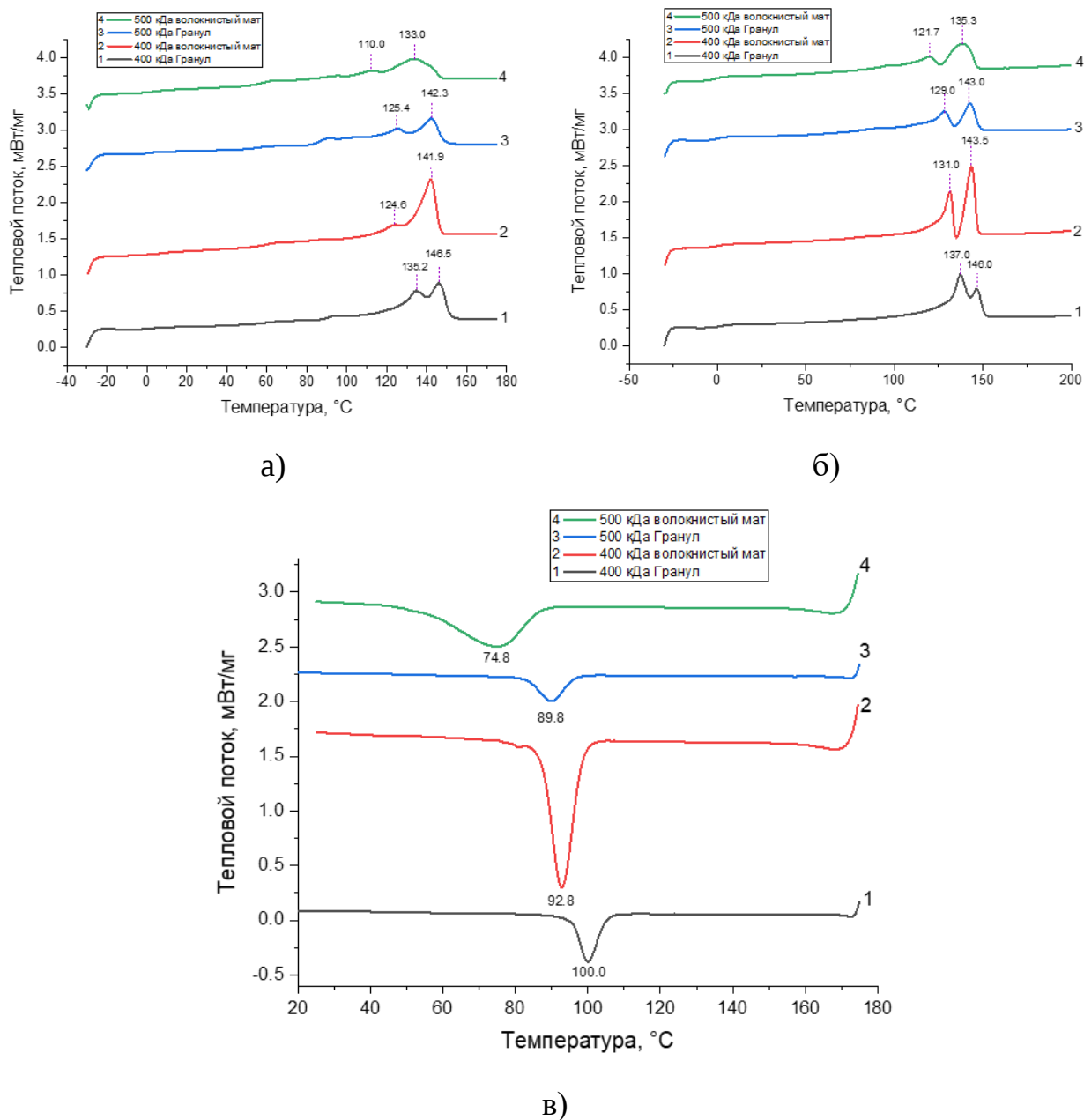


Рисунок 20. ДСК кривые ПГБ волокнистых матов и гранулы при разных молекулярных массах полимера (а) первый нагрев б) второй нагрев в) охлаждение.

Для всех полученных ПГБ образцов существует двойной пик плавления, отмеченный также и в других работах [157][158][159]. Однако, температуры плавления ПГБ образцов при втором нагреве составляют:

Для ПГБ волокон с ММ 400 кДа – 131.0 °C и 143.5 °C; гранул – 137.0 °C и 146.0 °C;

Для ПГБ волокон с ММ 500 кДа – 121.7 °С и 135.3 °С; гранул –129 °С и 143 °С.

Увеличение молекулярной массы ПГБ и доли звеньев ГГ снижает температуру плавления примерно на 3–11 °С [160], как видно из рис. 20. Закономерно, что макромолекулярные цепи с более высокой молекулярной массой по сравнению с низкомолекулярной имеют более выраженные межмолекулярными взаимодействиями, что приводит, к более повышенной температуры плавления [161]. Однако, при рассмотрении ПГБ с различной ММ и степенью замещения действуют два противоположных фактора: увеличение молекулярной массы полимера, с одной стороны, и увеличение доли звеньев гидроксигексаноатов с 6 мол.% до 11 мол.%, с другой. В работе [36] было показано, что повышение доли звеньев гидроксигексаноата в составе сополимера ПГБГГ с 0 до 25 мол.% приводит к понижению степени кристалличности с 60% до 18%.

Кривые охлаждения, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), см. рис. 20в, показали, что температура кристаллизации ПГБ ($T_{кр}$) значительно уменьшается (на 18 °С) с увеличением ММ полимера и долей звеньев ГГ в макромолекуле, что объясняется возможным повышением сегментарной подвижности макроцепей.

На рисунке 21 и в таблице 15 представлены результаты термогравиметрического анализа (ТГА) гранул и волокнистых матов на основе ПГБ. Температура стеклования (T_g), являющейся важной характеристикой полимера и определяющей характер разрушения исследуемых материалов, изменяется незначительно при варьировании типа исследуемого материала (гранул и волокон), ММ и доли звеньев ГГ, см. таблицу 15. Для полимеров с несимметричной конфигурацией макромолекул, таких как, поли-3-гидроксibuтират, можно получить эмпирическое выражение для определения

$T_{ст}$ следующего вида: $T_{ст}/T_{пл} = 2/3$ [162]. Однако, это соотношение для ПГБ выполняется с большой погрешностью.

Таблица 15. Термические свойства ПГБ волокнистых матов и гранул при разных молекулярных массах полимера

Образец ПГБ	T_{onset}	T_{destr}	$T_{ст}$	$T_{пл}$		$T_{кр}$	ΔH , Дж/г	X , %
				Первый нагрев	Второй нагрев			
Гранулы, 400 кДа	263.5	283.8	1.5	137.3; 146.5	137.0; 146.0	100.0	60.54	41.5
Волокнистый мат, 400 кДа	229.7	258.3	0.5	124.6; 141.9	131.0; 143.5	92.8	68.25	46.7
Гранулы, 500 кДа	265.3	285.3	1.4	125.4; 142.3	129.0; 143.0	89.8	56.0	38.3
Волокнистый мат, 500 кДа	224.7	251.4	3.8	110.0; 133.0	121.7; 135.3	92.2	39.0	26.3

Как видно из ДСК-кривых полученных материалов, в области 25–65°C, характерной для стеклования аморфной фазы ПГБ, отсутствуют пики, что говорит о низкой подвижности сегментов макроцепей полимера [163].

Наличие значительных изменений в величинах кристалличности (X) говорит о сильном влиянии звеньев ГГ на структуру образующего волокнистого материала. Как видно из таблицы 15, увеличение доли звеньев ГГ в 2 раза (до 11 мол.%) в составе сополимера ПГБ приводит к снижению степени кристалличности с 46,7% до 26,3%.

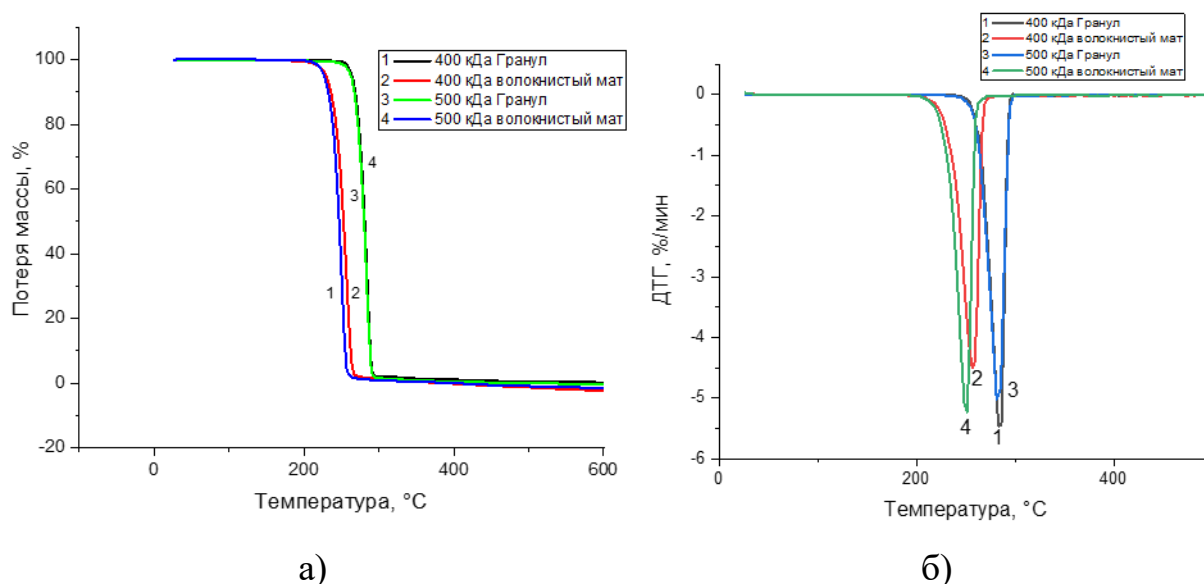


Рисунок 21. ТГ (а) и ДТГ(б) ДСК-кривые ПГБ волокнистых матов и гранул при разных молекулярных массах

Об отсутствии остаточного растворителя в полученных волокнистых материалах, говорит тот факт, что на ТГА кривых отсутствует потери массы в диапазоне температур 60 – 155 °С, поскольку температура кипения хлороформа и ДМФА равна, соответственно, 61 °С и 153 °С.

Термограммы ТГА и ДТА показывают, что процесс деградации как гранул, так и волокнистых матов на основе ПГБ происходит в одну стадию. На основании данных гель—хроматографии было показано, что при термической деструкции ПГБ выделяются кротоновая кислота, ее изомеры и дегидротированные олигомеры (вплоть до пентамера) [164]. При этом стоит отметить, что разрыв макромолекулярных цепей ПГБ носит статистический характер.

Видно, что температура разложения образца мата из ПГБ волокон ниже, чем температура разложения гранул. Для ПГБ гранул с молекулярной массой 400 кДа стадия разложения начинается при 263 °С и заканчивается при 283 °С, а ПГБ с молекулярной массой 500 кДа стадия разложения начинается при 260 °С и заканчивается при 283 °С. Для ПГБ мата с молекулярной массой 400 кДа

стадия разложения начинается при 230 °С и заканчивается при 258 °С, а с 500 кДа стадия разложения начинается при 225 °С и заканчивается при 251 °С.

Резюмируя все вышесказанное, для проведения последующих исследований, были выбраны прядильные растворы на основе ПГБ в хлороформе со следующими характеристиками:

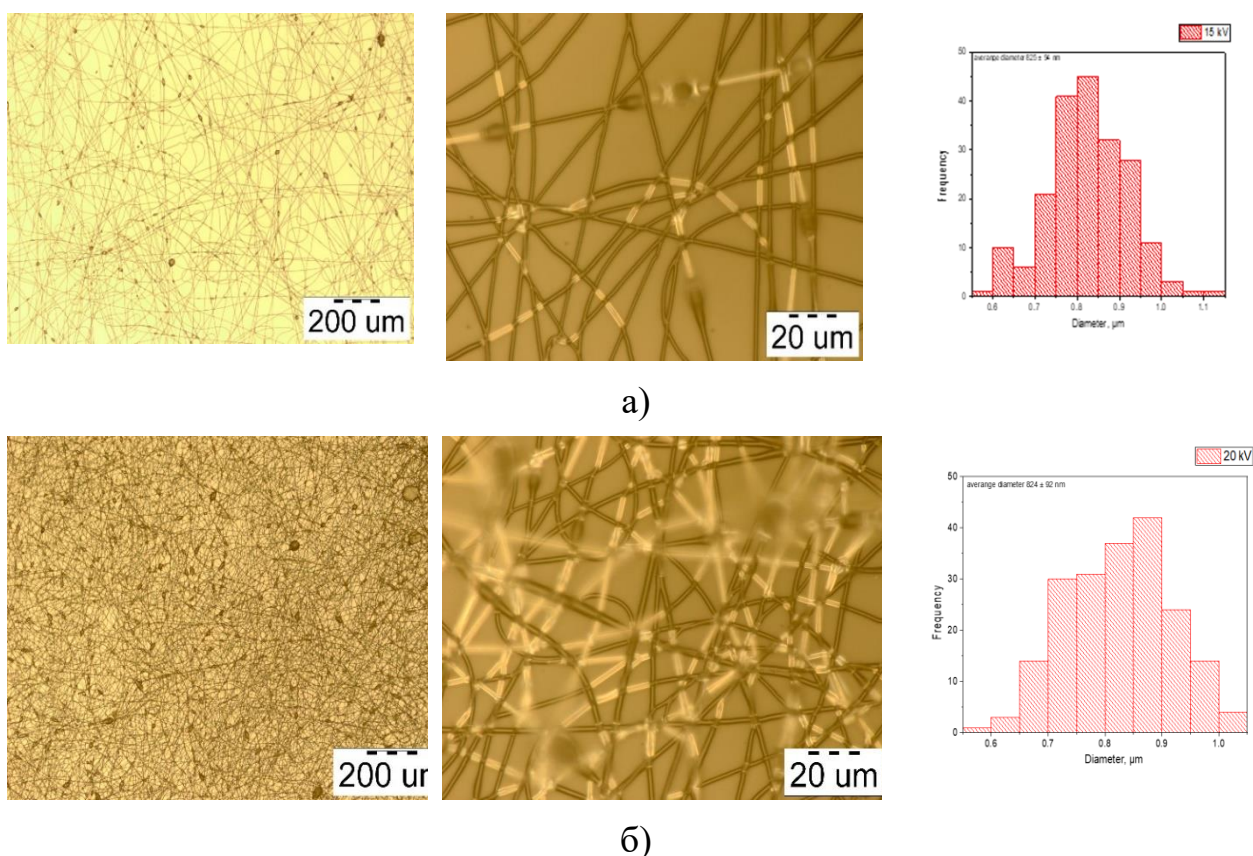
- Концентрация ПГБ с молекулярной массой 500 кДа 8 масс.%; электропроводность 0,168 мкСм/см; динамическая вязкость при 50 с⁻¹ 368 Па·с.
- Концентрация ПГБ с молекулярной массой 400 кДа в 10 масс.%, электропроводность 0,01 мкСм/см; динамическая вязкость при 50 с⁻¹ 318 Па·с.

3.2.3. Влияние технологических параметров процесса на морфологию и диаметр ПГБ волокон

На морфологию и характеристики получаемых волокнистых материалов на основе ПГБ в хлороформе значительное влияние оказывают и технологические параметры электроформования. Так, при низком напряжении электрическое поле концентрируется на кончике выступающей капли, в то время как при высоком напряжении оно смещается к краю кончика иглы [165]. Количество струй, образующихся при электроформовании, также зависит от напряжения: при низком напряжении образуется только одна струя, а при высоком – более одной [166]. Размер получаемых волокон зависит от напряжения, при этом волокна меньшего размера получают при более высоком напряжении при соблюдении постоянства остальных условий проведения процесса электроформования [167] [168].

Положение высоковольтного электрода также оказывает существенное влияние на морфологию и характеристики волокон, причем полимерные волокна, полученные с помощью установки, в которой высоковольтный

электрод прикреплен к игле, имеют меньший средний диаметр и более широкое распределение диаметров [169]. Тип электрического заряда, будь то электроположительный или электроотрицательный, также влияет на средний диаметр волокна и производительность процесса. Увеличение или уменьшение напряжения, приложенного между иглой и коллектором, приводит к соответствующему изменению сил, приложенных к заряженной струе полимерного раствора, и как следствие к изменению диаметра получаемого волокна. На рисунке 22 представлены фотографии полученных образцов полимерных волокон при разном напряжении между иглой и коллектором. Концентрация ПГБ с ММ 500 кДа составляла 8 масс.%, скорость подачи раствора – 0,3 мл/ч.



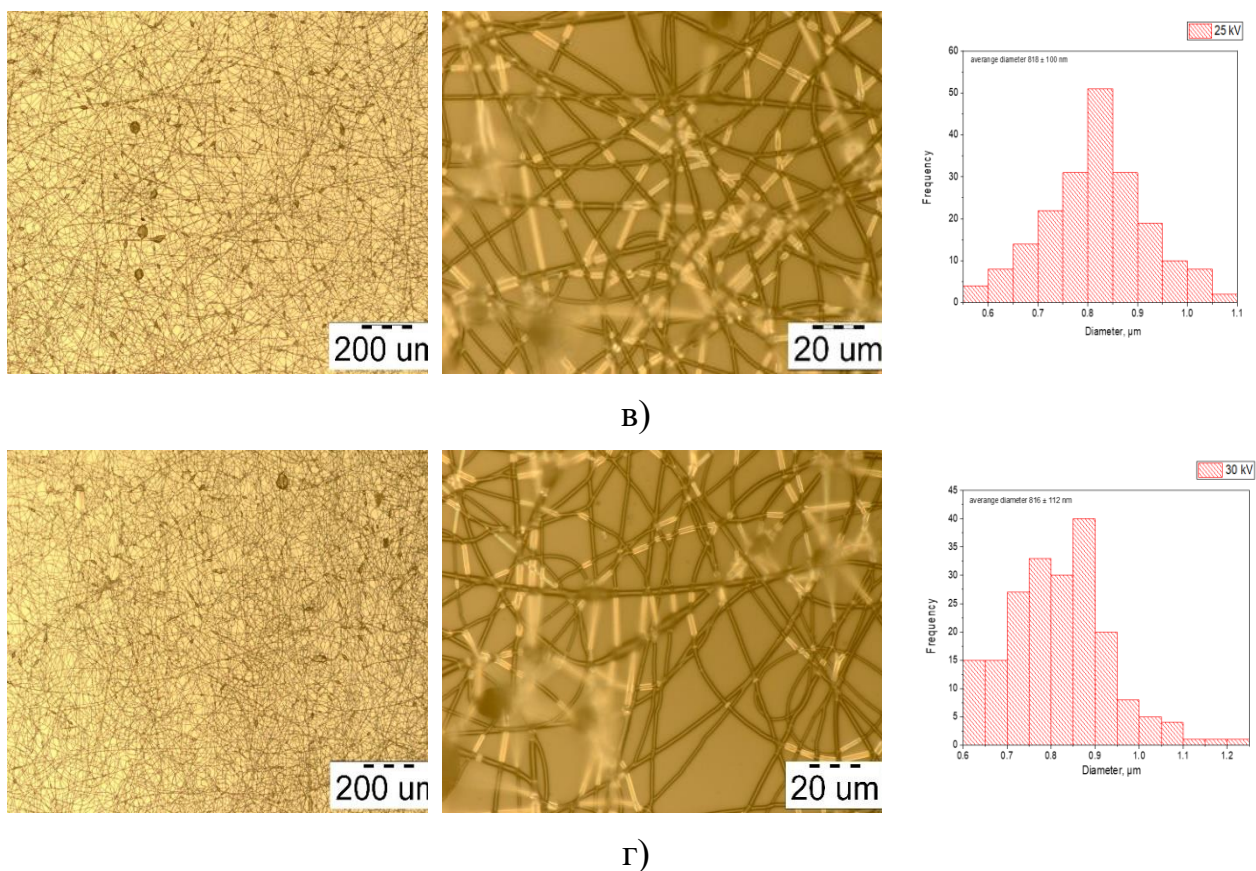


Рисунок 22. Фотографии и диаграммы распределения диаметров волокон ПГБ при изменении напряжения между иглой и коллектором а) 15 кВ, б) 20 кВ, в) 25 кВ, г) 30 кВ.

Зависимость среднего диаметра полученных волокон на основе растворов ПГБ в хлороформе от величины приложенного напряжения между иглой и коллектором, представлена на рисунке 23. Из графика видно, что величина приложенного напряжения почти не влияет на средний диаметр получаемых волокон и он остается почти неизменным. Однако, необходимо отметить, что число наблюдаемых дефектов в волокнах уменьшается и при 30 кВ достигается бездефектное электроформование растворов ПГБ.

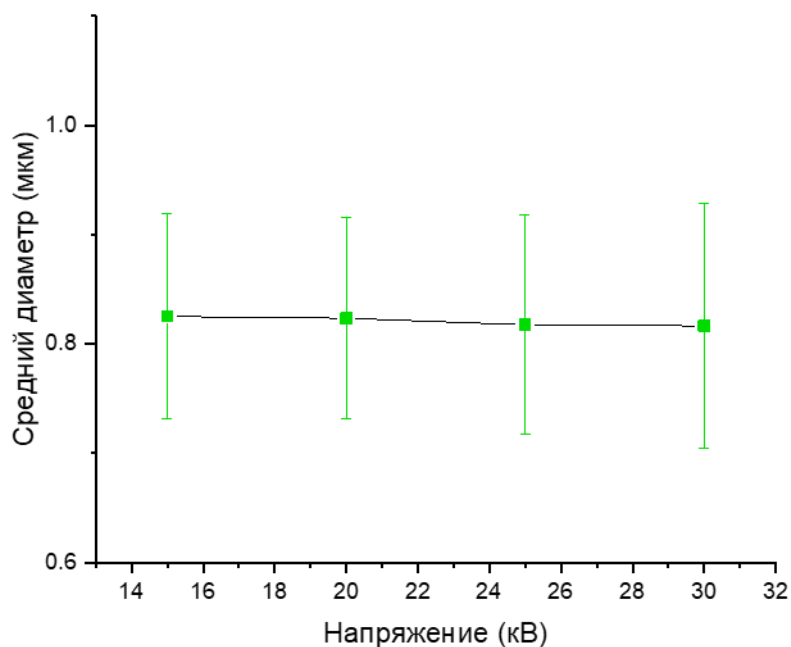
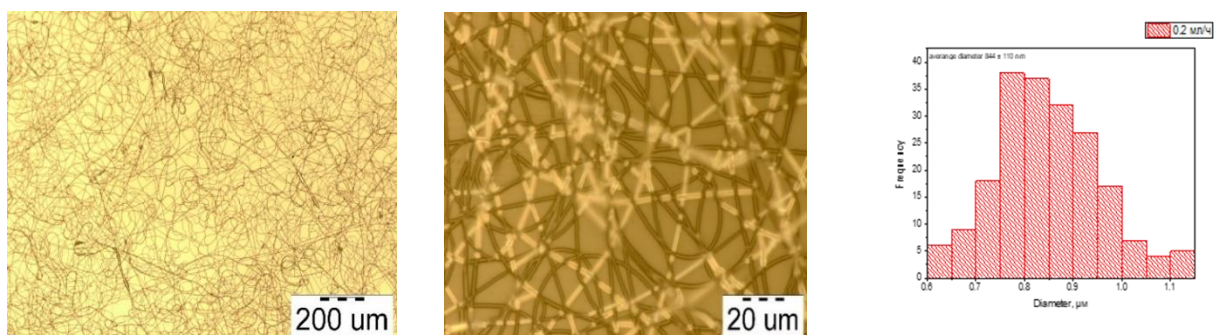


Рисунок 23. Зависимость средних диаметров волокон ПГБ от приложенного напряжения

Другим фактором, определяющим морфологию и структуру получаемых волокнистых материалов, является скорость подачи раствора. Высокая скорость подачи раствора может приводить к увеличению дефектности получаемых волокон (т.е. образованию капель и бусин в волокнах) [170]. При этом, для волокон на основе ПГБ, из-за отсутствия сильного влияния скорости подачи раствора на средний диаметр получаемых волокон, отсутствует и явное влияние на механическую прочность [171].

На рисунке 24 и 25 представлены результаты исследования влияния скорости подачи раствора в диапазоне от 0,2 до 0,5 мл/ч на получаемые волокна ПГБ с ММ равной 500 кДа.



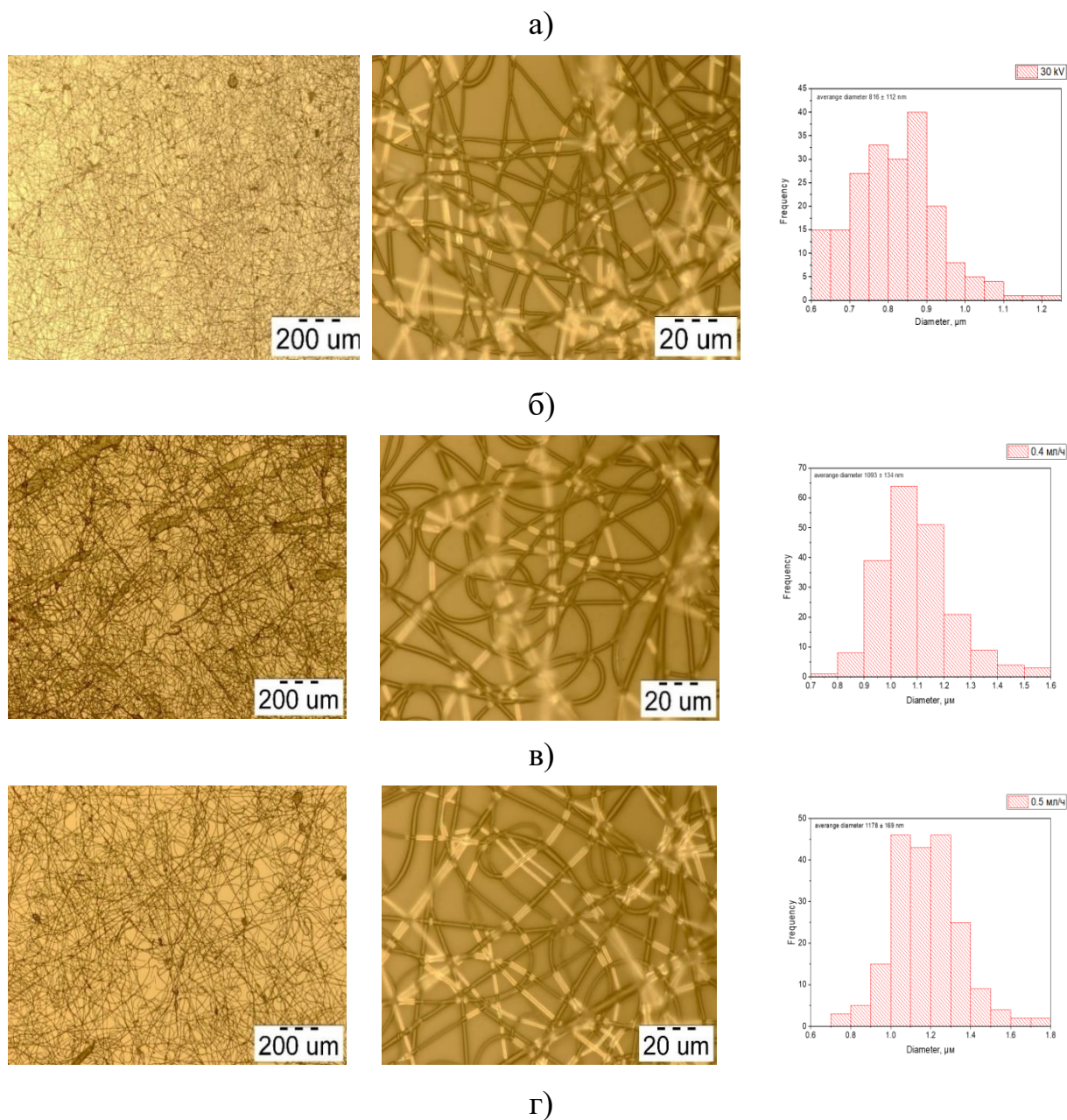


Рисунок 24. Фотографии волокон ПГБ при различных скоростях подачи раствора а) 0,2, б) 0,3 мл/ч, в) 0,4 мл/ч, г) 0,5 мл/ч.

Таким образом, установлено [151] [172], что для стабильного протекания процесса электроформования и получения бездефектных волокон ПГБ с малым диаметром из растворов на основе хлороформа необходимо выдерживать следующие значения технологических и рецептурных параметров:

- а) напряжение между иглой и коллектором – 30 кВ;

- б) скорость подачи раствора – 0,3 мл/ч;
- в) расстояние от иглы до коллектора – 15 см;
- г) концентрация ПГБ:
 - 1 для ММ 500 кДа – 8 масс.%;
 - 2 для ММ 400 кДа – 10 масс.%.

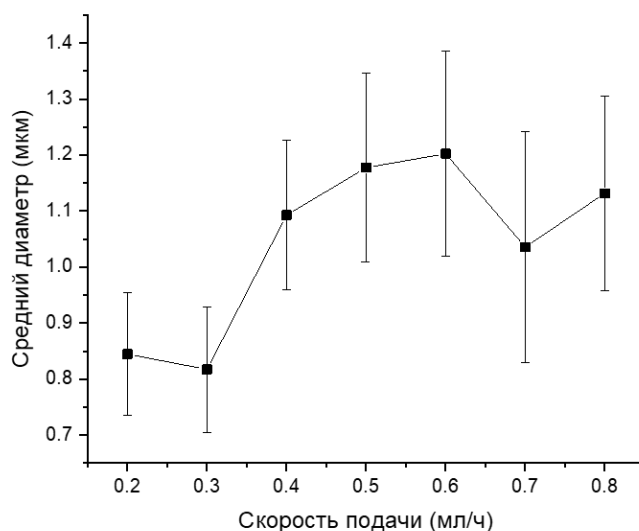


Рисунок 25. Зависимость среднего диаметра ПГБ волокон от скорости подачи раствора.

Однако в процессе получения нетканного материала на барабанном коллекторе структура волокон нарушалась из-за низкой скорости подачи раствора, поэтому для получения материалов с целью последующих исследований была выбрана скорость подачи 0,5 мл/ч.

3.2.4. Влияние соотношения растворителей хлороформ-ДМФА на свойства ПГБ прядильного раствора и характеристики получаемых волокон

Хлороформ является хорошим растворителем для ПГБ, однако, его низкая температура кипения ($62\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к быстрому его испарению, что приводит к быстрому формированию волокон, полимерные цепи в которых не успевают релаксировать, что существенным образом сказывается на размерах диаметров получаемых волокон, которые, при оптимальных технологических и рецептурных параметрах имеют среднее значение 0.820 мкм . Хорошо известно, что ДМФА, обладая высоким значением дипольного момента ($3,82\text{ Д}$) и температурой кипения ($153\text{ }^{\circ}\text{C}$), способствует к взаимному отталкиванию струй прядильного полимерного раствора и, как следствие, к уменьшению диаметра волокон [173].

В ходе работы были приготовлены прядильные растворы ПГБ при соотношении растворителей хлороформ – ДМФА в диапазоне $9 - 7 \div 1 - 3$. Использование ДМФА (см. рисунок 26.) приводит к повышению электрической проводимости прядильных растворов в $2 - 10$ раз, по сравнению с электропроводимостью раствора ПГБ в хлороформе, с $0,168$ до $2,139\text{ мкСм/см}$. Аналогичный эффект наблюдался Заргаряном с коллегами [174].

Дальнейшее увеличение доли ДМФА ($6/4$) приводит к образованию обратимого органогеля ПГБ при комнатной температуре, что приводит к невозможности протекания процесса электроформования.

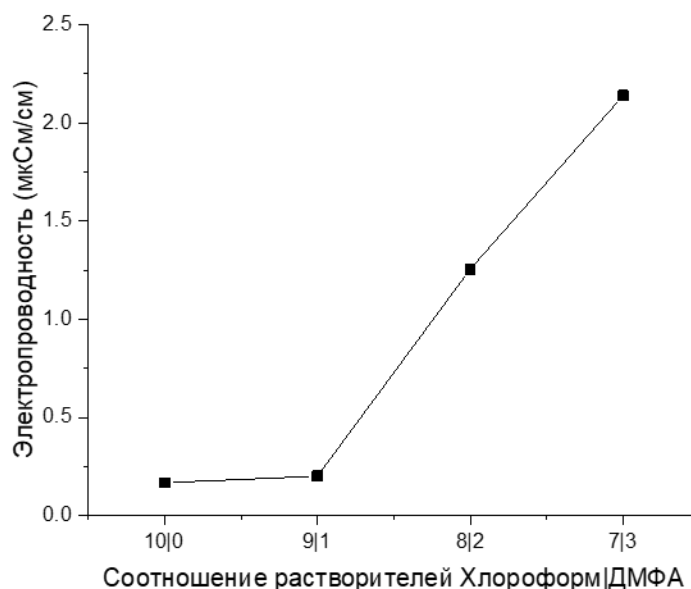
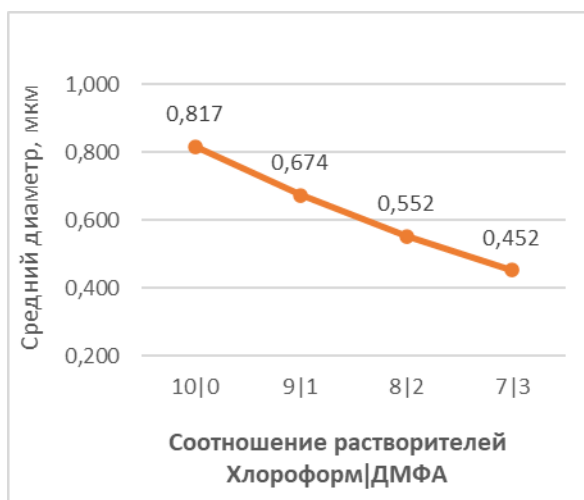
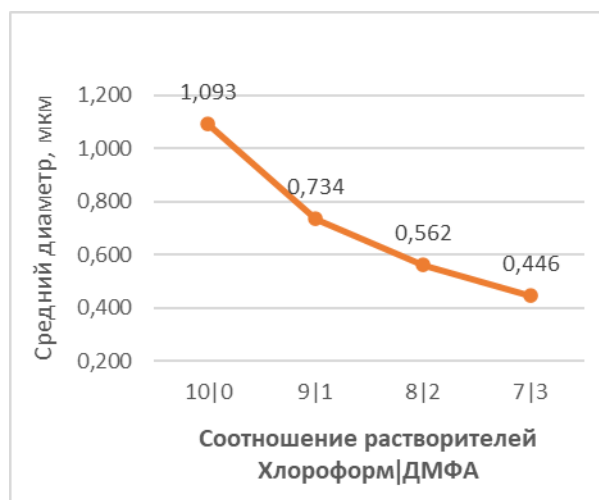


Рисунок 26. Влияние соотношения растворителей на электропроводность ПГБ прядильного раствора.

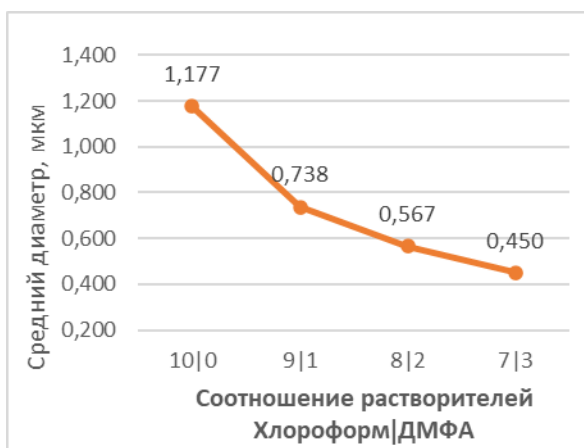
Зависимость влияния соотношения используемых в работе растворителей на морфологию и средний диаметр волокон ПГБ представлены на рис. 27. Как видно из рисунка 27, увеличение доли ДМФА в составе бинарного растворителя приводит к уменьшению диаметра волокон ПГБ полученных методом электроформования в 1,5 – 3 раза при варьировании соотношения хлороформ: ДМФА в диапазоне 90 – 70 ÷ 10 – 30. Аналогичный эффект наблюдался Ашфаком и соавторами [175] при изучении влияния соотношения уксусной кислоты и ДМФА на морфологию и диаметр волокон из ПЛА методом электроформования. В работе было показано, что повышение содержания ДМФА в смеси растворителей более 50% приводит к отсутствию формирования волокон.



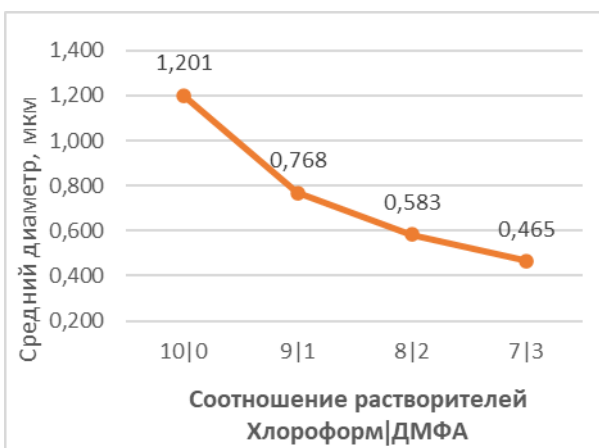
а)



б)



в)



г)

Рисунок 27. Влияние соотношения растворителей на средний диаметр ПГБ волокон при разных скоростях подачи а) 0,3; б) 0,4; в) 0,5; г) 0,6 мл/ч.

Уменьшение диаметра волокон, полученных методом электроформования, можно объяснить следующими факторами:

- более высокое приложенное напряжение в процессе электроформования приводит к росту «растягивающих» усилий заряженной струи, что приводит к истончению волокон;
- уменьшение вязкости раствора приводит к более легкому растягиванию в волокна меньшего диаметра

В нашей работе превалирует первый фактор: более электропроводящий прядильный раствор может сильнее растягиваться в струе материала и образовывать волокна меньшего диаметра [176][148][177].

На рисунках 28 и 29 представлены фотографии и графики среднего диаметра волокна от скорости подачи прядильного раствора ПГБ при формировании волокна при соотношении растворителей хлороформ-ДМФА 90/10.

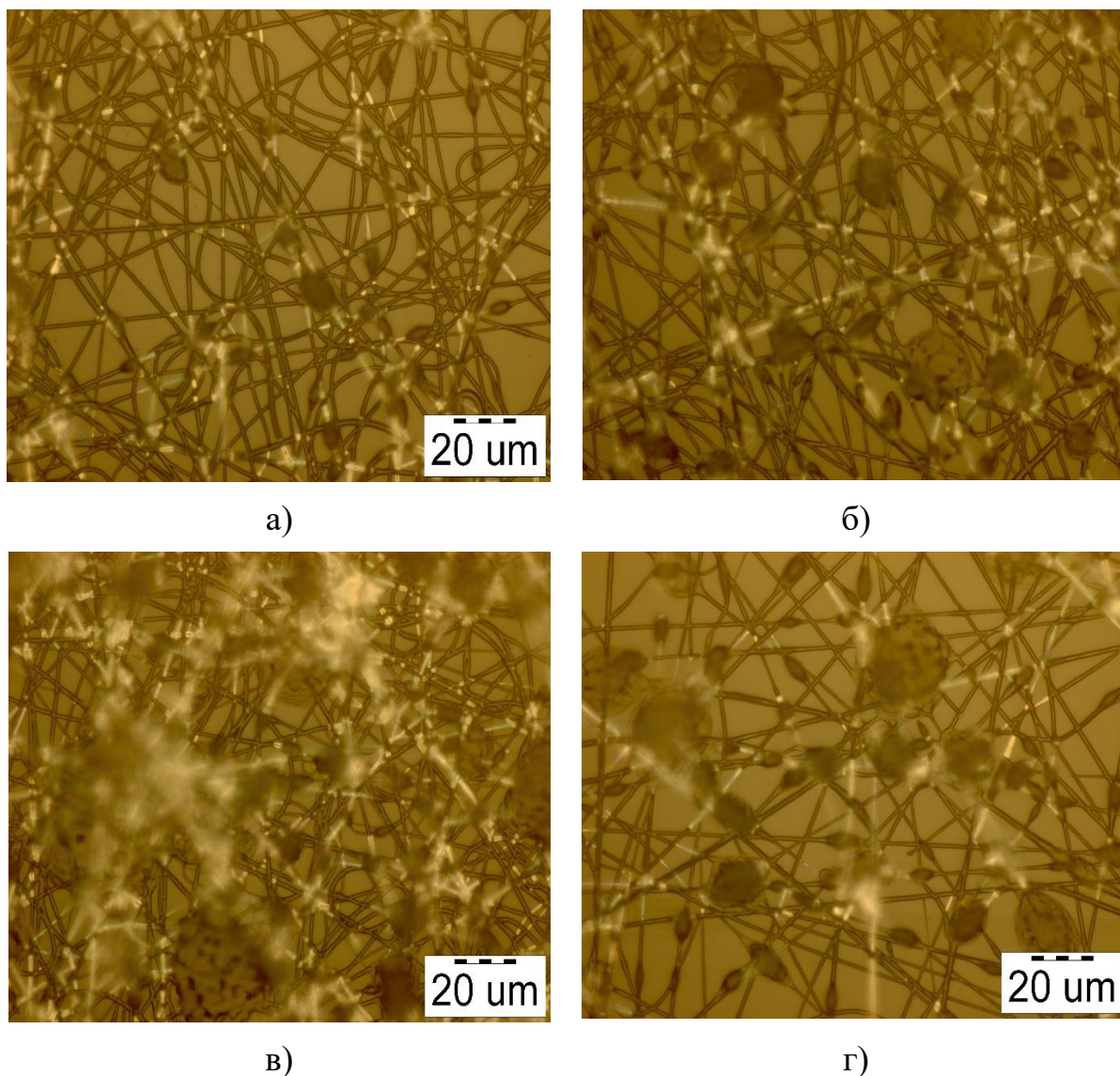


Рисунок 28. Фотографии полученных ПГБ волокон при скоростях подачи раствора, мл/ч: а – 0,3; б – 0,4; в – 0,5; г – 0,6.

Как видно из фотографий, см. рис.28, при добавлении ДМФА во всех отношениях, а также при любой исследуемой скорости подачи раствора образуется структура, называемая «бусины на ниточке» и капли раствора, что объясняется большей электропроводностью ДМФА, что приводит к увеличению электромагнитной силы, действующей на раствор полимера. При высокой плотности заряда струя удлиняется слишком быстро и недостаточно времени для надлежащего растягивания и разжижения прядильного раствора перед образованием волокон ПГБ.

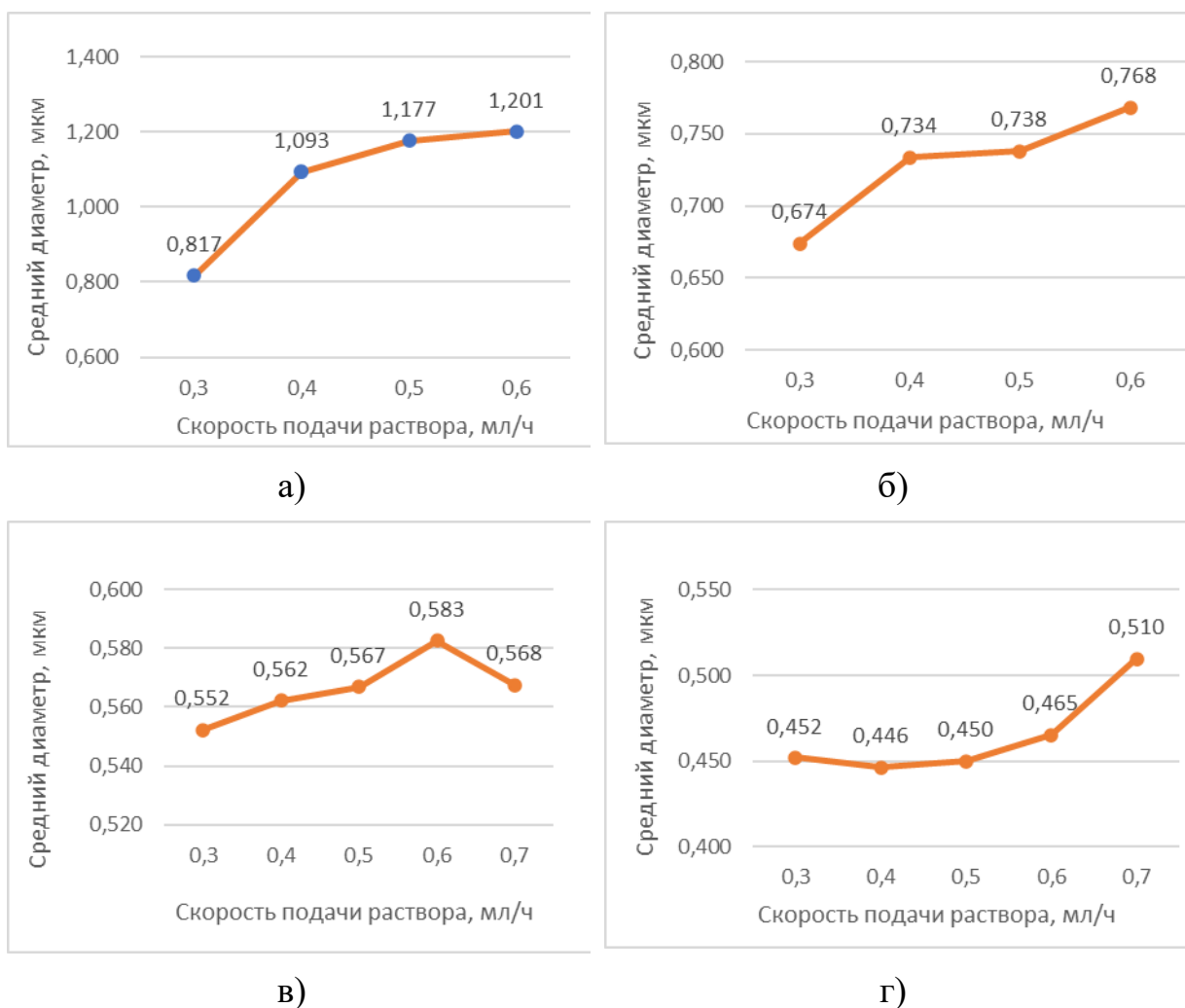


Рисунок 29. Влияние скорости подачи раствора на средний диаметр волокон ПГБ при разных соотношениях растворителей хлороформ/ДМФА: а – 100/0, б – 90/10, в – 80/20, г – 70/30.

Во всех исследуемых зависимостях можно сказать, что с увеличением скорости подачи прядильного раствора ПГБ в среде бинарного растворителя хлороформ/ДМФА средний диаметр волокон увеличивается, что объяснялось в п. 3.2.3.

3.3. Получение и исследование ПГБ/ПЭГ волокон

3.3.1. Изучение свойств прядильных растворов при различной молекулярной массе ПЭГ

Благодаря использованию смеси полимеров возможно получить, основываясь на их индивидуальных свойствах, материалы с востребованными морфологией и свойствами. В представленной 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. В ходе работы была выбрана оптимальная концентрация ПГБ, равная 8 масс.% и ММ – 500 кДа в среде хлороформа, поскольку оба используемых в работе полимера растворимы в нем. Концентрация ПЭГ изменялась в пределах 1–4 масс.% от общей массы раствора ММ составляла 4, 6, 8 и 35 кДа.

Вязкость раствора тесно связана с молекулярной массой полимера и его концентрацией в растворе. В работе [178] показано, что на получение вместо волокон частиц влияет низкая концентрация полимера в растворе через поверхностное натяжение. По мере увеличения концентрации полимерного раствора вероятность образования волокон возрастает, поскольку вязкоупругие силы более выражены. Однако, средний диаметр полученных методом электроформования волокон также увеличивается с повышением вязкости прядильного раствора. Другим недостатком применения очень вязких растворов является то, что они могут привести к засорению иглы в процессе

электроспиннинга [179]. Именно поэтому определение оптимальной концентрации полимера для получения бездефектных волокон является важной задачей любого исследования.

На рисунке 30 представлено изменение вязкости прядильного ПГБ/ПЭГ раствора в зависимости от молекулярной массы ПЭГ, а также от скорости сдвига. Результаты показывают, что значение вязкости увеличивается в среднем на 30% (с 325 до 413 мПа*с) при увеличении молекулярной массы ПЭГ с 4000 до 35000 Да. Вязкость прядильного раствора практически не изменялась с увеличением скорости сдвига, что указывало на то, что раствор ПГБ/ПЭГ является ньютоновской жидкостью.

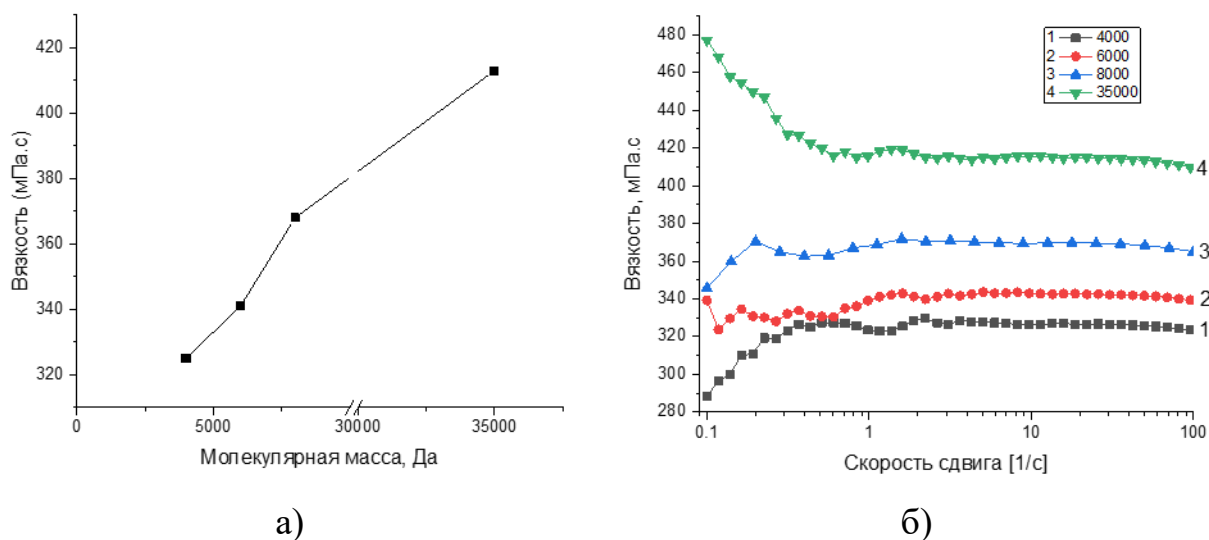


Рисунок 30. График зависимости вязкости от молекулярной массы (а) и скорости сдвига (б) при различных ММ ПЭГ прядильного раствора ПГБ/ПЭГ.

Известно [180], что в растворе, содержащем ПЭГ и ПГБ, наблюдается межмолекулярное комплексообразование между карбоксильными группами умеренно гидрофильного ПГБ и гидроксильными группами ПЭГ за счет водородных связей.

При смешении ПЭГ (ММ 400 кДа) с концентрацией 50 ÷ 90 масс.% по отношению к ПГБ в среде органического растворителя, например, 1,2-

дихлорэтана и муравьиной кислоты, наблюдается формирование устойчивого геля [181].

При относительно невысоких концентрациях ПЭГ (менее 10 масс.%) наблюдается связывание концевых гидроксильных групп полимера с функциональными группами ПГБ, образуя флуктуационную сетку взаимодействий, где макромолекулы ПЭГ выступают в качестве эффективного пластификатора [182]. Более высокие молекулярные массы ПЭГ приводят к снижению совместимости и повышению вязкости растворов [183].

Именно поэтому для улучшения механических свойств волокнистых материалов на основе ПГБ и ПЭГ и во избежание гелеобразования прядильных растворов был использован ПЭГ в диапазоне концентраций, не превышающий 4 масс.%.

Электропроводность раствора, как один из параметров прядильного раствора, влияет на средний диаметр получаемых волокон. Поэтому исследование влияния этого параметра прядильного раствора на основе ПГБ и ПЭГ на получаемые волокна, является важной задачей. Согласно Коракот и др.[184], электропроводность раствора ПГБ в хлороформе составляет приблизительно 0,07 мкС/см, оставаясь неизменной при повышении концентрации раствора от 10 до 16%. По сравнению с диапазоном проводимости проводящих полимеров и проводящих полимерных композитов [185], ПГБ относится к группе полупроводников. Введение в прядильные растворы электроактивных полимеров способствует повышению электрической проводимости системы, что достаточно важно, т.к. увеличение проводимости уменьшает диаметр полимерного волокна [186][176].

На рис. 31 представлена зависимость электропроводности прядильного раствора ПГБ/ПЭГ от молекулярной массы используемого ПЭГ. Из рис. 31 видно, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ электропроводность

раствора уменьшается. Такая зависимость наблюдалась и в других исследованиях [187][188]. Это явление можно объяснить тем, что повышение ММ ПЭГ приводит к большим межмолекулярным взаимодействиям за счет водородных связей, что приводит к уменьшению полярности карбонильных групп ПГБ, и как следствие, снижению электропроводности раствора.

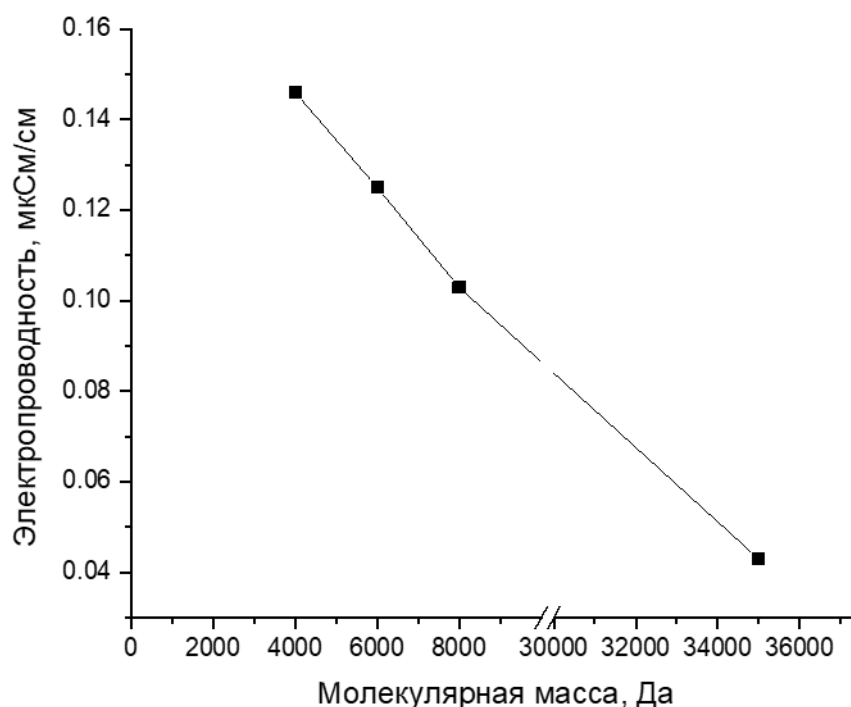
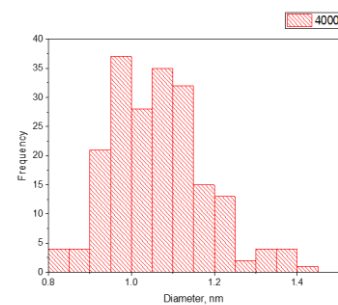
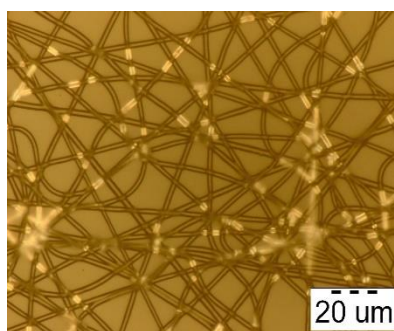
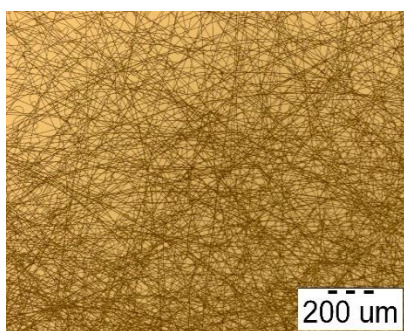
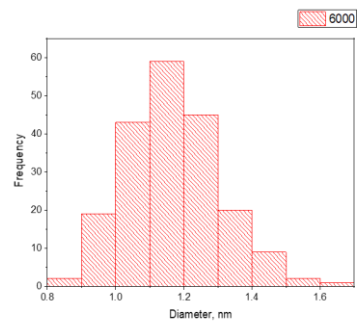
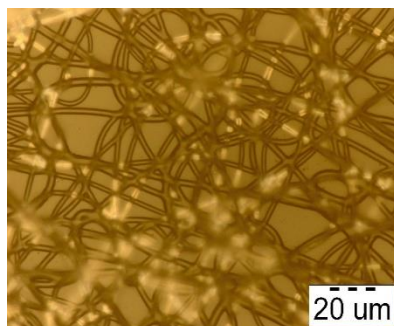
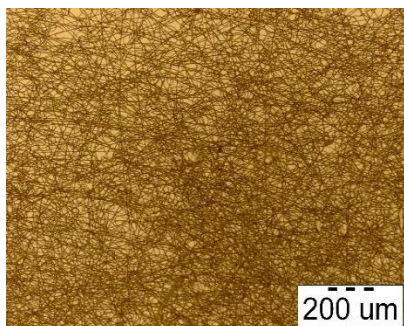


Рисунок 31. Зависимость электропроводности раствора ПГБ/ПЭГ от ММ ПЭГ

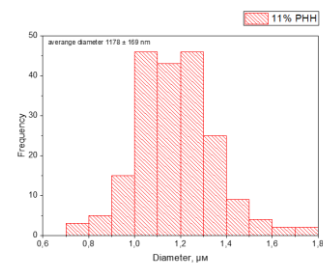
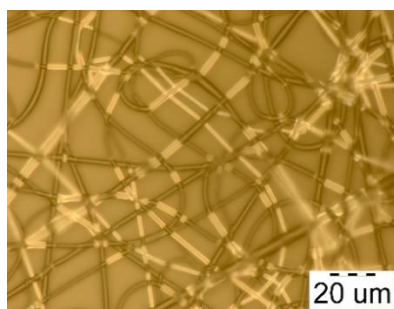
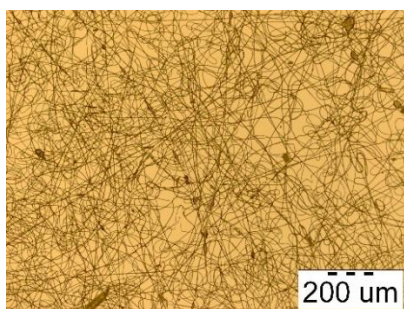
Закономерно, что увеличение диаметра полимерного волокна прямо пропорционально вязкости раствора и обратно пропорционально его электропроводности: увеличение молекулярной массы ПЭГ с 4000 до 35000 Да приводит к росту размера среднего диаметра ПГБ/ПЭГ волокон на 5 – 10% с $1,067 \pm 0,114$ мкм до $1,196 \pm 0,137$ мкм [189], см. рис. 32 и 33.



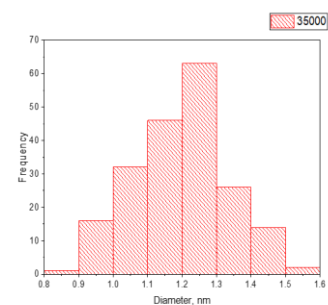
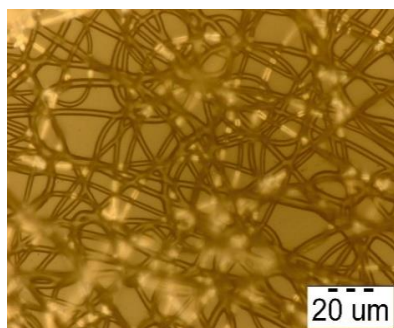
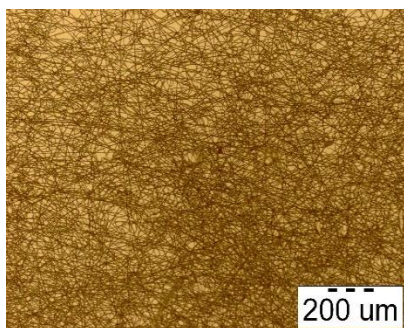
а)



б)



в)



д)

Рисунок 32. Фотографии волокон ПГБ/ПЭГ с различной ММ ПЭГ, кДа: а) 4; б) 6; в) 8; д) 35.

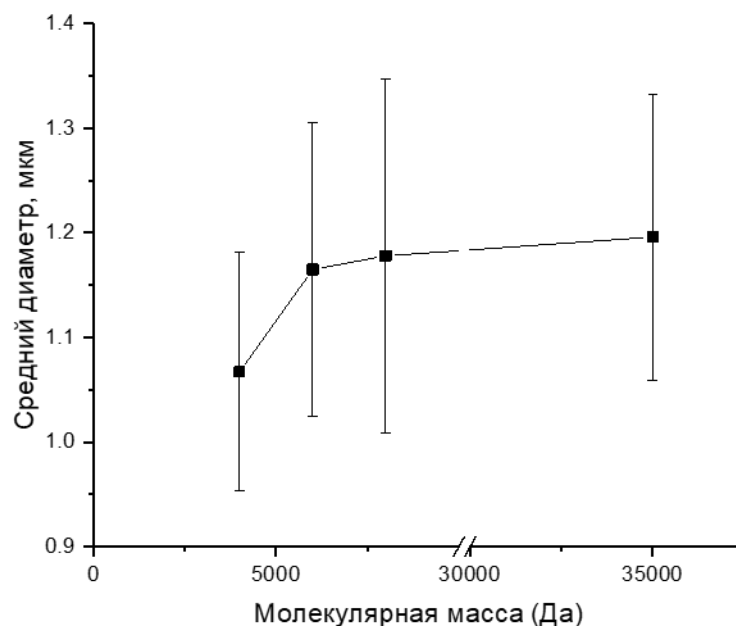


Рисунок 33. Влияние ММ ПЭГ на средни диаметр волокна ПГБ/ПЭГ

Как видно из фотографий (см. рис. 32), введение ПЭГ в прядильный раствор способствует получению бездефектных волокон, поскольку отсутствуют капли, бусины на ниточке и поверхностные дефекты.

Анализируя распределение диаметров волокон по размеру и возможность образования бездефектных гладких волокон, можно сказать, что наиболее узкое и равномерное распределение наблюдается для ПГБ/ПЭГ волокон при ММ ПЭГ 8 кДа, именно эта молекулярная масса полимера будет использоваться в дальнейших исследованиях.

3.3.2. Влияние концентрации ПЭГ на свойства прядильного раствора и характеристики получаемых ПГБ/ПЭГ волокон

Как указывалось ранее в работе для получения волокон на основе ПГБ был использован ПЭГ с ММ 8кДа.

Влияние доли ПЭГ в прядильном ПГБ/ПЭГ растворе на электропроводность представлено на рисунке 34.

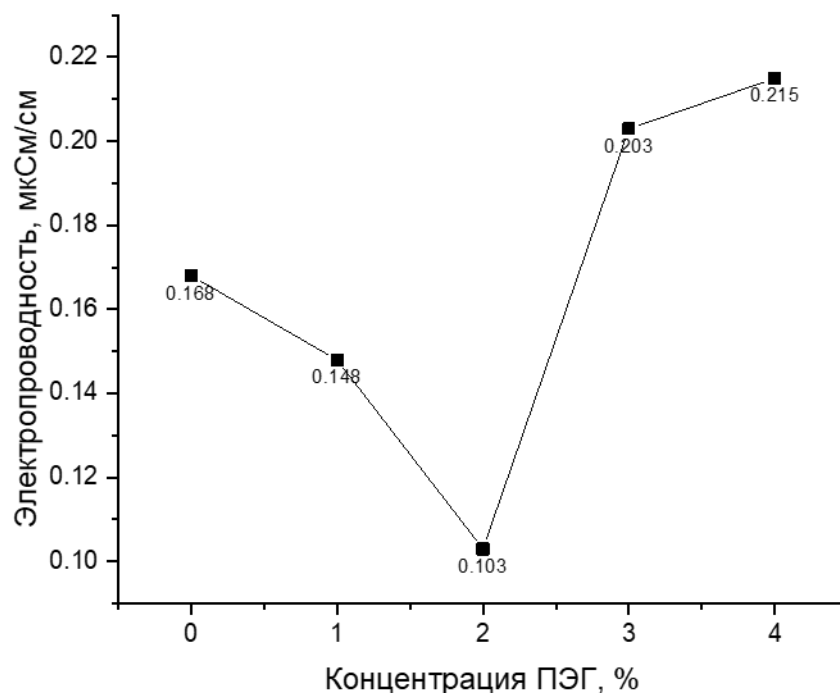
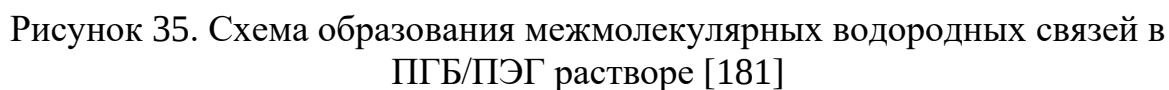


Рисунок 34. Зависимость электропроводности ПГБ/ПЭГ растворов от концентрации ПЭГ

Как видно из рис. 34 увеличение доли ПЭГ 8000 Да в прядильном растворе приводит к экстремальной зависимости при повышении концентрации полиэтиленгликоля с 1 до 4 масс. %: электропроводность раствора сначала снижается на 40% от 0.168 до 0.103 мкСм/см, что соответствует концентрации ПЭГ равной 2 масс. %, затем увеличивается с 0.103 до 0.215 мкСм/см. Экстремальные зависимости электропроводности полимерных растворов наблюдались и ранее [190] [191], где причиной снижения электропроводности считалось образование межмолекулярной водородной связи между ПЭГ и полиэтиленом (3,4 -тилендиокситиосен), а увеличения – наличие «свободных» макромолекул ПЭГ в растворе, не связанных с ПГБ.

Образование межмолекулярных водородных связей между ПГБ и ПЭГ представлено на рис. 35.

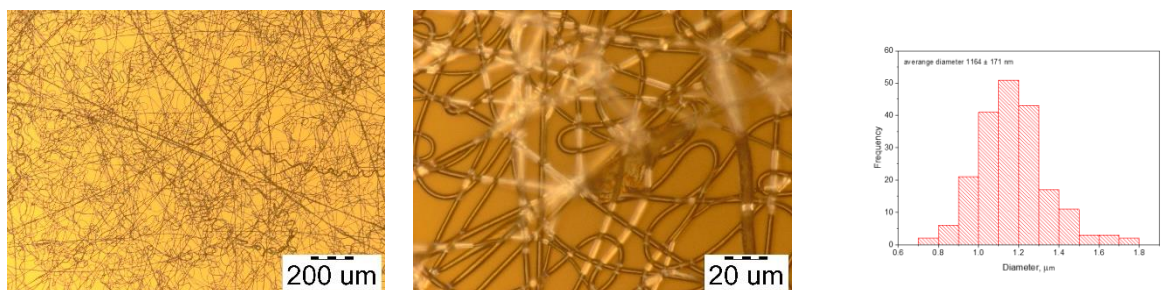


Концентрация ПЭГ, %	Вязкость, мПа.с
0	315
1	378
2	368
3	394
4	428

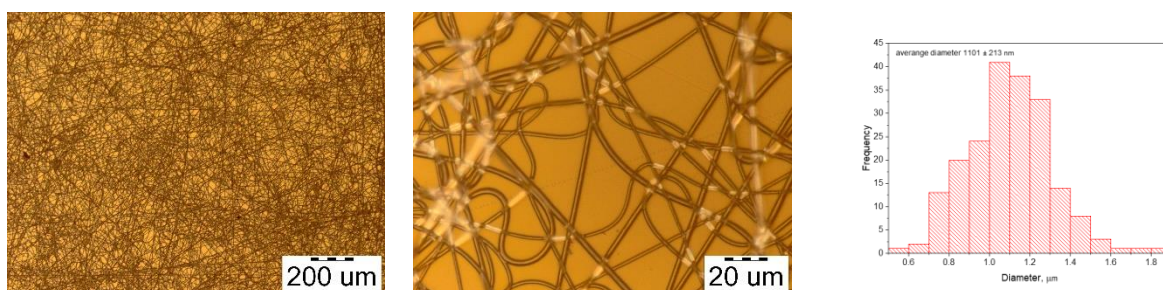
Рисунок 36. Зависимость вязкости от концентрации ПЭГ в прядильном ПГБ/ПЭГ растворе

На рисунке 37 представлены фотографии и диаграммы распределения диаметров электроформованных волокон ПГБ/ПЭГ с различной долей ПЭГ.

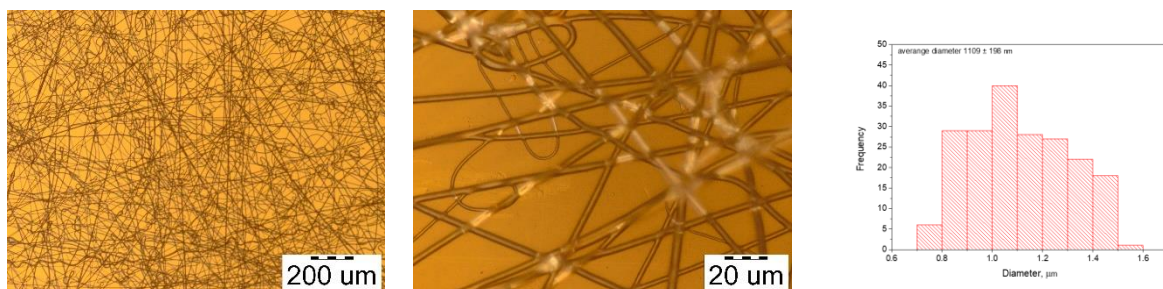
Как видно из фотографий, введение ПЭГ во всем диапазоне изучаемой концентрации, приводит к получению малодефектных и бездефектных волокон. Следует заметить, что процесс электроформования остаётся стабильным для всех полученных образцов ПГБ/ПЭГ волокон.



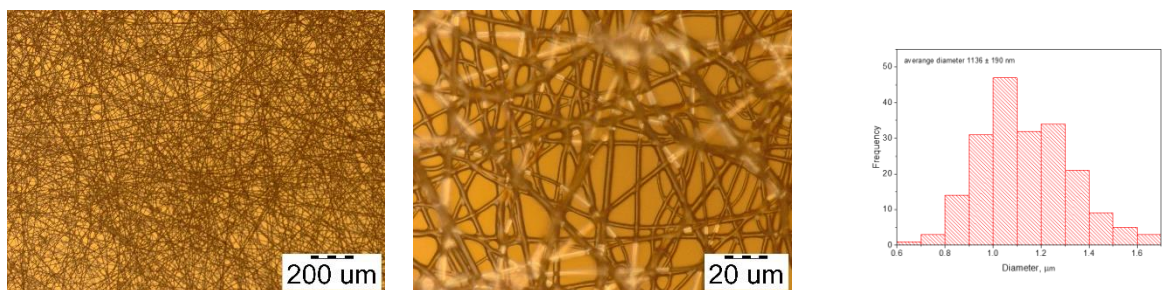
(a)



(б)



(B)



(д)

Рисунок 37. Фотографии и диаграммы распределения диаметров ПГБ/ПЭГ волокна при концентрации ПЭГ, масс.% (а) – 1, (б) – 2, (в) – 3, (г) – 4.

Увеличение концентрации ПЭГ в прядильном растворе несколько снижает средний диаметр полученного ПГБ/ПЭГ волокна и находится в диапазоне от 1,1 до 1,18 мкм. (см. рисунок 38). Также из диаграмм распределения следует, что введение ПЭГ в состав волокнистого материала на основе ПГБ и ПЭГ, приводит к сужению диапазона распределения диаметров. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [192][54]. Лейла и др. показали, что добавление ПЭГ приводило к уменьшению среднего размера волокон ПЛА/ПЭГ и сужению их распределения по размерам [193]. Мануэль и др. [194] в своих исследованиях показали, что ПКЛ продемонстрировал хорошую совместимость с ПЭГ, поскольку в смесях полимеров не наблюдалось разделения фаз. В целом, при добавлении ПЭГ в раствор ПКЛ было получено более узкое распределение волокон и меньший диаметр волокон. Этот эффект связан с увеличением растягивающей способности волокон, содержащих пластифицирующий агент, в процессе электроформования. В работе [195] сообщили об уменьшении диаметра волокон ПЛА, вызванном пластифицирующим действием ПЭГ, что согласуется с нашими результатами.

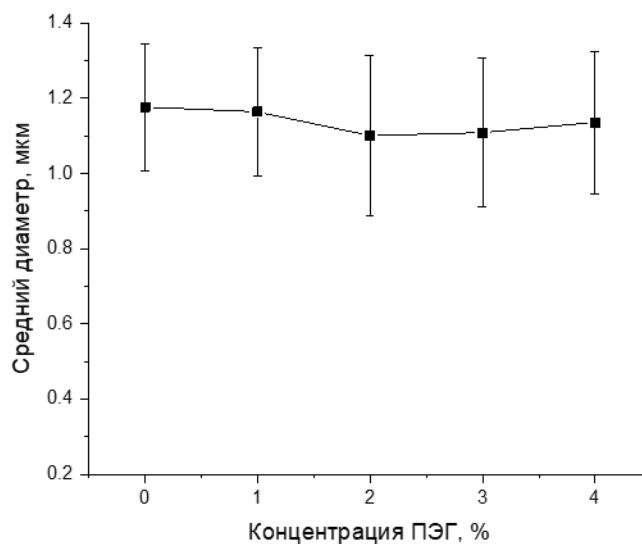


Рисунок 38. Зависимость среднего диаметра волокна на основе ПГБ/ПЭГ от концентрации ПЭГ

На рисунке 39 представлены спектры ПГБ/ПЭГ волокнистых матов в диапазоне 600–4000 см⁻¹.

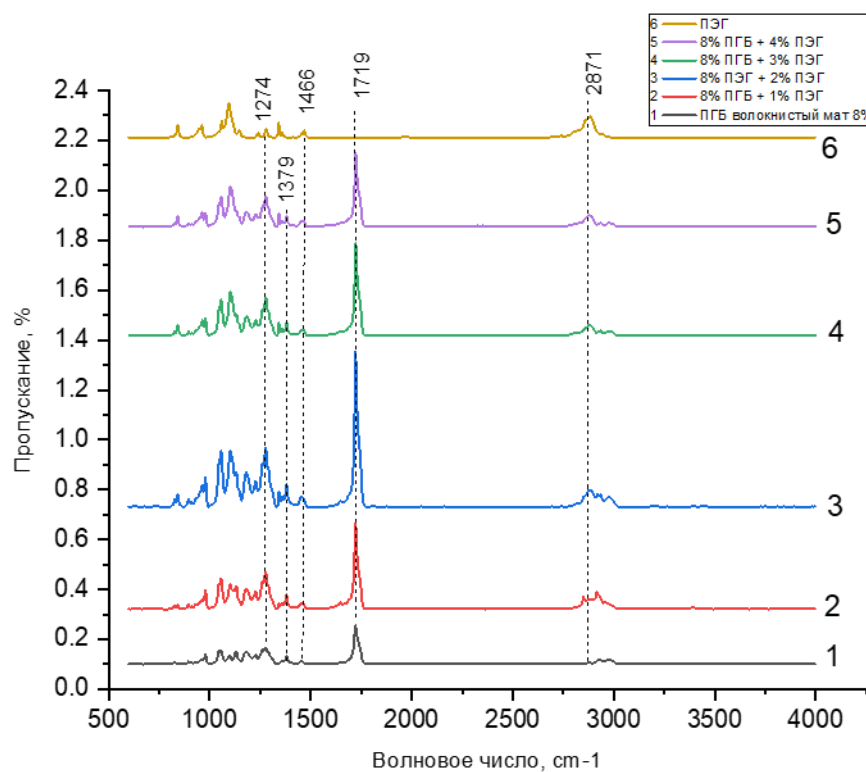
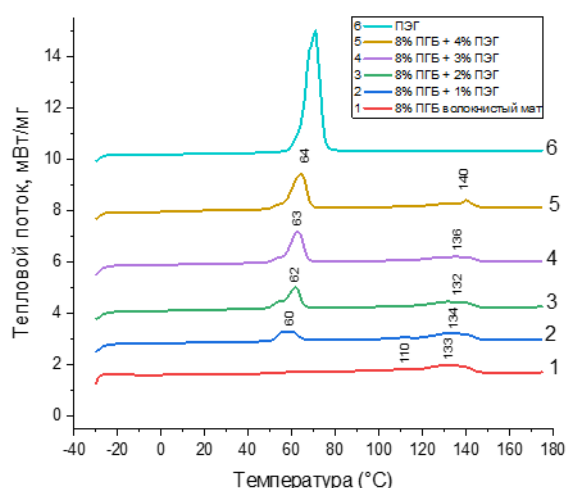


Рисунок 39. ИК-спектр ПГБ/ПЭГ волокон

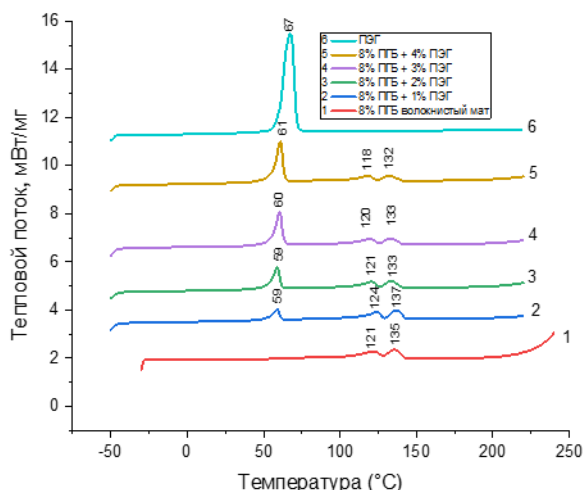
Кроме характеристических полос поглощения, принадлежащим ПГБ, описанных в п.3.2.2, присутствуют полосы валентных колебаний групп простого эфира ПЭГ при 1109 см^{-1} , 1056 см^{-1} (С-О) [196]. Полосы при $3000\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ связаны с асимметричными колебаниями растяжения CH_3 , CH_2 и симметричными колебаниями растяжения CH_2 [197]. Гидроксильную функциональную группу (-ОН) можно четко увидеть в спектре полученного материала по наличию двух полос: при 1591 см^{-1} (связана с деформацией -ОН группы) и при 3409 см^{-1} , связанной с растяжением -ОН группы, участвующей в образовании водородной связи.

3.3.3. Влияние концентрации ПЭГ на свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов

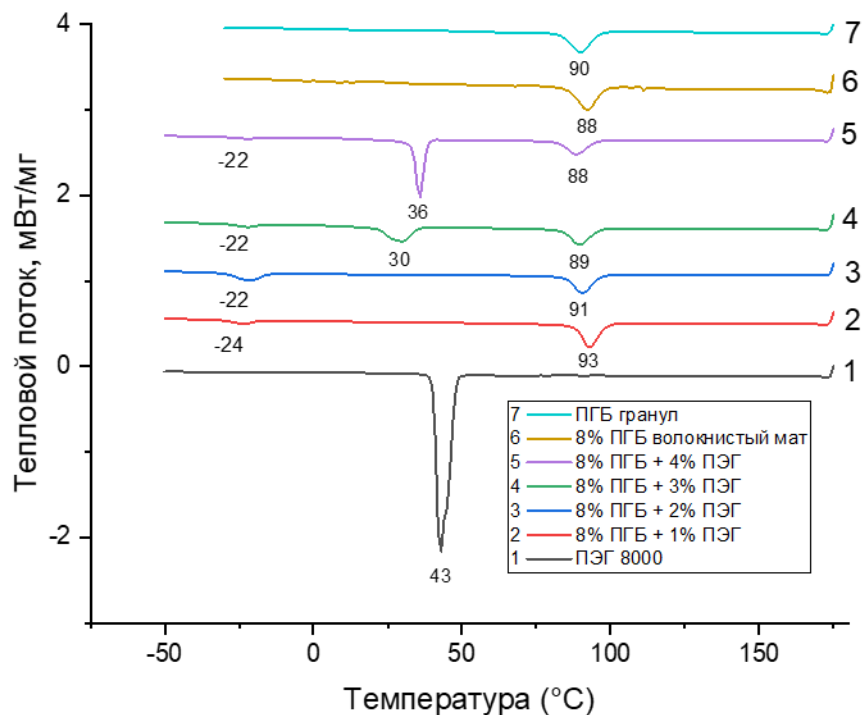
Изучение термических свойств дает информацию о структуре и организации полимерных материалов. Результаты первого и второго нагрева ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (концентрация ПГБ 8 масс.%) при различных концентрациях ПЭГ в прядильном растворе представлены на рис. 40 и в таблице 16.



а)



б)



в)

Рисунок 40. ДСК-кривые ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при разных доле ПЭГ:
(а) первый нагрев; б) второй нагрев; в) охлаждение

Таблица 16. Результаты анализа ДСК-кривых волокнистых матов на основе ПГБ/ПЭГ

Первый нагрев						
Концентрация ПЭГ, масс. %	T _{ст} , °C	T _{п,ПЭГ} , °C	T _{п,ПГБ} , °C		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
Второй нагрев						
0	−2.70	-	121.7	135.3	44.10	28.2
1	-4.42	59	124	137	37.48	28.9
2	-7.27	59	121	133	31.77	27.2
3	-7.37	60	120	133	30.5	28.7
4	-14.55	61	118	132	25.89	26.6

Пик при 67 °С соответствует температуре плавления ПЭГ [198]. При увеличении содержания ПЭГ в волокнистых материалах на основе ПГБ и ПЭГ, температура плавления ПЭГ в полимерных матах несколько увеличивается с 60 до 64°С при первом нагреве и с 59 до 61 °С – во втором нагреве, при повышении доли полиэтиленгликоля с 0 до 4 масс.%. Это можно объяснить тем, что при концентрации ПЭГ более 2 масс.% наблюдается образование областей ламелярных кристаллитов, не связанных с образованием Н-комплексов ПЭГ и ПГБ.

Температура плавления ПГБ представлена двумя пиками при 112°С и 132-137 °С [199]. Наличие двух пиков плавления ПГБ сохраняется при втором нагреве и изменяется в среднем на 2 – 4 °С.

Температура стеклования волокнистых материалов 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.

При изучении процесса кристаллизации появились пики кристаллизации в области 30 – 36 °С (рисунок 40в и таблица 17) при концентрации ПЭГ в прядильном растворе 3 и 4 масс.%. При охлаждении температура кристаллизации ПЭГ составила 43 °С. Таким образом можно предположить, что часть ПЭГ, не взаимодействующая с макромолекулами ПГБ, кристаллизуется при пониженной температуре в указанном диапазоне. При концентрации ПЭГ 1 и 2 масс.% наблюдается образование общей аморфной фазы и отдельных кристаллических областей каждого полимера. Когда доля ПЭГ в полимерном ПГБ/ПЭГ растворе невелика (1 и 2 масс.%), можно предположить, что макромолекулы ПЭГ взаимодействуя посредством межмолекулярной водородной связи, с макроцепями ПГБ, кристаллизуется при низких температурах (-22°С).

Степень кристалличности ПГБ в волокнистых ПГБ/ПЭГ матах составляет примерно 27% и изменяется незначительно при увеличении концентрации ПЭГ с 1 до 4 масс.%. Причиной может служить то, что макромолекулы ПЭГ взаимодействуя с макромолекулами ПГБ, плохо интегрируется в кристаллическую структуру ПГБ, оставаясь преимущественно в аморфных областях между кристаллами ПГБ.

Таблица 17. Результаты анализа охлаждения волокнистых матов на основе ПГБ/ПЭГ с концентрацией ПГБ 8 масс.%

Образцы	$T_{с,ПЭГ}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{с,ПЭГ}, \text{Дж/г}$	$T_{с,ПГБ}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{с,ПГБ}, \text{Дж/г}$
ПГБ гранулы	-	-	90.0	-
ПГБ волокнистый мат 8%	-	-	92.2	44.6
1 масс.% ПЭГ	-23.9	-7.1	93	-24.1
2 масс.% ПЭГ	-21.6	-15.9	91	-30.7
3 масс.% ПЭГ	-22.0	-5.5	89	-30.3
4 масс.% ПЭГ	-22.1	-3.5	88	-36.9
ПЭГ гранулы	43	-	-	-

Из литературы известно, что введение ПЭГ может как повышать, так и понижать степень кристалличности второго полимера. Назари и соавторы [200] исследовали влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ) на термические свойства волокнистых матов полилактид/полиэтиленгликоль (ПЛА/ПЭГ) в соотношении полимеров 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70. Результаты показали, что увеличение количества ПЭГ приводит к понижению температур T_c и T_g вследствие улучшения способности цепочки к перегруппировке. Это приводит к более легкой кристаллизации и увеличению кристалличности (X_c) ПЛА с 0.7 до 53.4 %. Повышение кристалличности или уменьшение аморфной фазы также может быть обусловлено увеличением степени стеклования кристаллизованного пластифицированного ПЛА.

Наличие двух фаз ПГБ определяется и методом ИК-спектроскопии: кристаллическую фазу характеризуют пиками 1721 см^{-1} [201][87], 1275 , 1227 и 979 см^{-1} [202], аморфную – пиками при 1180 см^{-1} и скрытым пиком в области $1735\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ [203][204].

В ходе работы для анализа степени кристалличности ПГБ в волокнистых ПГБ/ПЭГ материалах были выбраны для рассмотрения колебания группы C=O для кристаллической и аморфной фазы.

ИК-спектры полученных ПГБ/ПЭГ волокнистых нетканых материалов и результаты деконволюции спектров представлены на рис. 41 и в таблице 18.

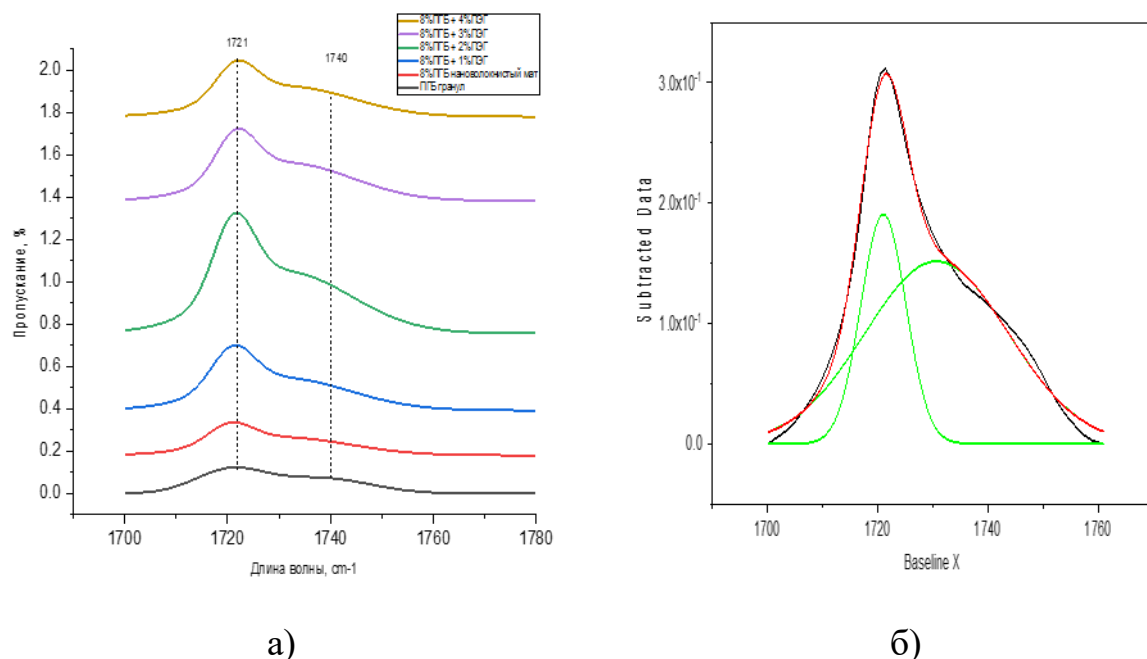


Рисунок 41. ИК-спектры ПГБ, ПГБ/ПЭГ и ПЭГ в диапазоне $1700\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ (а) и деконволюция (б) для 8масс.% ПГБ + 1 масс.% ПЭГ.

Как видно из таблицы 18, доля кристаллической фазы ПГБ в исходном материале, гранулах, выше, чем в волокнах ПГБ, что свидетельствует о том, что при выбранных технологических и рецептурных параметрах электроформования и высокой скорости выхода растворителя из волокна происходит уменьшение доли кристаллической фазы ПГБ и увеличение аморфной.

Таблица 18 Результаты деконволюции ИК-спектров ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов в диапазоне 1700-1780 cm^{-1} .

Образец	C=O (Кристаллическая)			C=O (аморфная)		
	ν, cm^{-1}	Высота пика	Доля фазы, %	ν, cm^{-1}	Высота пика	Доля фазы, %
ПГБ гранулы	1720.6	0.11	53.9	1738.4	0.07	46.1
0 масс.% ПЭГ	1720.5	0.09	27.4	1731.0	0.08	72.6
1 масс.% ПЭГ	1721.0	0.19	28.8	1730.7	0.15	71.2
2 масс.% ПЭГ	1721.2	0.36	27.9	1731.4	0.29	72.1
3 масс.% ПЭГ	1721.7	0.21	27.5	1731.9	0.18	72.5
4 масс.% ПЭГ	1721.7	0.16	26.3	1731.8	0.14	73.7

Таким образом, суммируя можно сказать, что степень кристалличности любого из компонентов в полимерном волокнистом материале уменьшается по мере роста содержания другого компонента.

Рентгенограммы ПГБ/ПЭГ волокнистых матов представлены на рисунке 42 и в таблице 19. Два пика в угловых положениях $2\theta \approx 13,5^\circ$ и 17° соответствуют плоскости кристалла ПГБ (020) и (110) [205][206][207]. Когда концентрация ПЭГ превышает 2 масс.%, отчетливо проявляются два пика под углами $2\theta \approx 19^\circ$ и $2\theta \approx 23^\circ$, соответствующие плоскости кристаллов ПЭГ (120) и (032) [208][209].

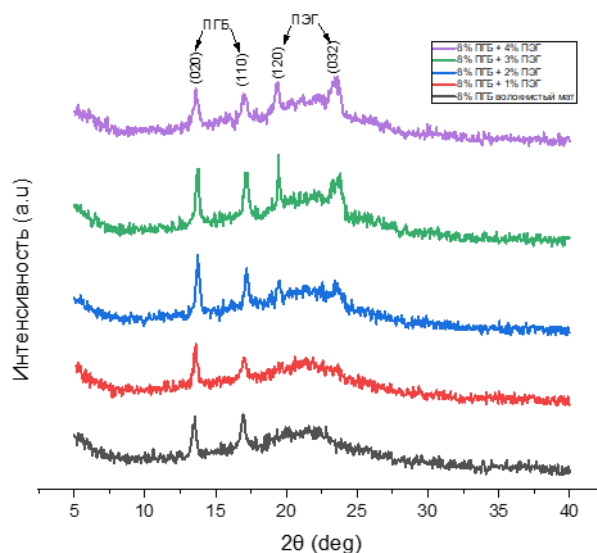


Рисунок 42. Рентгенограммы ПГБ/ПЭГ волокнистых матов

Аналогичные результаты были получены и другими исследователями. В работе [210] было показано снижение степени кристалличности мембраны ПГБ/ПЭГ с 70% (для ПГБ) до 45% (при добавлении 30%ПЭГ).

Параметры элементарной орторомбической ячейки кристаллической фазы ПГБ, согласно работе [211] составляют: $a = 0,576$, $b = 1,32$ $c = 0,596$ нм.

В таблице 19 приведены результаты измерения степени кристалличности ПГБ/ПЭГ волокнистых матов, полученные тремя различными методами. Можно видеть, что кристалличность, измеренная с помощью ДСК и ИК, дают сопоставимые результаты. Значения степени кристалличности полученных полимерных материалов, с долей ПГБ 8 масс.% в прядильном растворе, измеренные с помощью XRD, значительно ниже.

Таблица 19. Степень кристалличности ПГБ/ПЭГ волокнистых матов

Доля ПЭГ, масс.%	$X_{XRD}, \%$	$X_{ДСК}, \%$	$X_{ИК}, \%$
0	18.5	26.3	27.4
1	16.9	27.4	28.8
2	17.6	26.5	27.9
3	20.7	28.0	27.5
4	18.0	27.9	26.3

Влияние изменения степени кристалличности полученных полимерных волокнистых нетканых материалов оказывает на механические характеристики ПГБ/ПЭГ матов. Диаграммы напряженно–деформированного состояния ПГБ (8 масс.%)/ПЭГ волокнистых матов с различной концентрацией ПЭГ представлены на рисунке 1 Приложения А и в таблице 20.

Таблица 20. Механические свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых матов

ПЭГ, масс.%	σ , МПа	E , МПа	ε , %
0	3.6 ± 0.2	232.3 ± 28.7	58 ± 21
1	2.4 ± 0.1	134.5 ± 8.3	61.8 ± 16.9
2	2.5 ± 0.1	162.6 ± 7.8	87.7 ± 10.3
3	2.3 ± 0.1	142.8 ± 8.4	121.1 ± 5.8
4	2.1 ± 0.1	183.6 ± 12.3	69.5 ± 8.3

Как видно из таблицы, введение ПЭГ в структуру волокнистых материалов в диапазоне 1 – 4 масс.% уменьшает на 50 – 60% прочность на разрыв волокнистых 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). Как было показано выше, 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.% можно объяснить образованием отдельной кристаллической фазы полиэтиленгликоля. В работах [194] [27] авторами наблюдались аналогичные зависимости при введении ПЭГ в смеси с ПКЛ и ПЛА, соответственно.

Таким образом, можно сказать, что ПЭГ и ПГБ при образовании волокнистых материалов методом электроформования при изменении концентрации ПЭГ в диапазоне 1 – 4 масс.% образуют две самостоятельные кристаллические фазы, а смешение наблюдается только в аморфных областях. Оптимальная концентрация ПЭГ составляла 2 масс.%.

3.3.4. Влияние молекулярной массы ПЭГ на свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых матов

Молекулярная масса является основным фактором, влияющим на текучесть и другие свойства полимеров.

На рисунке 43 и в таблице 21 представлены результаты ДСК-анализа полученных волокнистых материалов на основе ПГБ (8 масс.%) и ПЭГ (2 масс.%) из хлороформа с различной ММ ПЭГ. Как видно из рис. 40 и таблицы 20, при первом нагреве плавление полученных материалов характеризуется пиком при 134-142 °С, что соответствует температуре плавления ПГБ. При

втором нагреве появляются два пика плавления ПГБ, во многих работах наблюдалось аналогичное явление для ПГБ [212] [213]. Согласно результатам работы [213], такое поведение может указывать на тенденцию к бимодальному распределению размеров кристаллитов в результате изменений молекулярной массы из-за случайного разрыва длинных цепей чистого полимера. С другой стороны, согласно Мария и соавт. [214], появление двух пиков обусловлено перекристаллизацией молекул в процессе нагревания. Второй пик при 60 °С соответствует температуре плавления ПЭГ.

При изменении молекулярной массы ПЭГ с 4000 до 35000 Да температура плавления ПЭГ практически не меняется и остается в диапазоне 59 – 60 °С, в то время как температура плавления ПГБ снижается со 141 до 135 °С. Кристалличность ПГБ практически не меняется при изменении молекулярной массы ПЭГ.

Полученные зависимости подтверждаются и исследованием методом деконволюции ИК-спектров волокнистых ПГБ/ПЭГ материалов с различной молекулярной массой ПЭГ в диапазоне от 4 кДа до 35 кДа по соотношению кристаллической и аморфной областями ПГБ. Как было показано, что изменение ММ ПЭГ в представленных диапазонах концентраций не оказывает существенного влияния на изменение степени кристалличности ПГБ, см. рис.1 и таблицу 1 Приложения Б.

При втором нагреве плавление полученных волокнистых структур характеризуется тремя пиками (рис. 43б). Первый пик при 119-126°С соответствует плавлению «несовершенных» кристаллов ПГБ. Второй пик наблюдается приблизительно при температуре 133-140°С и соответствует плавлению «идеальных» кристаллов, полученных в результате перекристаллизации ПГБ. Температура плавления ПГБ увеличивается с 119 до 127 °С для первого пика и с 133 до 140 °С для второго пика при повышении

ММ ПЭГ. Таки образом, можно констатировать, что введение более высокомолекулярного ПЭГ приводит к формированию более упорядоченной структуры ПГБ. По мере увеличения молекулярной массы ПЭГ температура плавления ПЭГ также растет с 57 до 63 °С, что также свидетельствует о получении более структурированной кристаллической фазы ПЭГ, что несколько отличается от температуры первого нагрева.

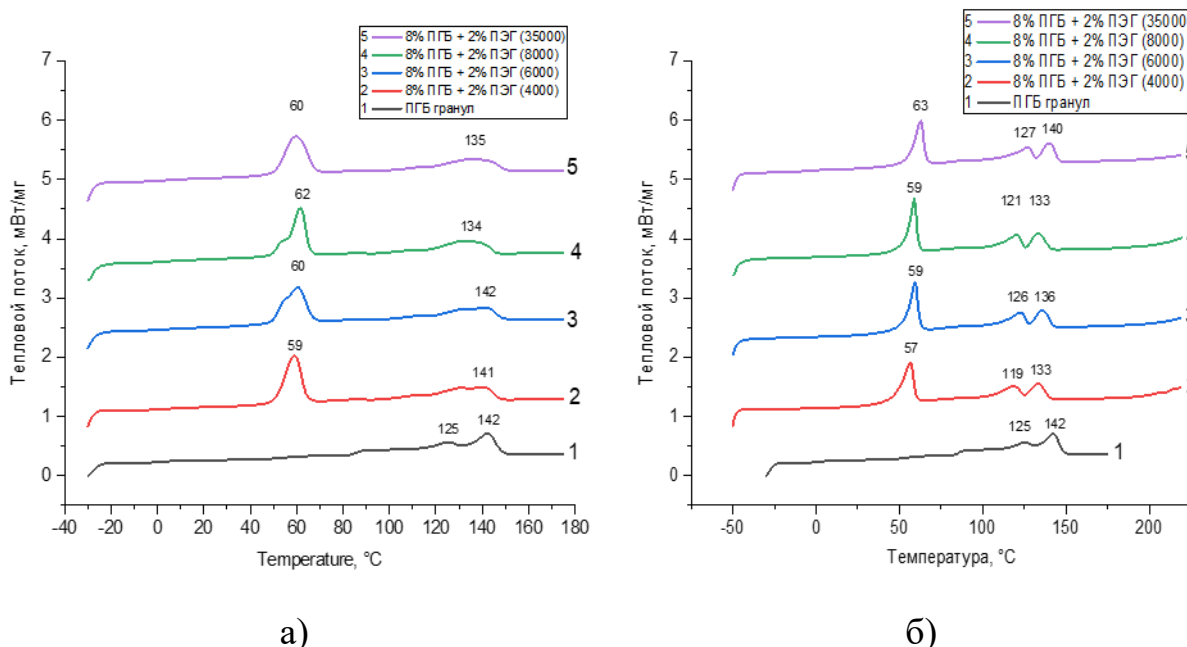


Рисунок 43. ДСК-кривые ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (первый (а) и второй (б) нагрев) при различных молекулярных массах ПЭГ

Следует заметить, что изменение молекулярной массы ПЭГ практически не влияет на кристалличность ПГБ, что наблюдалось и при первом нагреве материала.

Фэнг и др. [215] в своем исследовании показали, что, когда ММ ПЭГ составляет менее 6000 г/моль, кристалличность смесей ПЛА/ПЭГ снижается на 12 % с 50.81 до 38.26 % с увеличением молекулярной массы ПЭГ вследствие лучшей смешиваемости и пластифицирующего эффекта ПЭГ с более низкой молекулярной массой. Однако, когда ММ ПЭГ превышает 6000 г/моль, кристалличность смесей в определенной степени повышается из-за более

медленной сегментарной подвижности макромолекулярных цепей и более плотной упаковки ПЭГ с высокой молекулярной массой.

Таблица 21. Результаты нагрева ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при различных молекулярных массах ПЭГ.

ММ ПЭГ, Да	T _с ПГБ, °C	T _{пл} , ПЭГ, °C	ΔH _п , ПЭГ, Дж/г	T _п , ПГБ, °C		ΔH _п , ПГБ, Дж/г	X _{ДСК} , ПГБ %
Первый нагрев							
ПГБ гранулы	-	-	-	125	142	56.0	38.3
4000	2.6	59	40.5	141		33.9	29.0
6000	2.7	60	38.8	142		31.4	26.9
8000	2.0	62	38.4	134		30.9	26.5
35000	3.4	60	40.6	135		33.1	28.3
Второй нагрев							
ПГБ гранулы	-	-	-	129	143	43.5	29.8
4000	-10.6	57	35.8	119	133	32.0	27.4
6000	-5.0	59	34.7	126	136	33.8	28.9
8000	-7.3	59	33.6	121	133	31.8	27.2
35000	0.3	63	32.6	127	140	35.9	30.7

Кривые охлаждения представлены на рисунке 44. Первый пик при 89–93 °C соответствует температуре кристаллизации ПГБ. Второй пик при -24 – -18 °C соответствует температуре кристаллизации ПЭГ. По мере увеличения молекулярной массы ПЭГ температура кристаллизации ПГБ и ПЭГ также повышается.

Аналогичное влияние на температуру кристаллизации, а также температуру плавления было также отмечено Цзяньвэем и соавторами в работе [216] при изучении влияния молекулярной массы полиэтиленгликоля на пластификацию полимолочной кислоты. В работе было показано, что ПЭГ пластифицировал аморфные домены ПЛА, что привело к повышенной подвижности ПЛА.

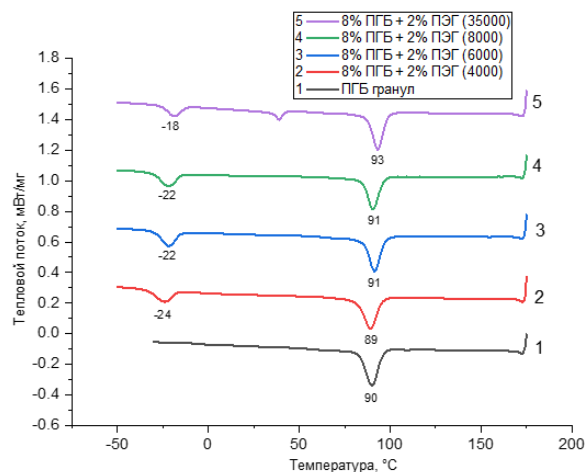
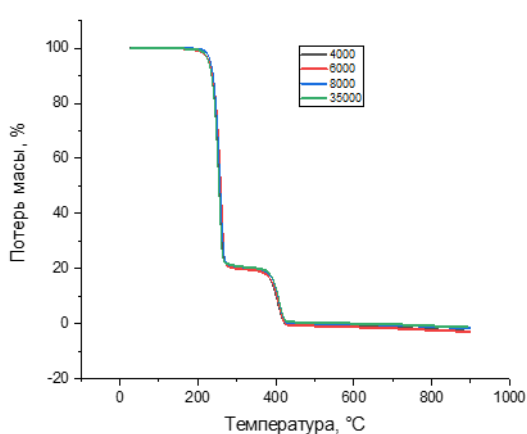


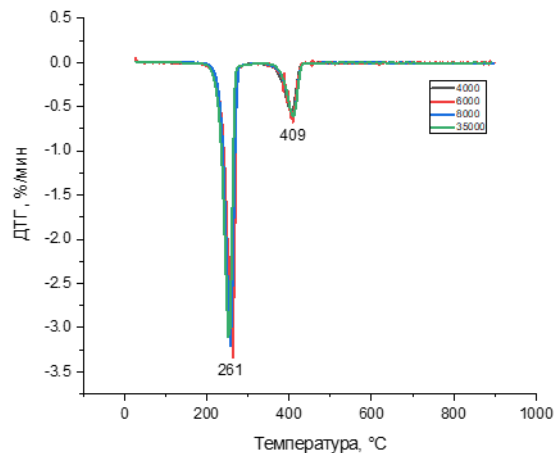
Рисунок 44. ДСК-кривые ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (охлаждение) при различных молекулярных массах ПЭГ

Изучение термических свойств волокнистых материалов на основе ПГБ и ПЭГ [49] термогравиметрическим методом показало (см. рис. 45 (а и б) и таблицу 22), что процесс термической деструкции ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов состоит из двух стадий:

- 1 разложение ПГБ с потерей массы около 80% в диапазоне температур от 232-239 °С до 264-268 °С;
- 2 деструкция ПЭГ с потерей массы около 20%, которая начинается с 382-387 °С и заканчивается 419-425 °С.



а)



б)

Рисунок 45. ТГ и ДТГ ПГБ/ПЭГ волокнистых матов (охлаждение) при различных молекулярных массах ПЭГ.

Таблица 22. Результаты термогравиметрического анализа ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при различных молекулярных массах ПЭГ

ММ ПЭГ, Да	T _{onset 1} , °C	T _{d,1} , °C	Потеря массы, %	T _{onset 2} , °C	T _{d,2} , °C	Потеря массы, %
4000	239	264	79.2	382	419	20.8
6000	235	268	79.3	385	422	20.7
8000	238	268	78.5	386	424	21.5
35000	232	264	78.5	387	425	20.5

В работе[217] авторами были получены аналогичные результаты термической деструкции пленок ПГБ/ПЭГ, содержащих эфирное масло гвоздики. Стоит отметить, что молекулярная масса ПЭГ в изученном диапазоне не показывает влияния на закономерности протекания термической деструкции волокнистых материалов на основе ПЭГ и ПГБ. Поэтому можно регулировать транспортные свойства пленок управляя степенью кристалличности полимерии на стадии формирования пленок из раствора.

Результаты испытания на прочность ПГБ (8 масс.%) /ПЭГ (2 масс.%) волокнистых матов с различной молекулярной массой ПЭГ представлены на рисунке 1 Приложения В и в таблице 23.

Таблица 23. Механические свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при различных молекулярных массах ПЭГ

ММ ПЭГ, Да	Предел прочности при разрыве, σ (МПа)	Модуль Юнга, Е (МПа)	Удлинение при разрыве, ϵ (%)
4000	2.7 ± 0.2	218.0 ± 21.9	66.3 ± 16.2
6000	2.8 ± 0.1	212.1 ± 20.7	100.3 ± 5.0
8000	2.5 ± 0.1	162.6 ± 7.8	87.7 ± 10.3
35000	2.4 ± 0.1	188.8 ± 23.0	56.3 ± 22.3

Как видно из таблицы 23, предел прочности волокнистого материала при растяжении изменяется незначительно, с тенденцией уменьшения с $2,7 \pm 0,2$ МПа до $2,4 \pm 0,1$ МПа при увеличении ММ ПЭГ до 35000 Да. Относительное удлинение при этом носит немонотонный характер: значения ϵ увеличивалось

с $66,3 \pm 16,2 \%$ до $100,3 \pm 5,0$, соответствующего 6000 Да ПЭГ, а затем снижалось до $56,3 \pm 22,3 \%$ с увеличением ММ ПЭГ до 35000 Да [218].

Аналогичные зависимости прочностных характеристик при растяжении были также получены Норзитой и соавторами [219] при изучении влияния различных молекулярных масс и концентрации полиэтиленгликоля на механические характеристики и морфологию пленок его с крахмалом. Низкомолекулярный ПЭГ имеет короткую цепь, что позволяет макромолекулам ПЭГ взаимодействовать с полимерными цепями ПГБ в аморфной фазе, что и приводит к повышению относительного удлинения. Повышение ММ ПЭГ приводит к образованию отдельных, не связанных друг с другом доменов полимеров, что и приводит к снижению удлинения полимерного материала.

3.3.5. Применение ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов в качестве фильтрационных элементов

3.3.5.1. Влияния выдержки в воде ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов на их свойства

На основании приведенных выше исследований было показано, что наличие ПЭГ в составе волокнистого ПГБ/ПЭГ материала улучшило его физико-механические характеристики. После придания полученным методом электроспиннинга волокнистым материалам заданной пористости и эксплуатационных характеристик, а также наличие большой площади поверхности, позволяют применять их для изготовления высокоэффективных фильтров.

В ходе работы была исследована пористость волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ, см. таблицу 1, Приложения Г и рис.46., на котором представлена зависимость среднего значения пористости материалов,

полученных при концентрации ПГБ 8 масс.% и ММ ПГБ 500 кДа, ММ ПЭГ 8 к Да, расстоянии между иглой и коллектором 15 см, приложенном напряжении между иглой и коллектором 30 кВ, скорости подачи раствора 0,5 мл/ч. Пористость рассчитывалась по формуле 3, представленной в п. 2.

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, что объясняется наличием доменов кристаллов индивидуальных полимеров при концентрации ПЭГ, равной 4 масс.%, см. п.3. Аналогичные зависимости повышения общей пористости системы при увеличении концентрации ПЭГ в полимерных пленках на основе ацетата целлюлозы и ПЭГ, были получены и в работе [220]. Было показано, что ПЭГ выполняет роль порообразователя, создавая множество пор на поверхности материала из ацетата целлюлозы и полиэтиленгликоля.

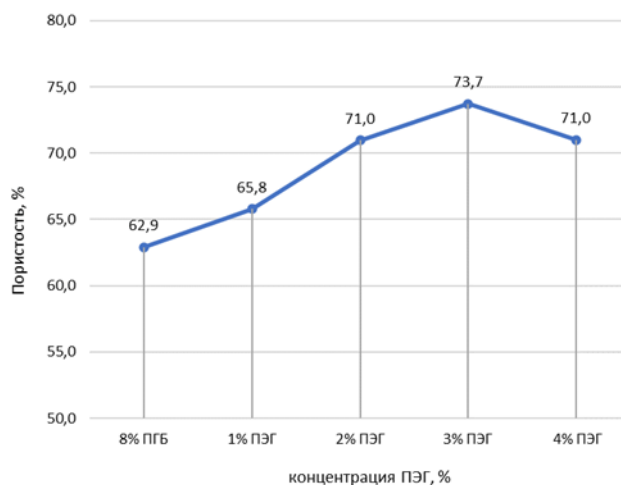


Рисунок 46. Зависимость пористости ПГБ/ПЭГ волокнистого материала от концентрации ПЭГ

Вымывание ПЭГ из полимерных волокнистых материалов должно способствовать повышению пористости системы. В ходе работы были исследованы волокнистые материалы на основе ПГБ и ПЭГ, до и после выдерживания в течение 4 суток в дистиллированной воде. Фотографии волокон ПГБ/ПЭГ, полученные методом СЭМ, до и после выдерживания в

воде, представлены на рисунке 47. Полученные волокна являются гладкими, без значимых дефектов.

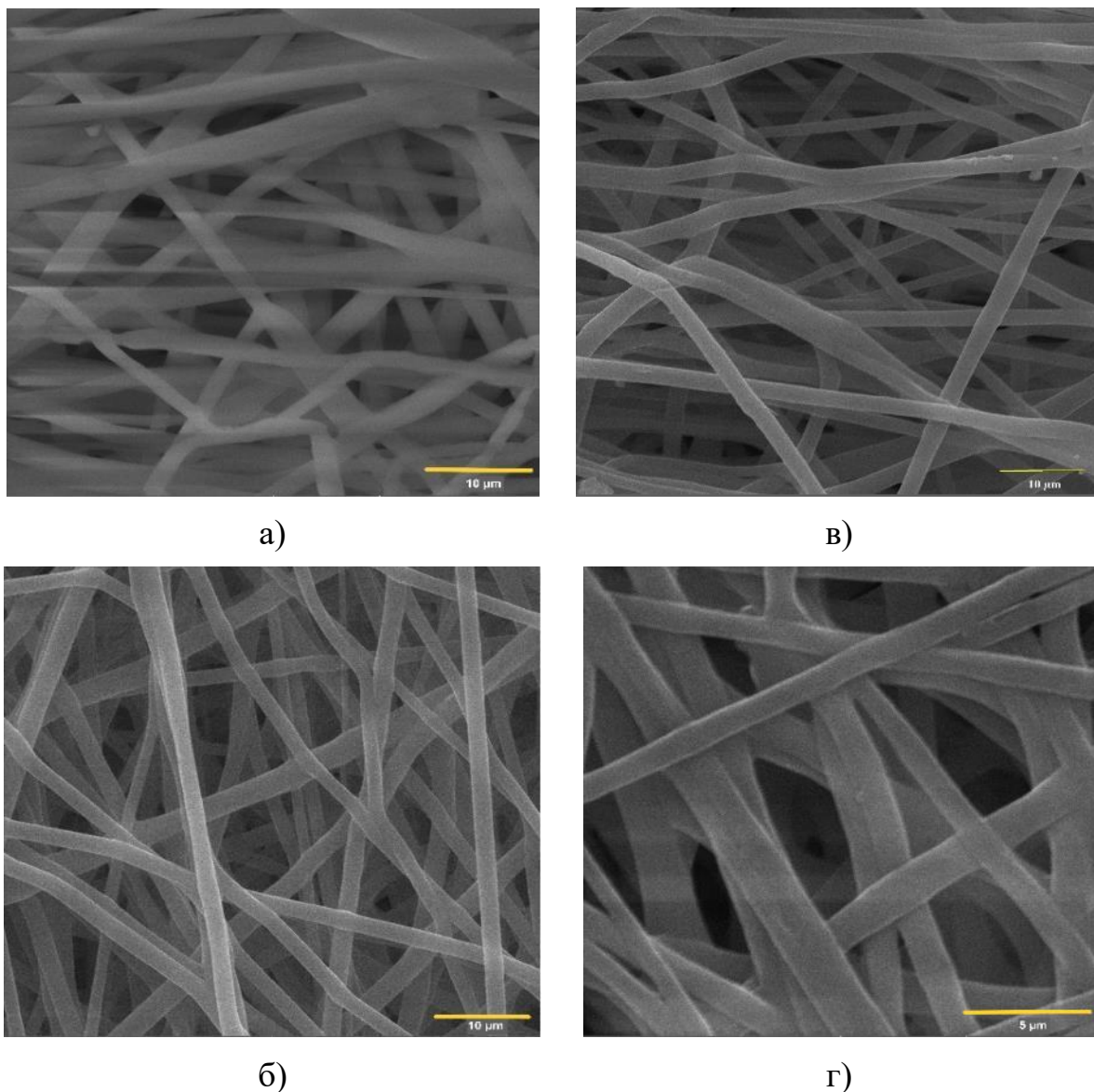


Рисунок 47. Фотографии ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до (а, б) и после (в, г) 4 дней выдерживания в воде для концентрации ПЭГ 1 масс.% (а, в); 2 масс.% (б, г).

В таблице 24, рис. 48, рис. 49 представлены результаты изменения диаметра волокон, потеря массы и пористость полученного волокнистого материала. Как видно из таблицы XX, рис. 45 и 46, что после погружения в воду происходит вымывание ПЭГ в течение 4 суток, при этом потеря массы и пористость системы увеличивается на 10 – 15%, а средний диаметр волокон

уменьшается на 20 – 30%, стремясь к размерам ПГБ. 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. Повышение степени кристалличности волокнистых материалов после выдерживания в воде ПГБ/ПЭГ волокон подтверждено деконволюцией ИК-спектров материалов до и после вымывания ПЭГ из материала, см. таблицу 24.

Таблица 24. Средний диаметр ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов до и после выдерживания в воде в течение 4 суток

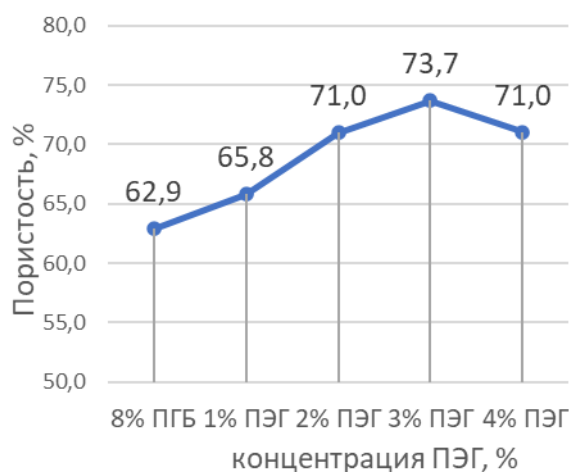
ПЭГ, масс. %	Средний диаметр волокон, мкм	
	До выдерживания в воде	После выдерживания в воде
0	$1,17 \pm 0,17$	-
1	$1,73 \pm 0,35$	$1,32 \pm 0,32$
2	$1,55 \pm 0,34$	$1,18 \pm 0,21$
3	$1,55 \pm 0,24$	$1,10 \pm 0,24$
4	$1,81 \pm 0,43$	$1,40 \pm 0,33$



Рисунок 48. Потеря массы ПГБ/ПЭГ волокнистых матов после 4 дня погружения в воду

Аналогичные зависимости были получены авторами в работе [221], показав увеличение пористости материала в системе ПЭГ-ПВА с $50,4 \pm 4,7$ %

до $63,6 \pm 3,9$ % с добавлением ПЭГ, при этом было показано, что концентрация ПЭГ не оказывала существенного влияния на распределение пор по размерам и средний размер пор.



а)



б)

Рисунок 49. Пористость ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до (а) после (б) нахождения 4 дня в воде

Таблица 25. Результаты деконволюции ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до и после выдерживания в воде

Образцы	До погружения в воду				После погружения в воду			
	intra C=O (кристаллическая)		free C=O (аморфная)		intra C=O (кристаллическая)		free C=O (аморфная)	
	ν , см-1	Доля фазы, %	ν , см-1	Доля фазы, %	ν , см-1	Доля фазы, %	ν , см-1	Доля фазы, %
ПГБ гранулы	1720.6	53.9	1738.4	46.8	-	-	-	-
0 масс.% ПЭГ	1720.5	27.4	1731.0	72.6	-	-	-	-
1 масс.% ПЭГ	1721.0	28.8	1730.7	71.2	1720.7	30.0	1730.6	70.0
2 масс.% ПЭГ	1721.2	27.9	1731.4	72.1	1721.0	27.9	1730.8	72.1
3 масс.% ПЭГ	1721.7	27.5	1731.9	72.5	1721.6	32.5	1732.4	67.5
4 масс.% ПЭГ	1721.7	26.3	1731.8	73.7	1721.7	33.4	1732.6	66.6

Вымывание ПЭГ из волокнистых материалов подтверждается ДСК-кривыми: происходит исчезновение пика плавления ПЭГ при 60 °С при первом и втором нагреве, см. рис. 50. Параметры, полученные из ДСК кривых, представлены в таблице 1 Приложения Ж. Из таблицы 1 Приложения Ж видно, что во всем диапазоне изученных концентраций ПЭГ, происходит увеличение степени кристалличности на 2 – 20%. Наибольшее повышение степени кристалличности ПГБ наблюдается для волокнистых материалов, которые перед выдерживанием в воде, содержали 3 и 4 масс.% ПЭГ.

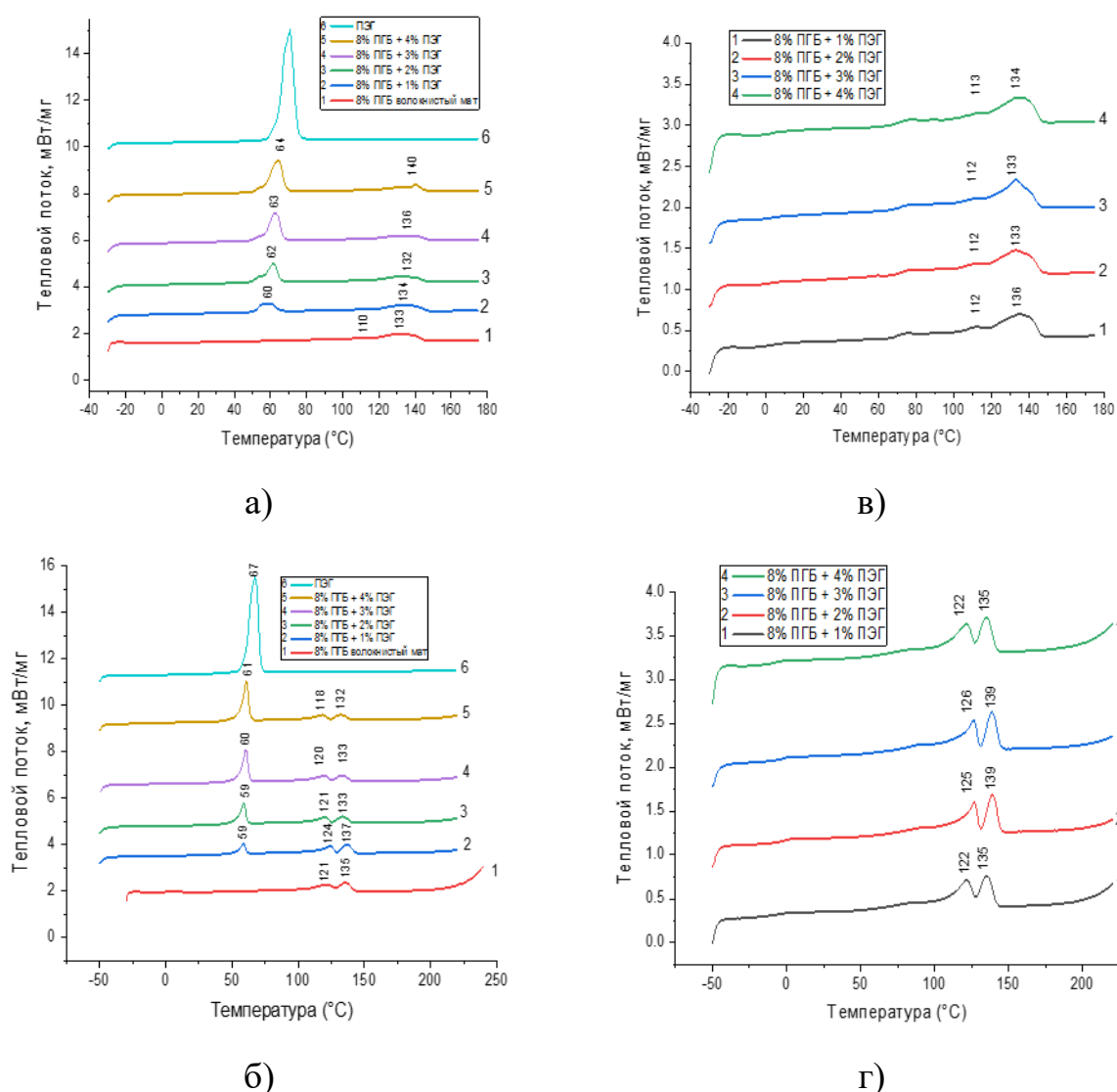


Рисунок 50. Первый (а, в) и второй (б, г) нагрев ПГБ/ПЭГ волокнистых матов методом ДСК до (а, б) и (в, г) после 4 дня выдерживания в воде.

В работе [210] авторы предположили, что повышение кристалличности связано с выделением полукристаллической фазы ПГБ от его аморфных областей ПГБ и ПЭГ.

Кривые охлаждения, представленные на рисунке 51 и в таблице 26, демонстрируют также вымывание макромолекул ПЭГ из полученных ПГБ/ПЭГ матов. Аналогично первому и второму процессам нагрева после выдерживания в воде ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов, пик кристаллизации ПЭГ полностью исчезает, а температура кристаллизации ПГБ несколько выше на 2 – 5 °С, чем для ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов до их вымачивания в воде.

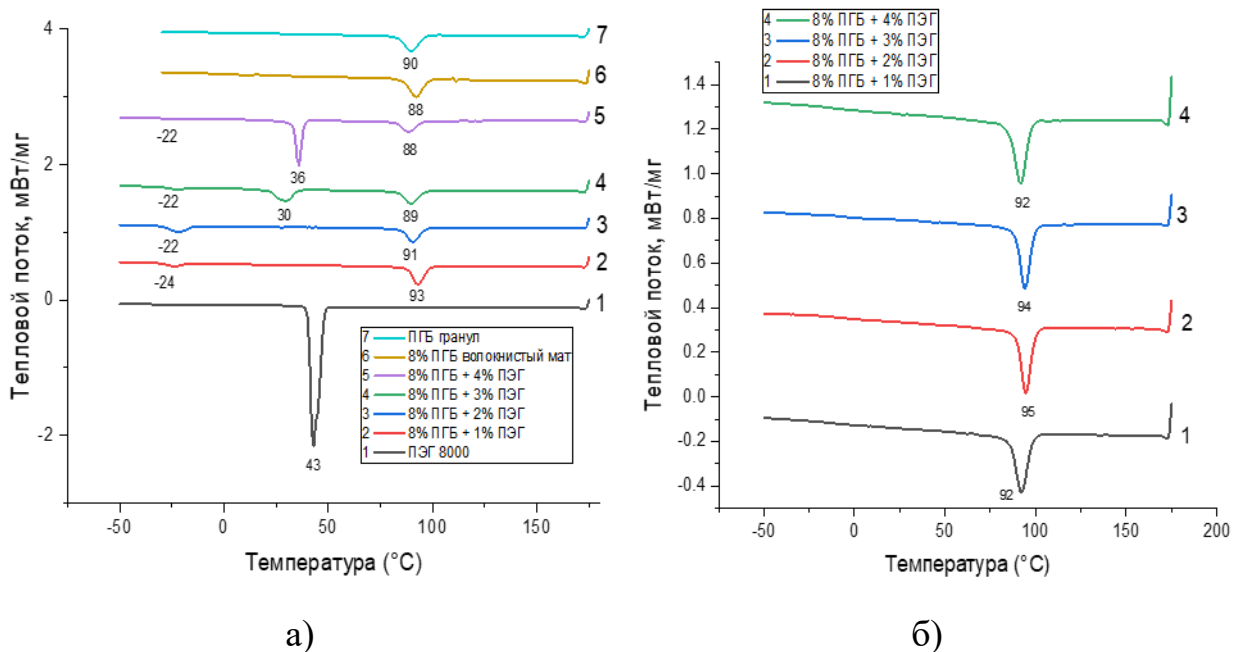


Рисунок 51. Кривые охлаждения ПГБ/ПЭГ волокнистых матов: (а) до и после (б) 4 дня погружения в воду.

Термограммы дифференциальной (ТГ) и производной термогравиметрии (ДТГ) ПГБ/ПЭГ матов с различной концентрацией ПЭГ до и после погружения полученных волокнистых материалов в воду представлены на рисунке 1 и в таблице 1 Приложения 3.

Таблица 26. Некоторые термические результаты при охлаждении ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до и после 4 дней выдерживания в воде

ПЭГ, масс.%	$T_{ст,ПЭГ}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{с,ПЭГ}, \text{Дж/г}$	$T_{с,ПГБ}, ^\circ\text{C}$		$\Delta H_{с,ПГБ}, \text{Дж/г}$	
			До	После	До	После
0	-	-	92	-	44.6	-
1	-23.9	-7.1	93	92	-24.1	-44.8
2	-21.6	-15.9	91	95	-30.7	-41.3
3	-22.0	-36.6	89	94	-30.3	-41.3
4	-22.1	-49.0	88	92	-36.9	-42.4

Как видно из рисунка 1 и таблицы 1 Приложения 3 после выдерживания волокнистых материалов с различной долей ПЭГ в дистиллированной воде наблюдается одностадийный процесс деструкции материала, характерный для материала, состоящего из одного полимера, в отличие от двухстадийного процесса для ПГБ/ПЭГ матов без их вымачивания. Исчезновение пиков, свойственных ПЭГ, наблюдается и на рентгенограмме, см. рис. 52.

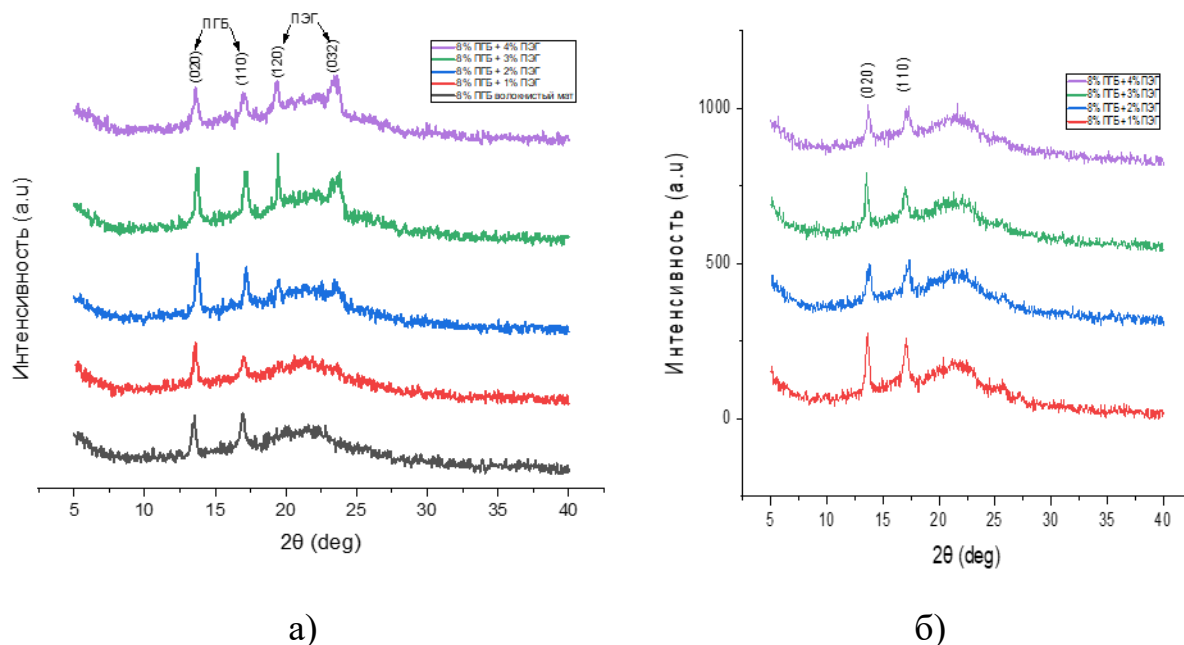


Рисунок 52. Диффракционные спектры ПГБ/ПЭГ волокнистых матов До (а) и После (б) 4 дней выдерживания в воде

В таблице 27 приведены значения степени кристалличности, полученные методами рентгенографии и ДСК, для образцов ПГБ/ПЭГ волокнистых матов

до и после выдерживания их в дистиллированной воде. Можно видеть, что кристалличность, измеренная методом ДСК, выше, чем кристалличность, измеренная методом рентгенографии.

Таблица 27. Кристалличность ПГБ/ПЭГ волокнистых матов после 4 дня выдерживания в воде

ПЭГ, масс.%	X _{HRD} , %		X _{ДСК} , %	
	До	После	До	После
0	18.5	-	26.3	-
1	16.9	24.1	27.4	28.2
2	17.6	19.2	26.5	31.7
3	20.7	19.2	28.0	36.0
4	18.0	17.9	27.9	43.6

При этом, степень кристалличности ПГБ/ПЭГ материалов увеличивается после выдерживания их в воде, что подтверждается изменением механических свойств, представленных рисунке 52 и в таблице 1 Приложения И: после промывки от ПЭГ, остаются волокнистые материалы на основе ПГБ с относительным удлинением в 1,5 – 2 раза большими, чем без применения ПЭГ.

Таблица 28. Механические свойства ПГБ/ПЭГ волокнистых матов после 4 дней выдерживания в воде

ПЭГ, масс.%	Предел прочности при разрыве, σ (МПа)		Модуль Юнга, E (МПа)		Удлинение при разрыве, ϵ (%)	
	До	После	До	После	До	После
0	3.6 ± 0.2	-	232.3 ± 28.7	-	58 ± 21	-
1	2.4 ± 0.1	2.5 ± 0.1	134.5 ± 8.3	117.9 ± 4.5	61.8 ± 16.9	46.8 ± 11.7
2	2.5 ± 0.1	2.7 ± 0.1	162.6 ± 7.8	120.8 ± 6.4	87.7 ± 10.3	53.5 ± 15.0
3	2.3 ± 0.1	1.9 ± 0.5	142.8 ± 8.4	71.7 ± 18.6	121.1 ± 5.8	73.5 ± 14.3
4	2.1 ± 0.1	1.9 ± 0.03	183.6 ± 12.3	86.3 ± 1.6	69.5 ± 8.3	86.0 ± 8.5

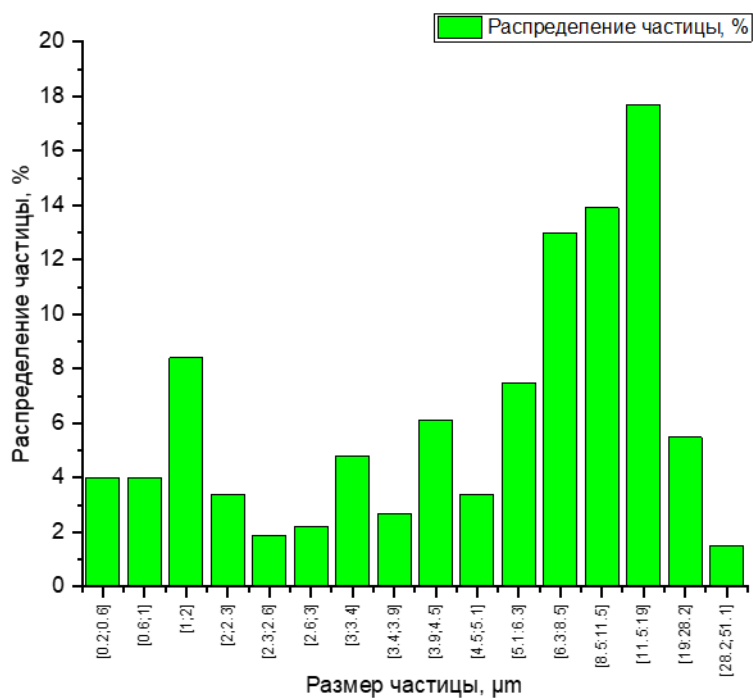
3.3.5.2. Оценка эффективности применения полученных волокнистых материалов на основе ПГБ в качестве фильтрующих элементов

Хорошо известно, что ПГБ пленки и волокнистые материалы, являясь гидрофобными, не фильтруют водные растворы [222]. Именно поэтому нами в

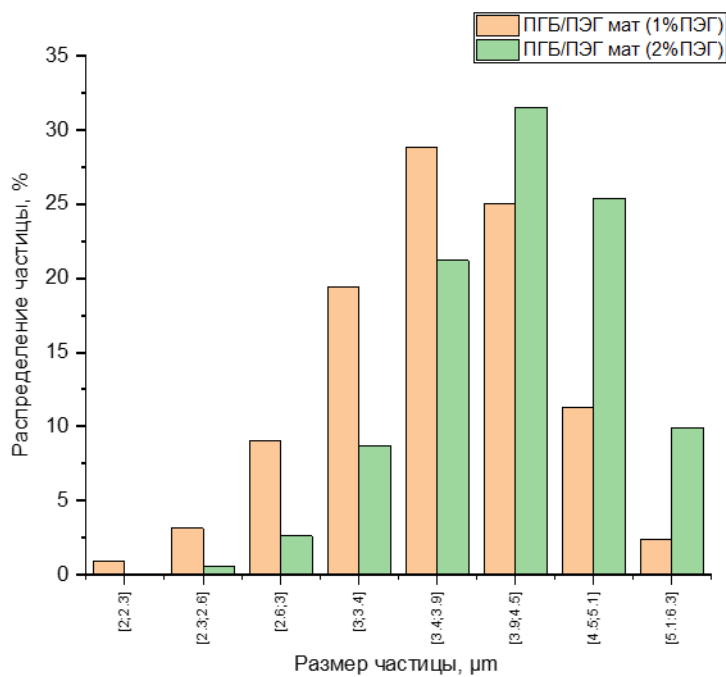
работе были использованы исходные ПГБ/ПЭГ, содержащие 1 и 2 масс.% ПЭГ, а также волокнистые материалы, полученные после отмывки ПЭГ.

Определение эффективности использования полученных ПГБ волокнистых материалов в качестве фильтрующих элементов проводилось с использованием суспензии частиц гидроксида алюминия в воде в качестве твердого вещества двумя методами: турбодиметрии и спектрофотометрии. Дисперсность используемой суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ представлена на рис. 53а измеренной с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22.

Результаты фильтрации суспензии частиц гидроксида алюминия с помощью ПГБ/ПЭГ, полученных методом электроформования, представлены на рис. 53б. При сравнении данных, представленных на рис. 53 а и 53б видно, что дисперсность исходных частиц алюминия находится в диапазоне от 0,2 до 51 мкм, после фильтрации ПГБ/ПЭГ на волокнистом материале задерживаются почти все частицы размером более 6 мкм [223]. Основываясь на классификации мембран, предложенной Рейфом с соавторами [224], полученный нами материал соответствует мембране для микрофильтрации.



а)



б)

Рисунок 53. Дисперсность оксида алюминия в воде до (а) и после (б) фильтрации ПГБ/ПЭГ матами (1, 2 масс.% ПЭГ)

На основании экспериментальных данных представленных в таблице 29 можно сказать, что эффективность фильтрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ при всех изученных концентрациях ПЭГ составляет более 90%. При этом стоит заметить, что измерение пористости материала, не оказывает существенного влияния на эффективность фильтрации, однако влияет на скорость фильтрации, ускоряя ее в 1,5 – 3 раза.

Таблица 29. Эффективности фильтрации ПГБ/ПЭГ волкнистыми материалами при длине волны 548 нм

Концентрация ПЭГ, масс. %	Толщина матов, мкм	Оптическое поглощение до фильтрации $\text{Al}(\text{OH})_3$	Оптическое поглощение после фильтрации $\text{Al}(\text{OH})_3$	Скорость фильтрации, мл/с	Эффективность, %
1	57	0.20	0.011	0.44	94.4
2	92	0.23	0.009	0.54	96.1
3	99	0.21	0.01	0.99	95.3
4	102	0.22	0.009	1.05	95.9

Результаты фильтрации суспензии гидроксида алюминия, с применением метода турбидиметрии, представлены на рис. 54 и в таблице 1 Приложения К. Видно, что эффективность фильтрации имела значение в диапазоне от 78 до 90%. Основываясь на сравнении применимости методов:

- турбидиметрия измеряет рассеяние света, лучше подходит для более крупных частиц ($>0,1$ мкм), сильно рассеивающих свет. Пределы обнаружения - турбидиметрия может обнаруживать частицы вплоть до 0,1 НТЕ (нефелометрических единиц турбидности);
- спектрофотометрия измеряет поглощение света и может обнаруживать более мелкие частицы/молекулы, поглощающие свет; реагирует только на частицы/вещества, поглощающие свет на заданной длине волны.

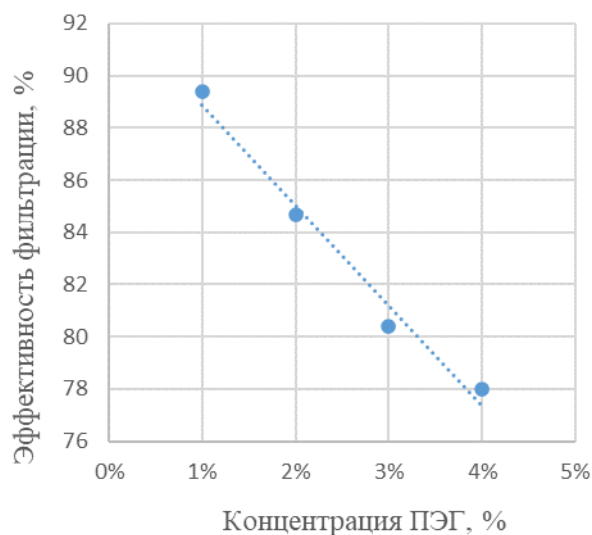
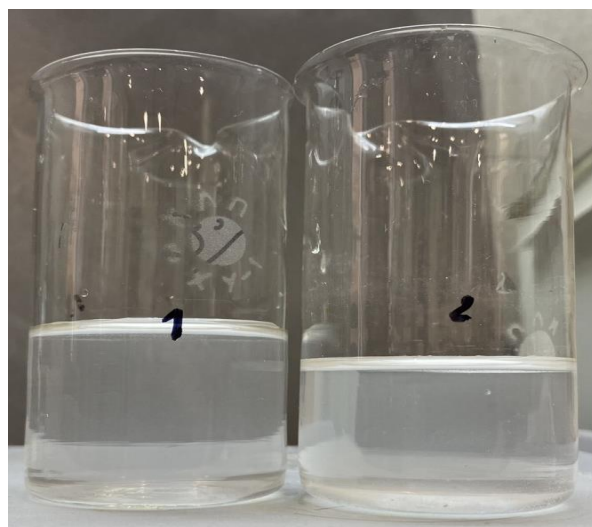


Рисунок 54. Зависимость эффективности процесса фильтрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ от концентрации ПЭГ в полученных материалах

Фотографии образцов суспензии гидроксида до и после фильтрации полученными волокнистыми материалами на основе ПГБ и ПЭГ представлены на рис. 55.



а)



б)

Рисунок 55. Фотографии суспензии гидроксида алюминия до (а) и после (б) фильтрации

В качестве пептидов были использованы триптофан и метионин. Растворы пептидов были исследованы в диапазоне 190–1100 нм для 0,001,

0,003, 0,005 и 0,007 % их концентраций. Результаты представлены на рисунке 56.

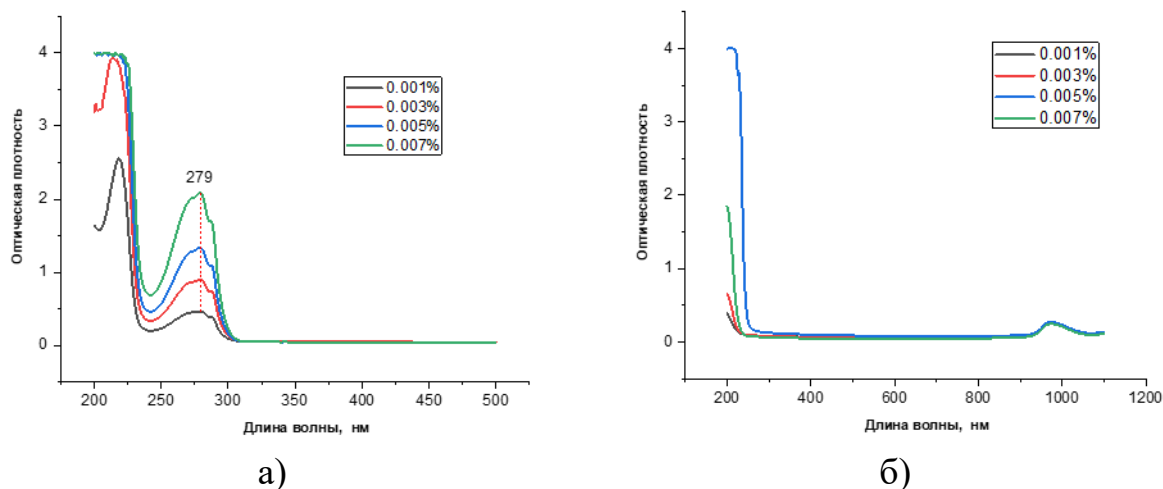


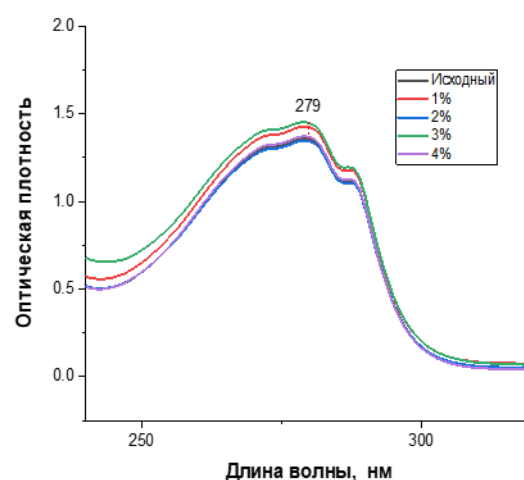
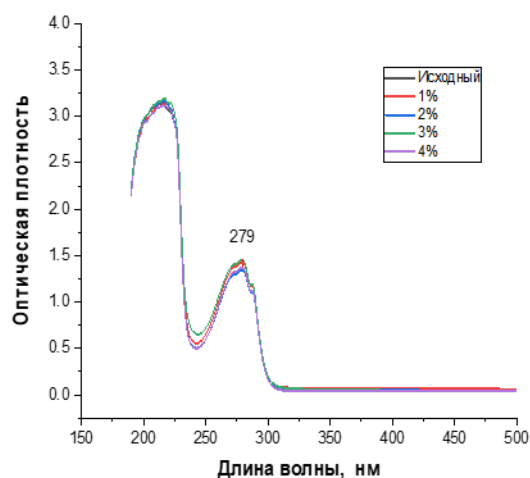
Рисунок 56. Триптофан (а) и метионин (б) до фильтрации

Из рисунка 56а видно, что триптофан сильно поглощает при длине волны 279 нм, которая в дальнейшем и была взята за основу. А метионин не поглощает в указанном диапазоне длин волн, поэтому для дальнейших исследований был выбран триптофан. Фильтрацию проводили на разбавленных до значений 0,005 и 0,007 % 1%-ного раствора триптофана проводили при помощи воронки Бюхнера с дисками ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов с концентрацией ПЭГ от 0 до 4 масс.%. Полученные растворы сравнивались с результатами до фильтрации (см. рис. 57).

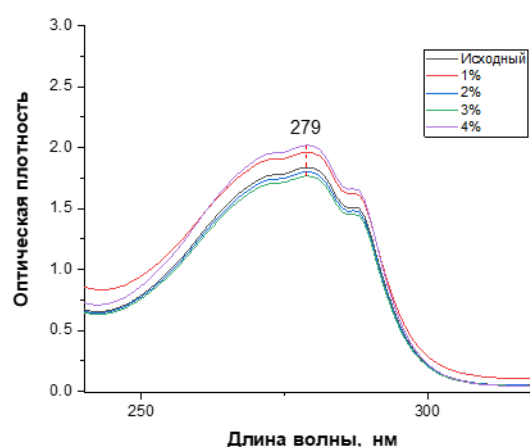
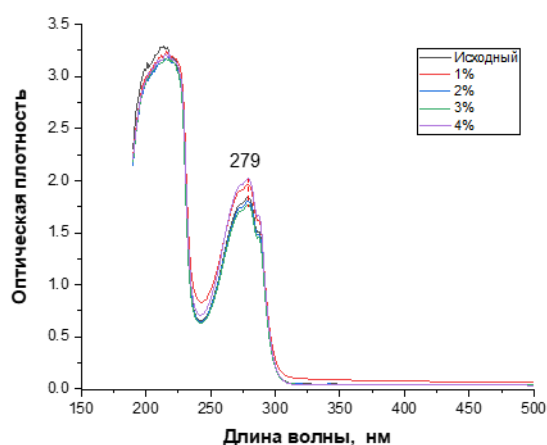
Как видно из рис.57 интенсивность пиков поглощения триптофана при 279 нм до и после фильтрации практически не изменяется, что говорит о незначительной фильтрации триптофана.

На основании турбидиметрического метода было показано, что эффективность фильтрации раствора триптофана составляет 3 – 6%, см. рис.1 и таблицу 1 Приложения Л.

В отличие от ММ триптофана, равной 204, размеры частиц бычьего альбумина составляет 7,1 нм и ММ равную 66,5 кДа, а овальбумин, выделенный из куриного яйца, имеет массу около 45кДа.



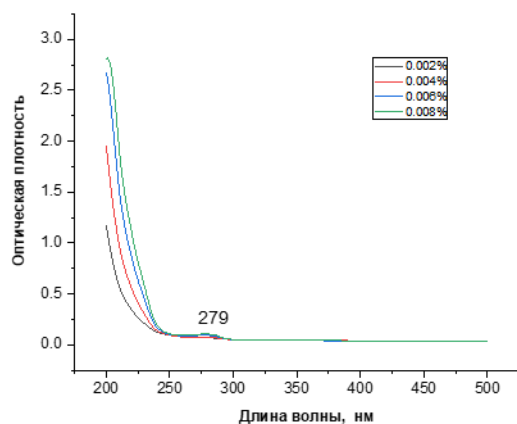
0.005 % триптофан после фильтрации



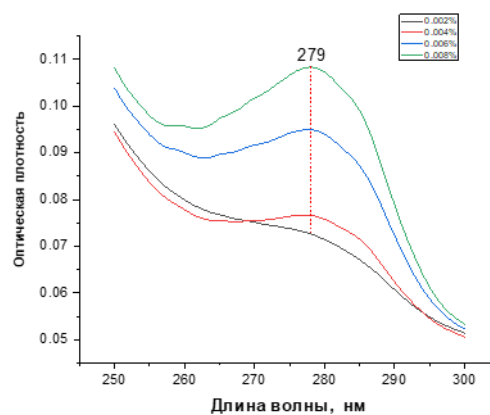
0.007 % триптофан после фильтрации

Рисунок 57. УФ-спектра поглощения растворов триптофана до и после фильтрации.

Для проверки фильтрующей способности матов были проведены дополнительные эксперименты с альбумином из коровьей сыворотки. Используемый для фильтрации раствор имел концентрацию 2%. Раствор для построения калибровочной кривой был приготовлен путем разбавления 2-го % раствора до 0,002–0,008% с шагом 0,002%. Для построения калибровочной кривой исследовали зависимость абсорбции от концентрации раствора в диапазоне 0,002-0,008% (см. рисунок 58). На рисунке 58 показано, что молекула бычьего альбумина характеризуется пиком поглощения при 279 нм.



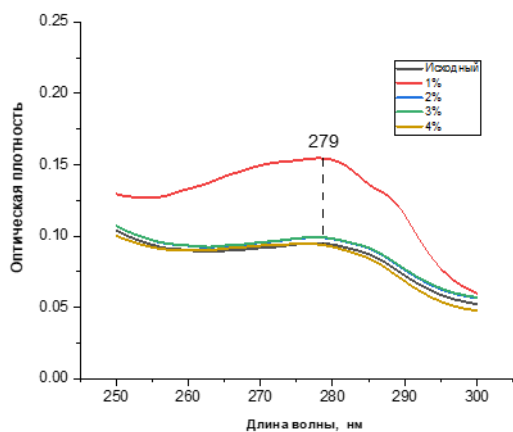
а)



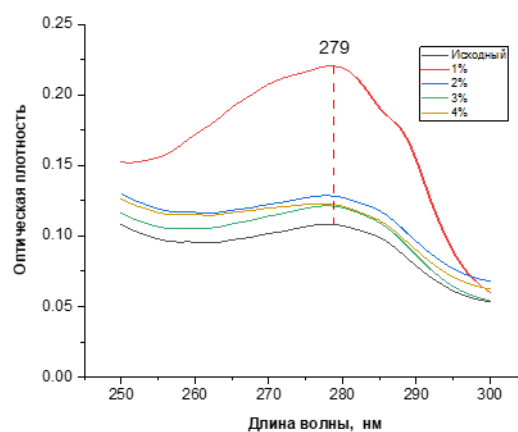
б)

Рисунок 58. Бычий альбумин до фильтрации в разных диапазонах: а) 200 – 500 нм; б) 250 – 300 нм

Для проведения фильтрационных исследований Исходный 2-го % раствора разбавляли до концентраций 0,006 и 0,008% и затем фильтровали. Полученный раствор сравнивали с исходной концентрацией до фильтрации. Результаты представлены на рисунке 59. Результаты измерения эффективности фильтрации, представленные на рисунке 59, показали, что бычий альбумин практически не задерживается на матах. Оптическое поглощение после фильтрации было аналогично поглощению исходной пробы для всех исследованных волоконных мембран на основе ПГБ/ПЭГ.



0.006 %



0.008 %

Рисунок 59. Бычий альбумин после фильтрации

Так же была исследована фильтрация волокнистыми матами яичного альбумина. В ходе работы были приготовлены растворы 2%, 1% и затем 1%-ный раствор был разбавлен до концентраций 0,4; 0,6; 0,8 %. На основании этих концентрации была построена калибровочная кривая зависимости мутности от концентрации яичного альбумина. Результат показан на рисунке 60. Можно увидеть, что мутность раствора яичного альбумина линейно зависит от концентрации раствора. Аналогичная зависимость также упоминается во многих исследованиях [225][226].

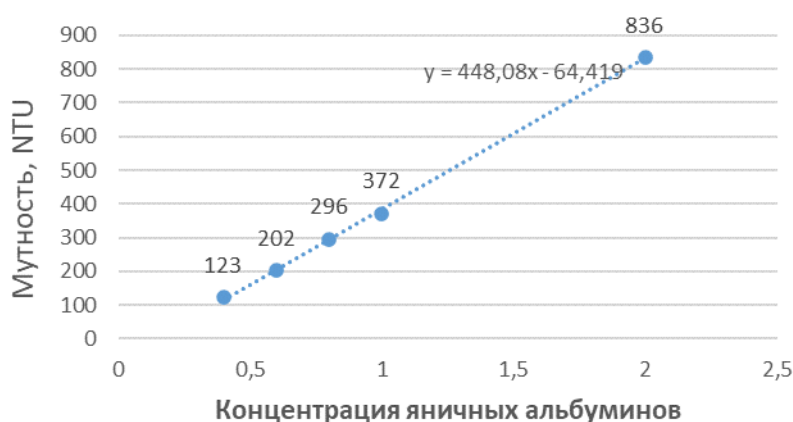


Рисунок 60. Зависимость мутности от концентрации яичного альбумина

Фильтрацию исследовали при использовании 50 мл 2%-ного раствора яичного альбумина на воронке Бюхнера с дисками ПГБ/ПЭГ волокнистых матов с концентрацией ПЭГ от 0 до 4%. Результат исследования представленны в таблице 30.

Таблица 30. Мутность раствора яичного альбумина до и после фильтрации

До фильтрации					
Концентрация яичного альбумина, масс.%	Мутность, NTU			Среднее значение	
	1	2	3		
2	840	836	833	836	
После фильтрации					
Концентрация ПЭГ, масс.%	-	-	-	Среднее значение	Эффективность фильтрации, %
1	775	772	770	772,33	7,65
2	775	774	774	774,33	7,41
3	780	782	779	780,33	6,70
4	774	771	770	771,67	7,73

Таким образом, эффективность фильтрации овальбумина составила 6 – 7%, что можно объяснить тенденцией молекул яичного альбумина к агрегации и коагуляции, в результате чего, эти агрегаты и задерживаются полученными полимерными материалами.

Заключение

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 получаются 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 микрофильтрации. Полученные материалы показали эффективность фильтрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ из воды более 90%.

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

Список сокращений и условных обозначений

ПГА	– Полигидроксиалканоат
ПГБ	– Полигидроксибутират
П(ЗГБ-со-ЗГВ)	– поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалериат)
П(ЗГБ-со-ЗГГ)	– поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксигексаноат)
ПЭГ	– Полиэтиленгликоль
ПКЛ	– Поликапролактан
ЛДПЭ	– Полиэтилен низкой плотности
ПЭТ	– Полиэтилентерефталат
ПВА	– Поливинилацетат
ПВХ	– Поливинилхлорид
ПЛА	– Полилактид
ПП	– Полипропилен
ТГФ	– Тетрагидрофуран
ДМФА	– N,N-Диметилформамид
АЦ	– Ацетилцеллюлоза
ДСК	– Дифференциальная сканирующая калориметрия
ТГА	– Термогравиметрический анализ
СЭМ	– Сканирующий электронный микроскоп
RH	– Влажность

Список литературы

1. (PDF) Pollution in Water Resources [Electronic resource]. URL: https://www.researchgate.net/publication/315819659_Pollution_in_Water_Resources (accessed: 28.09.2023).
2. Saleh I.A., Zouari N., Al-Ghouti M.A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches // Environ. Technol. Innov. 2020. Vol. 19. P. 101026.
3. Li J., Xiang B. Materials and Design of Fabric-Based Membrane Filtration for Oily Wastewater Treatment // Oil–Water Mix. Emuls. Vol. 1 Membr. Mater. Sep. Treat. Part 1 - Mater. Des. Fabr. Membr. Filtr. Oily Wastewater Treat. 2022. Vol. 1. P. 1–39.
4. Cai Y., Wei Q., Huang F. Processing of composite functional nanofibers // Functional Nanofibers and their Applications. 2012. 38–54 p.
5. Kenry, Lim C.T. Nanofiber technology: current status and emerging developments // Prog. Polym. Sci. 2017. Vol. 70. P. 1–17.
6. Al-Abduljabbar A., Farooq I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications // Polymers (Basel). 2022. Vol. 15, № 1. P. 65.
7. Mazari S.A. et al. Environmental impact of using nanomaterials in textiles // Nanosensors Nanodevices Smart Multifunct. Text. 2020. P. 321–342.
8. Khadka D.B., Haynie D.T. Protein- and peptide-based electrospun nanofibers in medical biomaterials // Nanomedicine. 2012. Vol. 8, № 8. P. 1242–1262.
9. Al-Enizi A.M., Zagho M.M., Elzatahry A.A. Polymer-Based Electrospun Nanofibers for Biomedical Applications // Nanomater. (Basel, Switzerland). 2018. Vol. 8, № 4. P. 259.
10. Nooeaid P., Chuysinuan P. Eco-Friendly Polyvinyl Alcohol/Polylactic Acid Core/Shell Structured Fibers as Controlled-Release Fertilizers for Sustainable Agriculture // J. Polym. Environ. 2021. Vol. 29, № 2. P. 552–564.

11. Krishnamoorthy V., Rajiv S. Tailoring electrospun polymer blend carriers for nutrient delivery in seed coating for sustainable agriculture // J. Clean. Prod. 2018. Vol. 177. P. 69–78.
12. Andleeb A., Yar M. Application of Electrospun Materials in Industrial Applications // Electrospun Materials and Their Allied Applications. 2020. P. 215–242.
13. Alghoraibi I., Alomari S. Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication // Handb. Nanofibers. 2018. P. 1–46.
14. Han D., Steckl A.J. Coaxial Electrospinning Formation of Complex Polymer Fibers and their Applications // Chempluschem. 2019. Vol. 84, № 10. P. 1453–1497.
15. Banitaba S.N., Ehrmann A. Application of Electrospun Nanofibers for Fabrication of Versatile and Highly Efficient Electrochemical Devices: A Review // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13, № 11. P. 1741.
16. Ismail H., Ilyas S.S.M. Recycled Polymer Blends and Composites // Recycled Polymer Blends and Composites. 2023. 17–33 p.
17. Volova T., Shishatskaya E. Results of biomedical investigations of PHB and PHB/PHV fibers // Biochem. Eng. J. 2003. Vol. 16, № 2. P. 125–133.
18. Arampatzis A.S., Giannakoula K., Kontogiannopoulos. Novel electrospun poly-hydroxybutyrate scaffolds as carriers for the wound healing agents alkannins and shikonins // Regen. Biomater. 2021. Vol. 8, № 3. P. 1–16.
19. Gorrasi G., Longo R., Viscusi G. Fabrication and Characterization of Electrospun Membranes Based on “Poly(ϵ -caprolactone)”, “Poly(3-hydroxybutyrate)” and Their Blend for Tunable Drug Delivery of Curcumin // Polymers (Basel). 2020. Vol. 12, № 10. P. 1–16.
20. Chen G.Q., Patel M.K. Plastics derived from biological sources: Present and future: A technical and environmental review // Chem. Rev. 2012. Vol. 112, №

4. P. 2082–2099.
21. Sashiwa H., Fukuda R. Microbial Degradation Behavior in Seawater of Polyester Blends Containing Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) // *Mar. Drugs*. 2018. Vol. 16, № 1. P. 34.
 22. Iordanskii A.L., Bonartsev A. Current Status and Biomedical Application Spectrum of Poly (3-Hydroxybutyrate) as a Bacterial Biodegradable Polymer // *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 1. P. 167–208.
 23. Shishatskaya E.I. et al. Biocompatibility of polyhydroxybutyrate microspheres: In vitro and in vivo evaluation // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2008. Vol. 19, № 6. P. 2493–2502.
 24. Zhang Y., Pedersen J.N. Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery // *Biotechnol. Adv.* 2022. Vol. 60. P. 107991.
 25. Liu R., Zhao S. Biodegradation of polystyrene (PS) by marine bacteria in mangrove ecosystem // *J. Hazard. Mater.* 2023. Vol. 442. P. 130056.
 26. Brasileira de Polímeros Brasil Fábio Rivas A., Aline. Reprocessability of PHB in extrusion: ATR-FTIR, tensile tests and thermal studies // *Polímeros*. 2017. Vol. 27, № 2. P. 122–128.
 27. Trakunjae C., Boondaeng A. Enhanced polyhydroxybutyrate (PHB) production by newly isolated rare actinomycetes *Rhodococcus* sp. strain BSRT1-1 using response surface methodology // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11, № 1. P. 1–14.
 28. Adnan M., Siddiqui A.J. Polyhydroxybutyrate (PHB)-Based Biodegradable Polymer from *Agromyces indicus*: Enhanced Production, Characterization, and Optimization // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, № 19. P. 3982.
 29. Александрович Ольхов А., Иорданский А.Л. Влияние полярности растворителя на структуру полигидроксibuтирата // *Вестн. Волгогр. гос.*

- ун-та. Сер. 2017. Vol. 10, № 24. P. 18–23.
30. Sharma R., Ray A.R. Polyhydroxybutyrate, Its Copolymers and Blends // J. Macromol. Sci. Part C. 1995. Vol. 35, № 2. P. 327–359.
 31. Conti D.S., Yoshida M.I. Phase behavior of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends // Fluid Phase Equilib. 2007. Vol. 261, № 1–2. P. 79–84.
 32. Arrieta M.P., López J. Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA–PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties // Eur. Polym. J. 2015. Vol. 73. P. 433–446.
 33. Turco R., Santagata G. In vivo and Post-synthesis Strategies to Enhance the Properties of PHB-Based Materials: A Review // Front. Bioeng. Biotechnol. 2020. Vol. 8. P. 619266.
 34. Ежов В.А., Доронина Н.В. Биосинтез полигидроксibuтировалерата с разной молекулярной массой при росте *Methylobacterium extorquens* G_10 на смеси метанола и пентанола // Прикладная биохимия и микробиология. 2013. Vol. 49, № 2. P. 171–174.
 35. Asran A.S., Razghandi K. Nanofibers from blends of polyvinyl alcohol and polyhydroxy butyrate as potential scaffold material for tissue engineering of skin // Biomacromolecules. 2010. Vol. 11, № 12. P. 3413–3421.
 36. Doi Y., Kitamura S., Abe H. Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) // Macromolecules. 1995. Vol. 28, № 14. P. 4822–4828.
 37. Lendlein A., Sisson A. Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications // Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications. 2011. P. 23–44.
 38. El-Hadi A., Schnabel R. Correlation between degree of crystallinity,

- morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends // *Polym. Test.* 2002. Vol. 21, № 6. P. 665–674.
39. Qin Y.Y., Zhang Z.H. Physio-mechanical properties of an active chitosan film incorporated with montmorillonite and natural antioxidants extracted from pomegranate rind // *J. Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 52, № 3. P. 1471.
 40. Rahman L., Goswami J., Choudhury D. Assessment of physical and thermal behaviour of chitosan-based biocomposites reinforced with leaf and stem extract of *Tectona grandis* // *Polym. Polym. Compos.* 2022. Vol. 30. P. 1–12.
 41. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 10. P. 2943–2949.
 42. Tian H., Yuan L. Improved mechanical properties of poly (vinyl alcohol) films with glycerol plasticizer by uniaxial drawing // *Polym. Adv. Technol.* 2018. Vol. 29, № 10. P. 2612–2618.
 43. Patil S.S., Jena H.M. Performance assessment of polyvinyl chloride films plasticized with *Citrullus lanatus* seed oil based novel plasticizer // *Polym. Test.* 2021. Vol. 101. P. 107271.
 44. Fang C., Liu X. Preparation and Properties of Asphalt Modified with a Composite Composed of Waste Package Poly(vinyl chloride) and Organic Montmorillonite // *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30, № 12. P. 1304–1310.
 45. Ahmedzade P., Demirelli K. Effects of Waste Polypropylene Additive on the Properties of Bituminous Binder // *Procedia Manuf.* 2015. Vol. 2. P. 165–170.
 46. Pham N.T.H. Characterization of Low-Density Polyethylene and LDPE-Based/Ethylene-Vinyl Acetate with Medium Content of Vinyl Acetate // *Polymers (Basel)*. 2021. Vol. 13, № 14. P. 2352.
 47. Prasad A. A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low

- density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectroscopy methods // *Polym. Eng. Sci.* 1998. Vol. 38, № 10. P. 1716–1728.
48. Cuadri A.A., Partal P. Chemically modified bitumens with enhanced rheology and adhesion properties to siliceous aggregates // *Constr. Build. Mater.* 2015. Vol. 93. P. 766–774.
49. Szostak M. Mechanical and Thermal Properties of PET/PBT Blends // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. Vol. 416, № 1. P. 209–215.
50. Жорина Л.А., Роговина С.З. Биоразлагаемые композиции на основе полиэфиров поли-(3-гидроксibuтирата) и полилактида, получаемых из растительного сырья // *Высокомолекулярные соединения А.* 2020. Vol. 62, № 4. P. 263–270.
51. Карпова С.Г., Иорданский А.Л. Изменение Структурных Параметров И Молекулярной Динамики Смесевой Композиции Полигидроксibuтирата С Хитозаном При Внешних Воздействиях // *Химическая Физика.* 2013. Vol. 32, № 6. P. 15–22.
52. Гольдштрах М.А., Заиков Г.Е. Структура и механические свойства экструзионных смесевых пленок на основе полиэтилена и полигидроксibuтирата // *Вестник Казанского технологического университета.* 2015. Vol. 18, № 3. P. 121–125.
53. Лучина А.О., Шарова Е.А. Обращение с отходами производства и потребления // *Управление техносферой.* 2021. Vol. 4, № 2. P. 192–211.
54. Thanh N.H., Olekhnovich R. PHB/PEG Nanofiber Mat Obtained by Electrospinning and Their Performances // *Technologies.* 2023. Vol. 11, № 2. P. 48.
55. Zhao X.H., Niu Y.N. Electrospinning nanofibers of microbial polyhydroxyalkanoates for applications in medical tissue engineering // *J.*

- Polym. Sci. 2021. Vol. 59, № 18. P. 1994–2013.
56. Aldor I.S., Kim S.W. Metabolic engineering of a novel propionate-independent pathway for the production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in recombinant *Salmonella enterica* serovar typhimurium // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. Vol. 68, № 8. P. 3848–3854.
 57. Haris P., Chapman D. New biomedical materials: basic and applied studies // *Biomed. Heal. Res.* 1998. Vol. 16. P. 24–32.
 58. Kaniuk Ł., Stachewicz U. Development and Advantages of Biodegradable PHA Polymers Based on Electrospun PHBV Fibers for Tissue Engineering and Other Biomedical Applications // *Cite This ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021. Vol. 7. P. 5339–5362.
 59. Martin D.P., Williams S.F. Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial // *Biochem. Eng. J.* 2003. Vol. 16, № 2. P. 97–105.
 60. Hołda A.K., Vankelecom I.F.J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 27. P. 42130.
 61. Reddy V.S., Tian Y. A Review on Electrospun Nanofibers Based Advanced Applications: From Health Care to Energy Devices // *Polymers (Basel)*. 2021. Vol. 13, № 21. P. 3746.
 62. Wang L., Lundahl M.J. Effects of non-solvents and electrolytes on the formation and properties of cellulose I filaments // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 1–11.
 63. Garg T., Rath G., Goyal A.K. Biomaterials-based nanofiber scaffold: targeted and controlled carrier for cell and drug delivery // *J. Drug Target.* 2015. Vol. 23, № 3. P. 202–221.
 64. Ramakrishna S., Fujihara K. An introduction to electrospinning and nanofibers

- // World Sci. Publ. 2005. P. 1–382.
65. Fong H., Liu W. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite // *Polymer (Guildf)*. 2002. Vol. 43, № 3. P. 775–780.
 66. Pham L.Q., Uspenskaya M. V. A Review on Electrospun PVC Nanofibers: Fabrication, Properties, and Application // *Fibers*. 2021. Vol. 9, № 2. P. 12.
 67. Thompson C.J., Chase G.G. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model // *Polymer (Guildf)*. 2007. Vol. 48, № 23. P. 6913–6922.
 68. Baumgarten P.K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. Vol. 36, № 1. P. 71–79.
 69. Doshi J., Reneker D.H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers // *J. Electrostat.* 1995. Vol. 35, № 2–3. P. 151–160.
 70. Миклис Н.И., Алексеев И.С. Влияние технологических параметров процесса электроформования полимера и характеристик раствора на структуру и свойства нетканых материалов // *Вестник витебского государственного технологического университета*. 2015. Vol. 29. P. 84–91.
 71. Deitzel J.M., Kleinmeyer J. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles // *Polymer (Guildf)*. 2001. Vol. 42, № 1. P. 261–272.
 72. Wang C., Hsu C.H., Lin J.H. Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 22. P. 7662–7672.
 73. De Vrieze S., Van Camp T. The effect of temperature and humidity on electrospinning // *J. Mater. Sci.* 2008 445. 2009. Vol. 44, № 5. P. 1357–1362.
 74. Malakhov S.N., Chvalun S.N. Nonwoven materials produced by melt electrospinning of commodity polymers // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87,

- № 6. P. 1364–1370.
75. Zahmatkeshan M., Adel M. Polymer-Based Nanofibers: Preparation, Fabrication, and Applications // *Handb. Nanofibers*. 2019. P. 215–261.
 76. Song Z., Chiang S.W. Effects of solvent on structures and properties of electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. Vol. 135, № 5. P. 45787.
 77. Jirage A.S., Baravkar V.S. Poly- β -Hydroxybutyrate: Intriguing Biopolymer in Biomedical Applications and Pharma Formulation Trends // *Int. J. Pharm. Biol. Arch.* 2013. Vol. 4, № 6. P. 1107–1118.
 78. Mongili B., Abdel Azim A. Novel insights in dimethyl carbonate-based extraction of polyhydroxybutyrate (PHB) // *Biotechnol. Biofuels. BioMed Central Ltd*, 2021. Vol. 14, № 1. P. 1–16.
 79. Wongmoon C., Napathorn S.C. Optimization for the efficient recovery of poly(3-hydroxybutyrate) using the green solvent 1,3-dioxolane // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2022. Vol. 10. P. 1086636.
 80. Wagner A., Poursorkhabi V. Analysis of Porous Electrospun Fibers from Poly(L-lactic acid)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Blends. 2014. Vol. 2, № 8. P. 1976–1982.
 81. El-hadi A.M., Al-Jabri F.Y. Influence of Electrospinning Parameters on Fiber Diameter and Mechanical Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) and Polyanilines (PANI) Blends // *Polymers (Basel)*. 2016. Vol. 8, № 3. P. 97.
 82. Xu Y., Zou L. Effect of different solvent systems on PHBV/PEO electrospun fibers // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 7. P. 4000–4010.
 83. Turchetto A., Cesàro A. Gel-sol phase transition of poly(3-hydroxybutyrate) in dimethylformamide // *Thermochim. Acta*. 1995. Vol. 269–270, № C. P. 307–317.
 84. Budurova D., Ublekov F., Penchev H. The use of formic acid as a common

- solvent for electrospinning of hybrid PHB/Soy protein fibers // *Mater. Lett.* 2021. Vol. 301. P. 130313.
85. Fernandes J.G., Correia D.M. PHB-PEO electrospun fiber membranes containing chlorhexidine for drug delivery applications // *Polym. Test.* 2014. Vol. 34. P. 64–71.
 86. Borisova I., Stoilova O. Modulating the Mechanical Properties of Electrospun PHB/PCL Materials by Using Different Types of Collectors and Heat Sealing // *Polymers (Basel)*. 2020. Vol. 12, № 3. P. 693.
 87. Mottina A.C., Ayres E. What Changes in Poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) When Processed as Electrospun Nanofibers or Thermo-Compression Molded Film? // *Mater. Res.* 2016. Vol. 19, № 1. P. 57–66.
 88. Correia D.M., Ribeiro C. Influence of electrospinning parameters on poly(hydroxybutyrate) electrospun membranes fiber size and distribution // *Polym. Eng. Sci.* 2014. Vol. 54, № 7. P. 1608–1617.
 89. Fan X., Jiang Q. Preparation and characterization of electrospun antimicrobial fibrous membranes based on polyhydroxybutyrate (PHB) // *Fibers Polym.* 2015. Vol. 16, № 8. P. 1751–1758.
 90. Acevedo F., Villegas P. Bacterial polyhydroxybutyrate for electrospun fiber production // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 106. P. 692–697.
 91. Haider A., Haider S., Kang I.K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology // *Arab. J. Chem.* 2018. Vol. 11, № 8. P. 1165–1188.
 92. Zulkifli M.Z.A., Nordin D. Overview of Electrospinning for Tissue Engineering Applications // *Polymers (Basel)*. 2023. Vol. 15, № 11. P. 2418.
 93. Xue J., Wu T. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 8. P. 5298.

94. Xie J., MacEwan M.R. Electrospun nanofibers for neural tissue engineering // *Nanoscale*. 2010. Vol. 2, № 1. P. 35–44.
95. Ayu N., Umiati K. A Simple Homemade Electrospinning for Nanoscale Fibres Production // 4th Int. Conf. Energy, Environ. Epidemiol. Inf. Syst. 2019. Vol. 125. P. 12001.
96. Romo-Uribe A., Flores A., Dominguez-Diaz M. Electrospinning of poly(b-hydroxybutyrate) scaffolds: morphology and aging // *Emerg. Mater. Res.* 2019. Vol. 8, № 2. P. 127–136.
97. Guo J., Zhang Q. Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane // *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 161. P. 69–79.
98. Zhijiang C., Yi X. Poly(hydroxybutyrate)/cellulose acetate blend nanofiber scaffolds: Preparation, characterization and cytocompatibility // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. Vol. 58. P. 757–767.
99. Sadeghi D., Karbasi S. Electrospun poly(hydroxybutyrate)/chitosan blend fibrous scaffolds for cartilage tissue engineering // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133, № 47. P. 44171.
100. Hosseini S., Azari P. Polymethacrylate coated electrospun PHB fibers: An exquisite outlook for fabrication of paper-based biosensors // *Biosens. Bioelectron.* 2015. Vol. 69. P. 257–264.
101. Daranarong D., Chan R.T.H. Electrospun polyhydroxybutyrate and poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) composites as nanofibrous scaffolds // *Biomed Res. Int.* 2014. Vol. 2014, № 1. P. 1–12.
102. Koller M., Atlić A. Microbial PHA Production from Waste Raw Materials // *Plast. from Bact.* 2010. Vol. 14. P. 85–119.
103. Ryltseva G.A., Dudaev A.E. Influence of PHA Substrate Surface

- Characteristics on the Functional State of Endothelial Cells // J. Funct. Biomater. 2023. Vol. 14, № 2. P. 85.
104. Steinbüchel A., Fächtenbusch B. Bacterial and other biological systems for polyester production // Trends Biotechnol. 1998. Vol. 16, № 10. P. 419–427.
 105. Kim Y.B., Lenz R.W. Polyesters from microorganisms. // Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 2001. Vol. 71. P. 51–79.
 106. Sevastianov V.I., Perova N. V. Production of purified polyhydroxyalkanoates (PHAs) for applications in contact with blood // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2003. Vol. 14, № 10. P. 1029–1042.
 107. Cao K., Liu Y. PLLA-PHB fiber membranes obtained by solvent-free electrospinning for short-time drug delivery // Drug Deliv. Transl. Res. 2018. Vol. 8, № 1. P. 291–302.
 108. Vilchez A., Acevedo F. Development and thermochemical characterization of an antioxidant material based on polyhydroxybutyrate electrospun microfibers // Int. J. Biol. Macromol. 2021. Vol. 183. P. 772–780.
 109. Lin X., Fan X. Preparation and characterization of PHB/PBAT-based biodegradable antibacterial hydrophobic nanofibrous membranes // Polym. Adv. Technol. 2018. Vol. 29, № 1. P. 481–489.
 110. Arrieta M.P., Perdiguero M. Biodegradable electrospun PLA-PHB fibers plasticized with oligomeric lactic acid // Polym. Degrad. Stab. 2020. Vol. 179. P. 109226.
 111. Löffler F. Air filtration // Chemie Ing. Tech. 1974. Vol. 46, № 8. P. 364–364.
 112. Zhang S., Shim W.S. Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of Nylon 6: Spinning parameters and filtration efficiency // Mater. Des. 2009. Vol. 30, № 9. P. 3659–3666.
 113. Patanaik A., Jacobs V. Performance evaluation of electrospun nanofibrous membrane // J. Memb. Sci. 2010. Vol. 352, № 1–2. P. 136–142.

114. Bortolassi A.C.C., Guerra V.G. Composites Based on Nanoparticle and Pan Electrospun Nanofiber Membranes for Air Filtration and Bacterial Removal // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, № 12. P. 1740.
115. Fan Q., Liang W. Polyvinylidene fluoride composite nanofibrous filter for high-efficiency PM2.5 capture // *Compos. Commun.* 2020. Vol. 22. P. 100533.
116. Suriaman I., Hendrarsakti J. Synthesis and characterization of air filter media made from cellulosic ramie fiber (*Boehmeria nivea*) // *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2022. Vol. 3. P. 100216.
117. de Almeida D.S., Martins L.D. Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles // *Process Saf. Environ. Prot.* 2020. Vol. 144. P. 177–185.
118. Verma D., Nichakornpong N. High performance filtration membranes from electrospun poly (3-hydroxybutyrate)-based fiber membranes for fine particulate protection // *Environ. Res. Academic Press*, 2023. Vol. 231. P. 116144.
119. Shen R., Shao Z. Fully bio-based zein/chitosan hydrochloride/phloretin bimodal fibrous membrane for high-performance and antibacterial air filtration based on green electrospinning // *Sep. Purif. Technol.* 2024. Vol. 341. P. 126893.
120. Yue Z., Zhou J. Incorporating charged Ag@MOFs to boost the antibacterial and filtration properties of porous electrospinning polylactide films // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. Vol. 250. P. 126223.
121. Keawsupsak K., Jaiyu A. Poly(lactic acid)/biodegradable polymer blend for the preparation of flat-sheet membrane // *J. Teknol. (Sciences Eng. Penerbit UTM Press*, 2014. Vol. 69, № 9. P. 99–102.
122. Ankush K., Pugazhenth G. Fabrication and properties of polyhydroxybutyrate/kaolin nanocomposites and evaluation of their

- biocompatibility for biomedical applications // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Vol. 139, № 11. P. 51803.
123. Singh Y.P., Dasgupta S. Optimization of electrospinning process & parameters for producing defect-free chitosan/polyethylene oxide nanofibers for bone tissue engineering // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2020. Vol. 31, № 6. P. 781–803.
124. Gündüz G.Ş., Üçgül İ. The effects of the distance between needle and collector plate on the morphology of fibers produced by the electrospinning method // Int. J. Eng. Innov. Res. 2023. Vol. 5, № 3. P. 211–222.
125. Bikiaris D., Fombuena Borràs V. A Feature of the Crystalline and Amorphous Structure of Ultra Thin Fibers Based on Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) Containing Minor Concentrations of Hemin and a Complex of Tetraphenylporphyrin with Iron // Polymers (Basel). 2022. Vol. 14, № 19. P. 4055.
126. Jia S., Yu D. Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: Wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating // Polymers (Basel). 2017. Vol. 9, № 10. P. 528.
127. Singh T.J., Bhat S. V. Morphology and conductivity studies of a new solid polymer electrolyte: (PEG) x LiClO 4 // Bull. Mater. Sci. 2003. Vol. 26, № 7. P. 707–714.
128. Nagahama K., Aoki R. Enhanced stereocomplex formation of enantiomeric polylactides grafted on a polyrotaxane platform // Polym. Chem. 2013. Vol. 4, № 6. P. 1769–1773.
129. Barham P.J., Keller A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate // J. Mater. Sci. 1984. Vol. 19, № 9. P. 2781–2794.
130. Wei L., McDonald A.G. Peroxide induced cross-linking by reactive melt

- processing of two biopolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(l -lactic acid) to improve their melting processability // J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132, № 13. P. 41724.
131. Wu S., Zhang K. High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent // J. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 464. P. 238–245.
132. Zeng J., Wang H. Preparation of low resistance fluffy ultrafine filter media by centrifugal electrospinning // AIP Adv. 2021. Vol. 11, № 9. P. 95306.
133. Miranda-Quintana R.A., Chen L., Smiatek J. Hildebrand Solubility Parameters Revisited - Cohesive Energy or Electrophilicity Densities? // Theor. Comput. Chem. 2023. Vol. 15. P. 465–477.
134. Laksitorini M.D., Suryani L.U. Application of Hildebrand Solubility Parameter to Identify Ethanol-Free Co-Solvent for Pediatric Formulation // Indones. J. Pharm. 2023. Vol. 34, № 2. P. 218–226.
135. Hildebrand Solubility Parameter [Electronic resource]. URL: <https://www.degruyter.com/database/IUPAC/entry/iupac.94.0530/html> (accessed: 28.04.2024).
136. Kustov A. V., Smirnova N.L. Enthalpies of mixing and intermolecular interactions in N,N-dimethylformamide-chloroform systems at temperatures ranging between 288 and 308 K // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88, № 2. P. 348–350.
137. Kang J., Gi H. Fabrication and characterization of poly(3-hydroxybutyrate) gels using non-solvent-induced phase separation // Polymer (Guildf). 2016. Vol. 104. P. 61–71.
138. Cesàro A., Fabri D. Structural and thermodynamic features of the polyhydroxybutyrate physical gels // Macromol. Symp. 1999. Vol. 138, № 1. P. 165–174.

139. Lin K.Y., Wang D.M. Nonsolvent-Induced Gelation and Its Effect on Membrane Morphology // *Macromolecules*. American Chemical Society , 2002. Vol. 35, № 17. P. 6697–6706.
140. Wang D.M., Lai J.Y. Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013. Vol. 2, № 2. P. 229–237.
141. Bordi F., Cametti C. Dielectric properties of poly(3-hydroxybutyrate) gels in dimethylformamide // *Polymer (Guildf)*. 1996. Vol. 37, № 16. P. 3501–3507.
142. Li X.T., Zhang Y. Nanofibrous polyhydroxyalkanoate matrices as cell growth supporting materials // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29, № 27. P. 3720–3728.
143. Xu X.Y., Li X.T. The behaviour of neural stem cells on polyhydroxyalkanoate nanofiber scaffolds // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31, № 14. P. 3967–3975.
144. Hun Park J., Woo Jung J. The Influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures You may also like Indirect three-dimensional printing of synthetic polymer scaffold based on thermal molding process The impact of graphene oxide particles on viscosity s // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 209, № 1. P. 012092.
145. Х. Н. Изучение влияния концентрации полигидросибутирата на реологические характеристики растворов и морфологию полученных волокон// Тезисы докладов II Всероссийской конференции «Молодые профессионалы» //Сборник научных трудов. СПб. 2022. 118–121 р.
146. Pham L.Q., Uspenskaya M. V. Получение нановолокон из растворов поливинилхлорида в тетрагидрофуране и диметилформамиде методом электроформования // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2019. Vol. 51, № 77. P. 42–46.
147. Liu Y., Hao M. A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors // *Curr. Opin. Biomed. Eng.* 2020. Vol. 13.

- P. 174–189.
148. Angammana C.J., Jayaram S.H. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology // IEEE Trans. Ind. Appl. 2011. Vol. 47, № 3. P. 1109–1117.
 149. Mu'min M.S., Komma M. Electrospun phosphonated poly(pentafluorostyrene) nanofibers as a reinforcement of Nafion membranes for fuel cell application // J. Memb. Sci. 2023. Vol. 685. P. 121915.
 150. Mizuhata M. Electrical Conductivity Measurement of Electrolyte Solution // Electrochemistry. 2022. Vol. 90, № 10. P. 102011–102011.
 151. Хоанг Тхань Н. Получение нановолокон на основе поли-3-гидроксibuтирата методом электроформования // Серия: «Известия высших учебных заведений» Технология текстильной промышленности. 2022. Vol. 4, № 400. P. 122–127.
 152. Тхань Н.Х. Изучение влияния концентрации поли-3-гидроксibuтират-со-3-гидроксигексаноата на морфологию электроформованных волокон // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО. 2022.
 153. Le Quoc P., Anuchin D. V. Fabrication of electrospun nanofiber from a blend of PVC and PHB // Int. Polym. Process. 2024. Vol. 39, № 2. P. 176–185.
 154. El-Kadi S.M., Elbagory M. Biosynthesis of poly- β -hydroxybutyrate (Phb) from different bacterial strains grown on alternative cheap carbon sources // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13, № 21. P. 3801.
 155. Oliveira R.N., Mancini M.C. FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing // Matéria (Rio Janeiro). 2016. Vol. 21, № 3. P. 767–779.
 156. Galego N., Rozsa C. Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials // Polym. Test. 2000.

- Vol. 19, № 5. P. 485–492.
157. Volant C., Vignaud G. Design of Polyhydroxyalkanoate (PHA) Microbeads with Tunable Functional Properties and High Biodegradability in Seawater. 2021. Vol. 30, № 6. P. 2254–2269.
158. Owen A.J., Heinzl J. Crystallization and melting behaviour of PHB and PHB/HV copolymer // *Polymer (Guildf)*. 1992. Vol. 33, № 7. P. 1563–1567.
159. Tong B.B., Ding Y.H. Crystallization Kinetics and Multiple Melting Behavior of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) // *Int. Polym. Process*. 2018. Vol. 33, № 5. P. 669–676.
160. Нгуен Хоанг Тхань, Р.О. О., Успенская М.В. Effect of polymer ratio on thermal properties of polyhydroxybutyrate/polyhydroxyhexanoate // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2023. Vol. 66, № 92. P. 27–30.
161. Luo S., Grubb D.T., Netravali A.N. The effect of molecular weight on the lamellar structure, thermal and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerates) // *Polymer (Guildf)*. 2002. Vol. 43, № 15. P. 4159–4166.
162. В.Е. Г., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. 2nd ed. 1972.
163. Kumbar S.G., Laurencin C.T. Natural and Synthetic Biomedical Polymers. 2014.
164. Mitomo H., Ota E. Thermal decomposition of poly (B-hydroxybutyrate) and its copolymer // *Sen'i Gakkaishi*. 1991. Vol. 47, № 2. P. 89–94.
165. Liu Z., Ju K. Electrospun Jets Number and Nanofiber Morphology Effected by Voltage Value: Numerical Simulation and Experimental Verification // *Nanoscale Res. Lett*. 2019. Vol. 14, № 1. P. 1–9.
166. Fatimah I., Sari T.I., Anggoro D. Effect of Concentration and Nozzle-Collector Distance on the Morphology of Nanofibers // *Key Eng. Mater. Ltd*, 2020. Vol. 860. P. 315–319.

167. Bakar S.S.S., Fong K.C. Effect of Voltage and Flow Rate Electrospinning Parameters on Polyacrylonitrile Electrospun Fibers // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 318, № 1. P. 012076.
168. Li Z., Liu R. Effects of reversed arrangement of electrodes on electrospun nanofibers // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Vol. 134, № 15. P. 44687.
169. Wu C.M., Chiou H.G. Effects of electrostatic polarity and the types of electrical charging on electrospinning behavior // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 126, № S2. P. E89–E97.
170. Al-Okaidy H.S., Waisi B.I. The Effect of Electrospinning Parameters on Morphological and Mechanical Properties of PAN-based Nanofibers Membrane // Baghdad Sci. J. 2023. Vol. 20, № 4. P. 1433–1433.
171. Budiarto A.A., Syed Bakar S.S. Investigation on the Effect of Electrospinning Parameters: Voltage and Flow Rate on PVDF Fiber // Springer Proc. Phys. 2023. Vol. 289. P. 757–765.
172. Тхань. Н.Х. Получение нановолокон на основе поли-3-гидроксibuтирата методом электроформования // Тезисы докладов XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы». 2022. - С. 252.
173. Pal S., Srivastava R.K. Effect of spinning solvent on crystallization behavior of confined polymers in electrospun nanofibers // Polym. Cryst. 2021. Vol. 4, № 6. P. e10209.
174. Zargarian S., Hadadiasl V. A Nanofibrous Composite Scaffold of PCL/Hydroxyapatite-chitosan/PVA Prepared by Electrospinning // Iran. Polym. J. 2010. Vol. 19, № 6. P. 457–468.
175. Casasola R., Thomas N.L. Poly Lactic Acid (PLA) Fibres: Different Solvent Systems and Their Effect on Fibre Morphology and Diameter // Polymer (Guildf). 2014. Vol. 55, № 18. P. 4728–4737.

176. Nayak R., Padhye R. Effect of viscosity and electrical conductivity on the morphology and fiber diameter in melt electrospinning of polypropylene // Text. Res. J. 2013. Vol. 83, № 6. P. 606–617.
177. Levitt A.S., Vallett R. Effect of electrospinning processing variables on polyacrylonitrile nanoyarns // J. Appl. Polym. Sci. 2018. Vol. 135, № 25. P. 46404.
178. Bae H.S., Haider A. Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine // J. Polym. Res. 2013. Vol. 20, № 7. P. 1–7.
179. Pillay V., Dott C. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications // J. Nanomater. 2013. Vol. 2013, № 1. P. 789289.
180. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л. Стехиометрия комплекса поливинилпирролидона с полиэтиленгликолем // Высокомолекулярные соединения. Серия А. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук», 1999. Vol. 41, № 8. P. 1331–1340.
181. Ol'khov A.A., Gol'dshtrakh M.A. Formation of complexes in polyhydroxybutyrate–polyethylene glycol mixtures // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9, № 6. P. 961–970.
182. Parra D.F., Fusaro J. Influence of poly (ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate) // Polym. Degrad. Stab. 2006. Vol. 91, № 9. P. 1954–1959.
183. Liu X., Liu K. Density, apparent viscosity, electrical conductivity, interfacial tension, and intermolecular interactions of PEG-ZnCl₂-EG solution // Res. Sq. Platf. 2023. Vol. 7, № 1. P. 343–354.

184. Sombatmankhong K., Suwantong O. Electrospun fiber mats of poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), and their blends // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2006. Vol. 44, № 19. P. 2923–2933.
185. Kaur G., Adhikari R. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 47. P. 37553–37567.
186. Son W.K., Youk J.H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers // *Polymer (Guildf)*. 2004. Vol. 45, № 9. P. 2959–2966.
187. Zitserman V.Y., Stojilkovich K.S. Electrical conductivity of aqueous solutions of polyethylene glycol // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2005. Vol. 79, № 7. P. 1083–1089.
188. Alemu Mengistie D., Wang P.C., Chu C.W. Effect of molecular weight of additives on the conductivity of PEDOT:PSS and efficiency for ITO-free organic solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1, № 34. P. 9907–9915.
189. Нгуен Хоанг Тхань. Влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля на морфологию нановолокон на основе полигидросибутират/полиэтиленгликоля // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «XV Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки. 2023. 533–534 р.
190. Guilminot E., Dalard F., Degriigny C. Mechanism of iron corrosion in water-polyethylene glycol (PEG 400) mixtures // *Corros. Sci.* 2002. Vol. 44, № 10. P. 2199–2208.
191. Wang T., Qi Y. Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonic acid) film // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 250, № 1–4. P. 188–194.
192. Nabat K.Y., Farag H. Effect of PEG on Structure and Physical Properties of

- PVA/CMC Nanofiber // Egypt. J. Chem. 2021. Vol. 64, № 10. P. 5485–5492.
193. Xu X., Zhong W. Electrospun PEG–PLA nanofibrous membrane for sustained release of hydrophilic antibiotics // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 118, № 1. P. 588–595.
194. Alfaro De Pra M.A., Coelho D.S. The Effect of Polyethylene Glycol on Polycaprolactone Electrospun Scaffolds: Morphology, Mechanical Properties, and Nerve Growth Factor Delivery Profile // Nano Prog. 2020. Vol. 2, № 4. P. 24–31.
195. Yoon Y. Il, Park K.E. Fabrication of microfibrinous and nano-/microfibrinous scaffolds: Melt and hybrid electrospinning and surface modification of poly(L-lactic acid) with plasticizer // Biomed Res. Int. 2013. Vol. 2013, № 1. P. 309048.
196. Misra A.K., Thakur M.S. Screening of poly- β -hydroxybutyrate-producing microorganisms using fourier transform infrared spectroscopy // Biotechnol. Lett. 2000. Vol. 22, № 15. P. 1217–1219.
197. Patrício P.S.D.O., Pereira F. V. Increasing the elongation at break of polyhydroxybutyrate biopolymer: Effect of cellulose nanowhiskers on mechanical and thermal properties // J. Appl. Polym. Sci. 2013. Vol. 127, № 5. P. 3613–3621.
198. Pielichowski K., Flejtuch K. Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials // Polym. Adv. Technol. 2002. Vol. 13, № 10–12. P. 690–696.
199. Тхань Н.Х. Влияние концентрации полиэтиленгликоля на термические свойства волокнистых матов на основе смеси полигидроксibuтирата и полиэтиленгликоля (ПГБ/ПЭГ)// Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО.

- 2023.
200. Nazari T., Garmabi H. Thermo-rheological and interfacial properties of polylactic acid/polyethylene glycol blends toward the melt electrospinning ability // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133, № 44. P. 44120.
 201. Park Y., Jin S. Studies on Chemical IR Images of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate)/Poly(ethylene glycol) Blends and Two-Dimensional Correlation Spectroscopy // *Polymers (Basel)*. 2019. Vol. 11, № 3. P. 507.
 202. Kann Y., Shurgalin M., Krishnaswamy R.K. FTIR spectroscopy for analysis of crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate-co-4 -hydroxybutyrate) polymers and its utilization in evaluation of aging, orientation and composition // *Polym. Test.* 2014. Vol. 40. P. 218–224.
 203. Xu J., Guo B.H. In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates // *Polymer (Guildf)*. 2002. Vol. 43, № 25. P. 6893–6899.
 204. Chen Y., Park Y. Influence of polyethylene glycol (PEG) chain length on the thermal behavior of spin-coated thin films of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/PEG blends // *J. Mol. Struct.* 2016. Vol. 1124. P. 159–163.
 205. Pradhan S., Dikshit P.K., Moholkar V.S. Production, ultrasonic extraction, and characterization of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) using *Bacillus megaterium* and *Cupriavidus necator* // *Polym. Adv. Technol.* 2018. Vol. 29, № 8. P. 2392–2400.
 206. Frone A.N., Nicolae C.A. Low molecular weight and polymeric modifiers as toughening agents in poly(3-hydroxybutyrate) films // *Polymers (Basel)*. 2020. Vol. 12, № 11. P. 1–20.
 207. Schmidt A., Bittmann-Hennes B. Green Bionanocomposites Based on Polyhydroxybutyrate and Filled with Cellulose Nanocrystals: Melting

- Processing and Characterization // J. Polym. Environ. 2023. Vol. 31, № 11. P. 4801–4816.
208. Wu Y., Li L. Synthesis, characterization, and crystallization behaviors of poly(D-lactic acid)-based triblock copolymer // Sci. Rep. 2020. Vol. 10, № 1. P. 3627.
209. Sundararajan S., Samui A.B., Kulkarni P.S. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) acrylate (PEGA) copolymers for application as polymeric phase change materials (PCMs) // React. Funct. Polym. 2018. Vol. 130. P. 43–50.
210. Chan R.T.H., Marçal H. Application of polyethylene glycol to promote cellular biocompatibility of polyhydroxybutyrate films // Int. J. Polym. Sci. 2011. Vol. 2011, № 1. P. 473045.
211. Пол Д. Н.С.Н. (ред. . Полимерные смеси. Том 1. 1981. Vol. 1. 552 p.
212. Gunaratne L.M.W.K., Shanks R.A., Amarasinghe G. Thermal history effects on crystallisation and melting of poly(3-hydroxybutyrate) // Thermochim. Acta. 2004. Vol. 423, № 1–2. P. 127–135.
213. Janigová I., Lacík I., Chodák I. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC // Polym. Degrad. Stab. 2002. Vol. 77, № 1. P. 35–41.
214. Righetti M.C., Di Lorenzo M.L. Melting temperature evolution of non-reorganized crystals. Poly(3-hydroxybutyrate) // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 512, № 1–2. P. 59–66.
215. Li F.J., Zhang S.D. Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends // Polym. Adv. Technol. 2015. Vol. 26, № 5. P. 465–475.
216. Guo J., Liu X. Effect of molecular weight of Poly(ethylene glycol) on plasticization of Poly(L-lactic acid) // Polymer (Guildf). 2021. Vol. 223. P.

123720.

217. Silva I.D. de L., de Andrade M.F. Development of active PHB/PEG antimicrobial films incorporating clove essential oil // *Polímeros*. 2020. Vol. 30, № 2. P. e2020021.
218. Тхань Н.Х. Изучение влияния молекулярных масс полиэтиленгликоля на реологические свойства, морфологию и механические свойства полигидроксibuтират/полиэтиленгликоля нановолокнистых матов // *Альманах научных работ молодых ученых* // СПб – 2024. Том 1. С.327–329.
219. Yacob N., Yusof M.R. Effect of Different Molecular Weight and Concentration of Polyethylene Glycol (PEG) on Tensile and Morphology of Sago Starch Film // *ASM Sci. J.* 2021. Vol. 16. P. 1–10.
220. Bai H., Zhou Y. The Permeability and Mechanical Properties of Cellulose Acetate Membranes Blended with Polyethylene glycol 600 for Treatment of Municipal Sewage // *Procedia Environ. Sci.* 2012. Vol. 16. P. 346–351.
221. Xu Z., Li J. Morphological and swelling behavior of cellulose nanofiber (CNF)/poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels: Poly(ethylene glycol) (PEG) as porogen // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 49. P. 43626–43633.
222. Lin X., Li S. Fabrication of pH-responsive hydrophobic/hydrophilic antibacterial polyhydroxybutyrate/poly-ε-caprolactone fibrous membranes for biomedical application // *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 260. P. 124087.
223. Тхань Н.Х. Изучение эффективности фильтрации полигидроксibuтират/полиэтиленгликоля нановолокнистых материалов // *Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание.* – СПб: Университет ИТМО. 2024.
224. Reif O.W. Microfiltration membranes: Characteristics and manufacturing // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2006. Vol. 98. P. 73–103.

225. Musnad M.M., Siyam A.M., Bashar K.E. The Relationship between Turbidity and Total Suspended Solids in the Blue Nile River at Khartoum // Nile Water Sci. Eng. J. 2015. Vol. 8, № 1. P. 41–50.
226. Hannouche A., Chebbo G. Relationship between turbidity and total suspended solids concentration within a combined sewer system // Water Sci. Technol. 2011. Vol. 64, № 12. P. 2445–2452.

Приложение А. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при разных концентрации ПЭГ

Диаграммы напряжение-деформация образцов материала

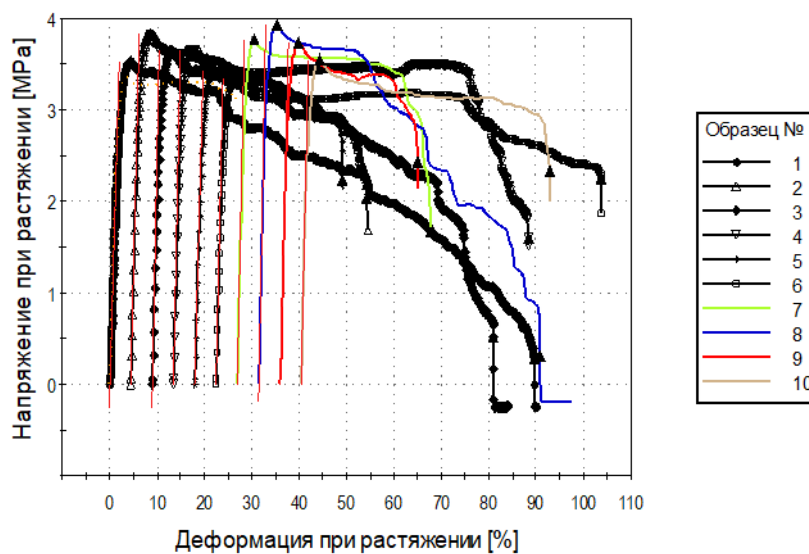


Рисунок 1. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при концентрации ПЭГ 0%

Диаграммы напряжение-деформация образцов материала

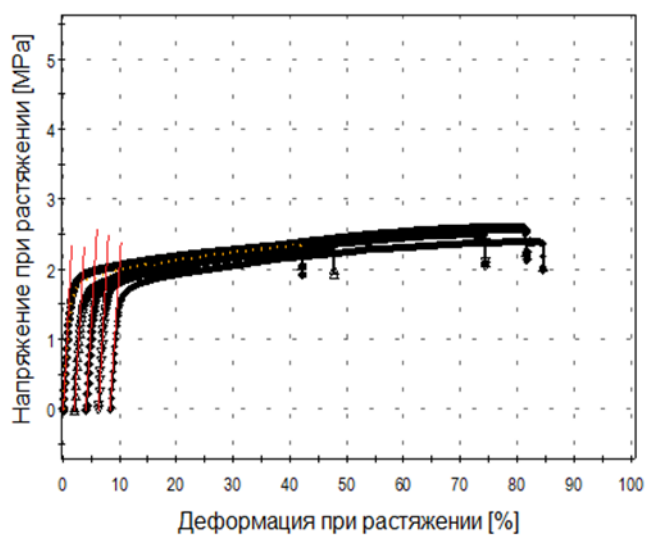


Рисунок 2. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при концентрации ПЭГ 1%

Продолжение приложения А.

Диаграммы напряжение-деформация образцов материала

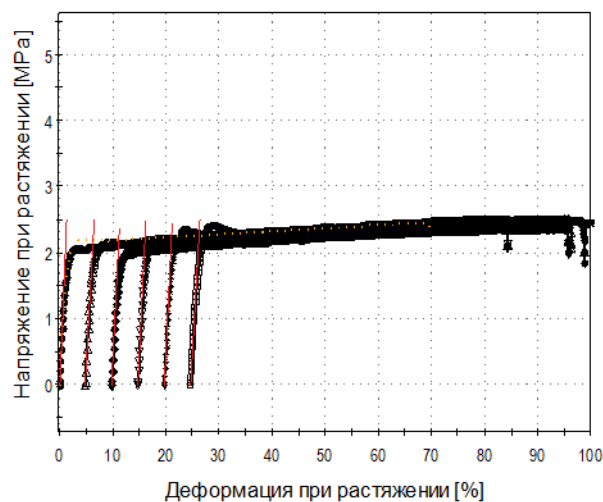


Рисунок 3. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при концентрации ПЭГ 2%

Диаграммы напряжение-деформация образцов материала

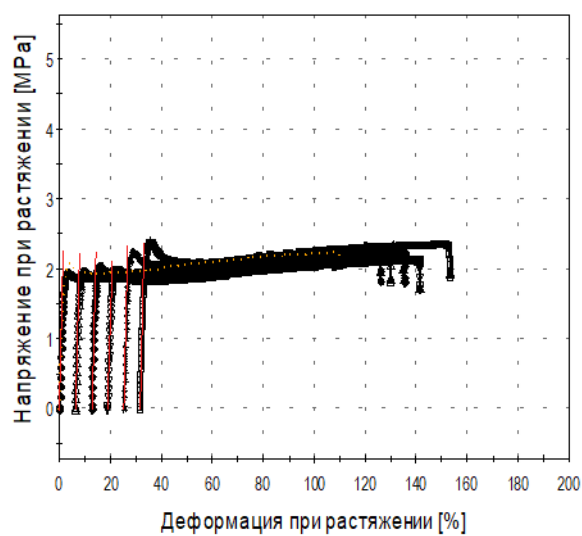


Рисунок 4. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при концентрации ПЭГ 3%

Продолжение приложения А.

Диаграммы напряжение-деформация образцов материала

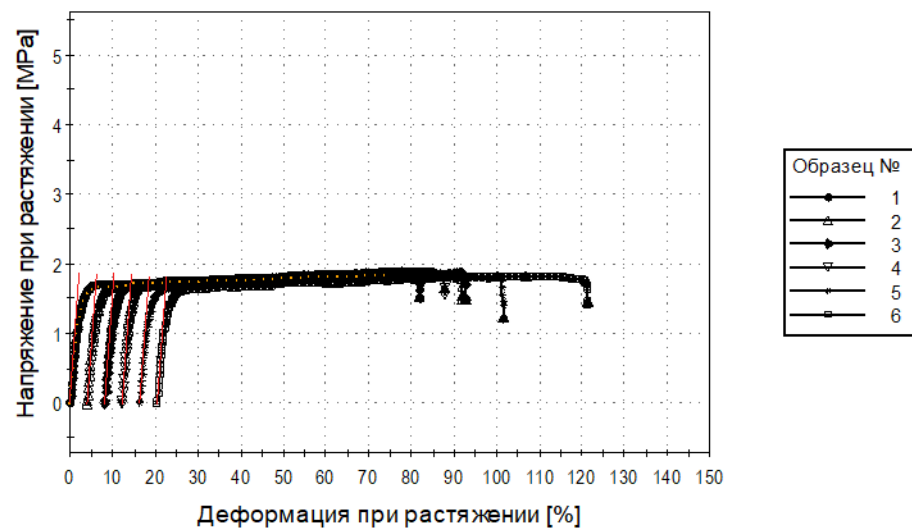


Рисунок 5. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при концентрации ПЭГ 4%

**Приложение Б. ИК – спектр ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при
различных молекулярных массах ПЭГ**

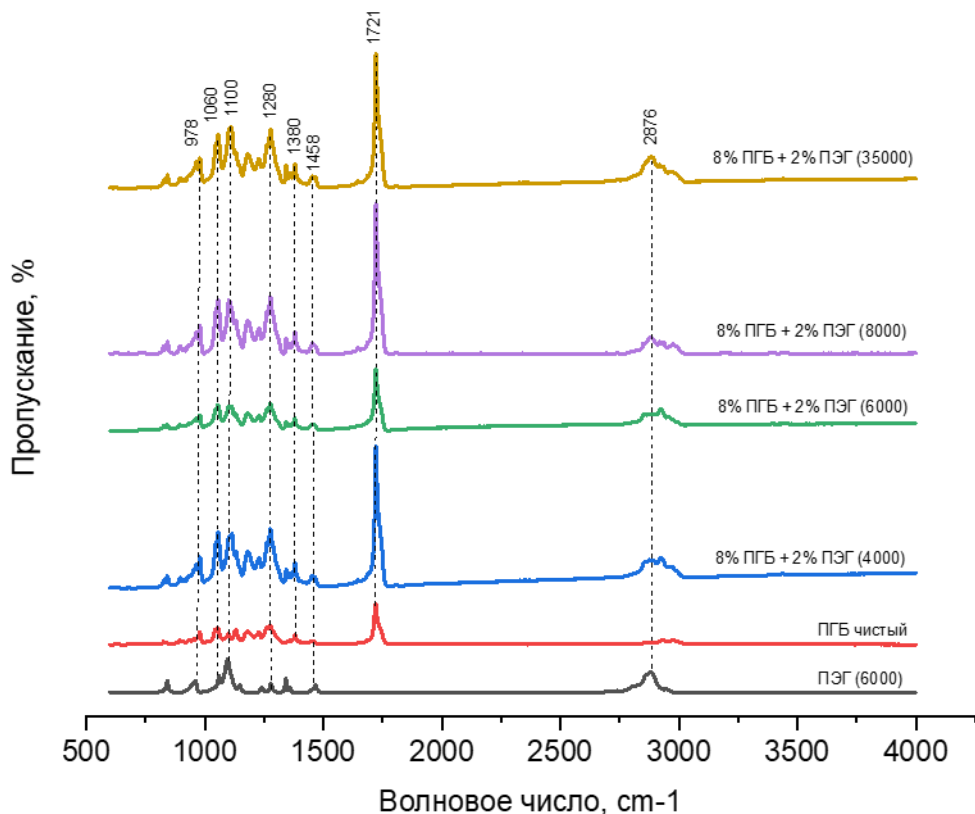
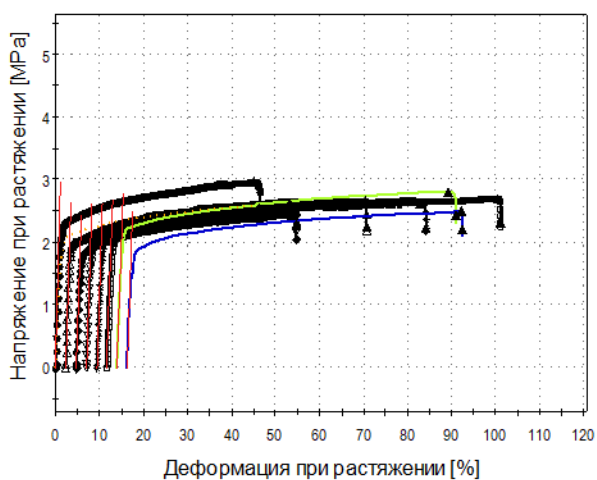


Рисунок 1. ИК – спектр ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при различных молекулярных массах ПЭГ

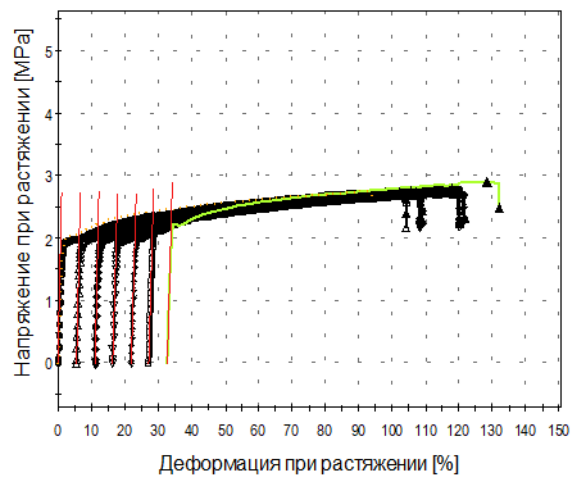
Таблица 1 Результаты деконволюции ПГБ (8 масс. %)/ПЭГ (2 масс. %) волокнистых матов при различных молекулярных массах ПЭГ в диапазоне 1700-1780 см⁻¹

ММ, Да	C=O (Кристаллическая)			C=O (аморфная)		
	ν , см ⁻¹	Высота пика	Процент (%)	ν , см ⁻¹	Высота пика	Процент (%)
ПГБ гранул	1720.6	0.11	53.9	1738.4	0.07	46.8
ПГБ волокна	1720.5	0.09	27.4	1731.0	0.08	72.6
4000	1721.3	0.34	29.1	1731.4	0.26	70.9
6000	1721.0	0.29	28.7	1731.0	0.23	71.3
8000	1721.2	0.36	27.8	1731.4	0.29	72.2
35000	1721.4	0.32	28.8	1731.8	0.25	71.2

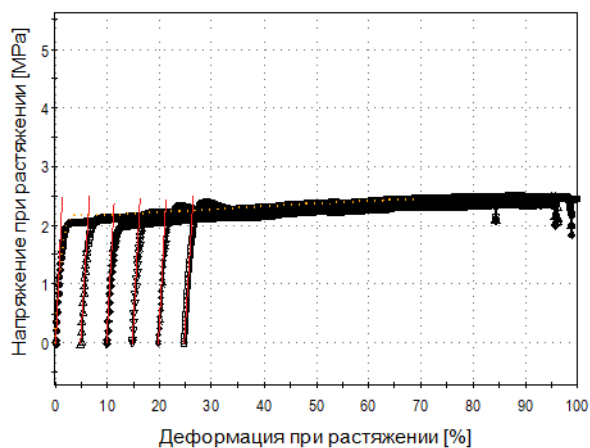
Приложение В. Диаграммы напряженно–деформированного состояния ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов с различными состояниями ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов с различными молекулярными массами ПЭГ



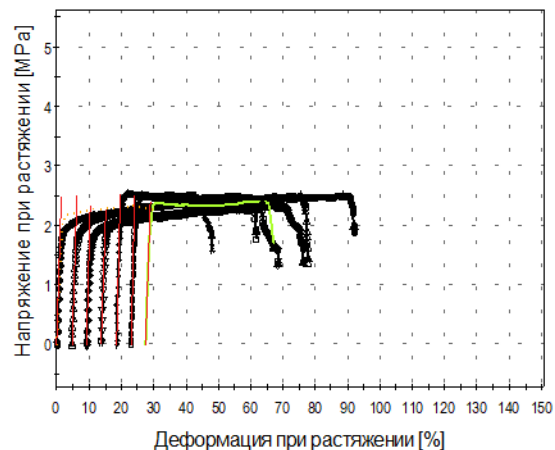
а)



б)



в)



г)

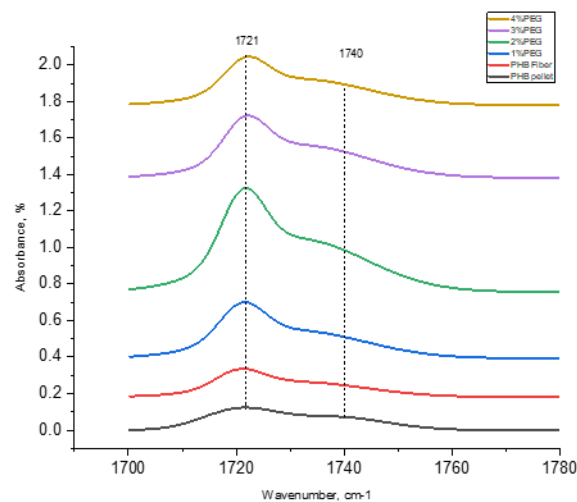
Рисунок 1. Диаграммы напряженно–деформированного состояния ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов с различными молекулярными массами ПЭГ, Да: (а) 4000; б) 6000; в) 8000; г) 35000).

Приложение Г. Пористость ПГБ/ПЭГ волокнистых матов при разных концентрации ПЭГ

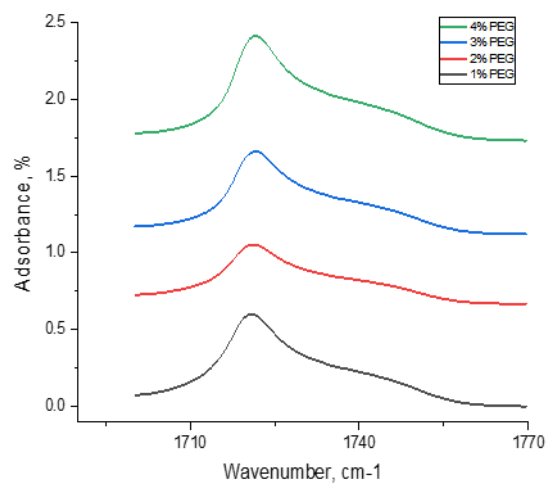
Таблица 1. Пористость ПГБ/ПЭГ волокнистых матов

ПЭГ, масс. %		Толщина (мм)	Объем (см ³)	Масса (г)	Плотность (г/см ³)	Пористость
0	1	0,0417	0,0167	0,0072	0,4320	0,6370
	2	0,0657	0,0263	0,0115	0,4378	0,6321
	3	0,0363	0,0145	0,0066	0,4541	0,6184
	Сред.					0,6291
1	1	0,0463	0,0185	0,0081	0,4371	0,6334
	2	0,0583	0,0233	0,0095	0,4071	0,6585
	3	0,0903	0,0361	0,0140	0,3875	0,6750
	Сред.					0,6556
2	1	0,0853	0,0341	0,012	0,3516	0,7056
	2	0,0843	0,0337	0,012	0,3557	0,7021
	3	0,1160	0,0464	0,0164	0,3534	0,7040
	4	0,1590	0,0636	0,0212	0,3333	0,7208
	5	0,0947	0,0379	0,0128	0,3380	0,7169
	Сред.					0,7099
3	1	0,1023	0,0409	0,0131	0,3200	0,7323
	2	0,1000	0,0400	0,0131	0,3275	0,7260
	3	0,1540	0,0616	0,0186	0,3019	0,7474
	4	0,1883	0,0753	0,0219	0,2907	0,7568
	5	0,0990	0,0396	0,0131	0,3308	0,7233
	Сред.					0,7372
4	1	0,0790	0,0316	0,0106	0,3354	0,7197
	2	0,0737	0,0295	0,0105	0,3563	0,7022
	3	0,1240	0,0496	0,0159	0,3206	0,7321
	4	0,0783	0,0313	0,0114	0,3638	0,6960
	5	0,0797	0,0319	0,0114	0,3577	0,7011
	Сред.					0,7102

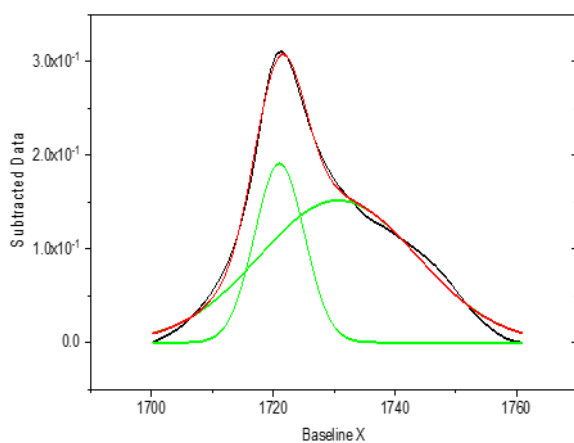
**Приложение Д. ИК-спектры ПГБ/ПЭГ волокнистых матов в
диапазоне 1700-1780 cm^{-1} до и после 4 дня выдерживания в воде**



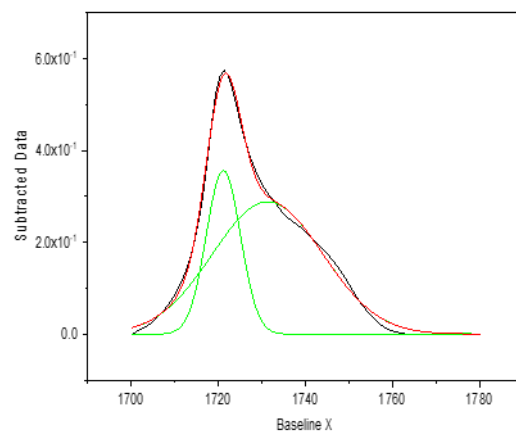
а)



в)



б)



г)

Рисунок 1. ИК-спектры ПГБ/ПЭГ волокнистых матов в диапазоне 1700-1780 cm^{-1} до (а) и после (в) 4 дня выдерживания в воде. Деконволюция для образца ПГБ (8 масс.%) / ПЭГ (1 масс.%) до (б) и после (г) 4 дня выдерживания в воде.

**Приложение Е. Результат деконволюции ПГБ/ПЭГ волокнистых
матов после выдерживания в воде**

Таблица 1. Результат деконволюции ПГБ/ПЭГ волокнистых матов после
выдерживания в воде

Образцы	После выдерживания в воде					
	С=О (кристаллическая)			С=О (аморфная)		
	ν , см ⁻¹	Высота пика	Доля фазы, %	ν , см ⁻¹	Высота пика	Доля фазы, %
ПГБ гранулы	-	-	-	-	-	-
0 масс.% ПЭГ	-	-	-	-	-	-
1 масс.% ПЭГ	1720.7	0.35	30.0	1730.6	0.26	70.0
2 масс.% ПЭГ	1721.0	0.21	27.9	1730.8	0.17	72.1
3 масс.% ПЭГ	1721.6	0.34	32.5	1732.4	0.23	67.5
4 масс.% ПЭГ	1721.7	0.45	33.4	1732.6	0.29	66.6

**Приложение Ж. Термические характеристики ПГБ/ПЭГ волокнистых
материалов после 4 дней выдерживания в воде**

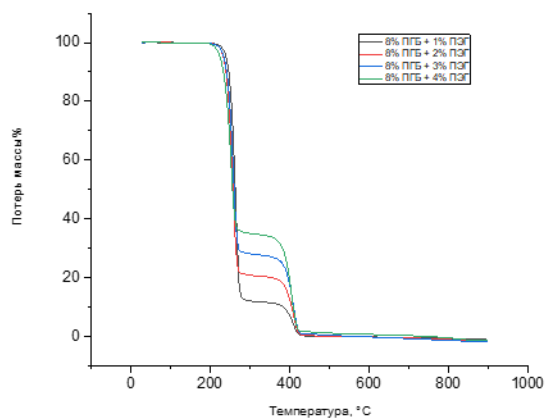
Таблица 1. Термические характеристики ПГБ/ПЭГ волокнистых
материалов после 4 дней выдерживания в воде

Первый нагрев											
ПЭГ, масс.%	T _g ПГБ, °C		T _{m,ПЭГ} , °C	T _{m,ПГБ} , °C				ΔH _{m,ПГБ} , Дж/г		X _{ДСК} , %	
	До	После		До		После		До	После	До	После
0	3.8	-	-	110	133	-	-	39.0	-	26.3	-
1	1.9	3.8	60	134		112	136	35.5	36.6	27.4	28.2
2	2.0	2.2	62	132		112	133	30.9	37.0	26.5	31.7
3	2.4	2.2	63	136		112	133	29.7	38.2	28.0	36.0
4	1.6	2.4	64	140		113	134	27.2	42.4	27.9	43.6
Второй нагрев											
0	-2.7	-	-	122	135	-	-	44.1	-	28.2	-
1	-4.4	-5.3	59	124	137	122	135	37.5	41.4	28.9	31.9
2	-7.3	-2.3	59	121	133	125	139	31.8	40.7	27.2	34.8
3	-7.4	-2.4	60	120	133	126	139	30.5	40.5	28.7	38.1
4	-14.6	-7.2	61	118	132	122	135	25.9	45.9	26.6	47.2

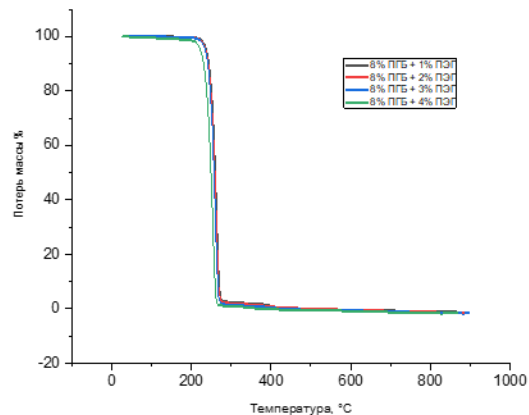
Приложение 3. Термогравиметрия ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до и после 4 дня погружения в воду.

Таблица 1. Результаты ТГ ПГБ/ПЭГ волокнистых матов до и после 4 дня погружения в воду.

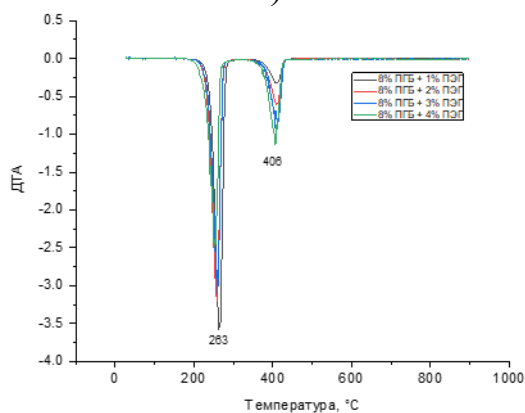
ПЭГ, масс. %	До погружения						После погружения		
	$T_{\text{onset 1}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{d},1},$ $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы, %	$T_{\text{onset 2}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{d},2},$ $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы, %	$T_{\text{onset 1}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{d},1},$ $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы, %
1	245	275	78.0	386	422	22.0	241	273	100
2	239	266	79.5	389	422	21.5	241	271	100
3	234	266	72.7	390	422	27.3	241	268	100
4	227	264	65.4	385	421	34.7	230	264	100



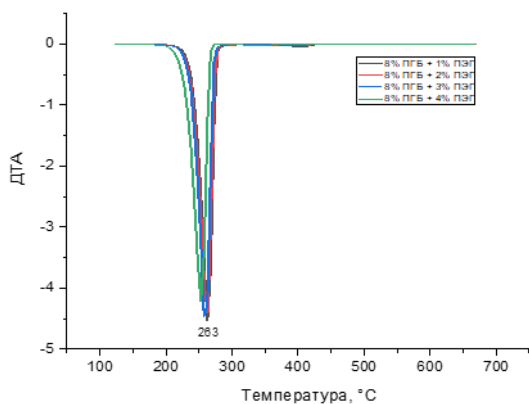
а)



в)



б)



г)

Рисунок 1. ТГ (а, в) и ДТГ (б, г) ПГБ/ПЭГ волокнистых матов: до (а,б) и после (в,г) 4 дней выдерживания в воде

**Приложение И. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ
волокнистых матов до и после 4 дней выдерживания в воде**

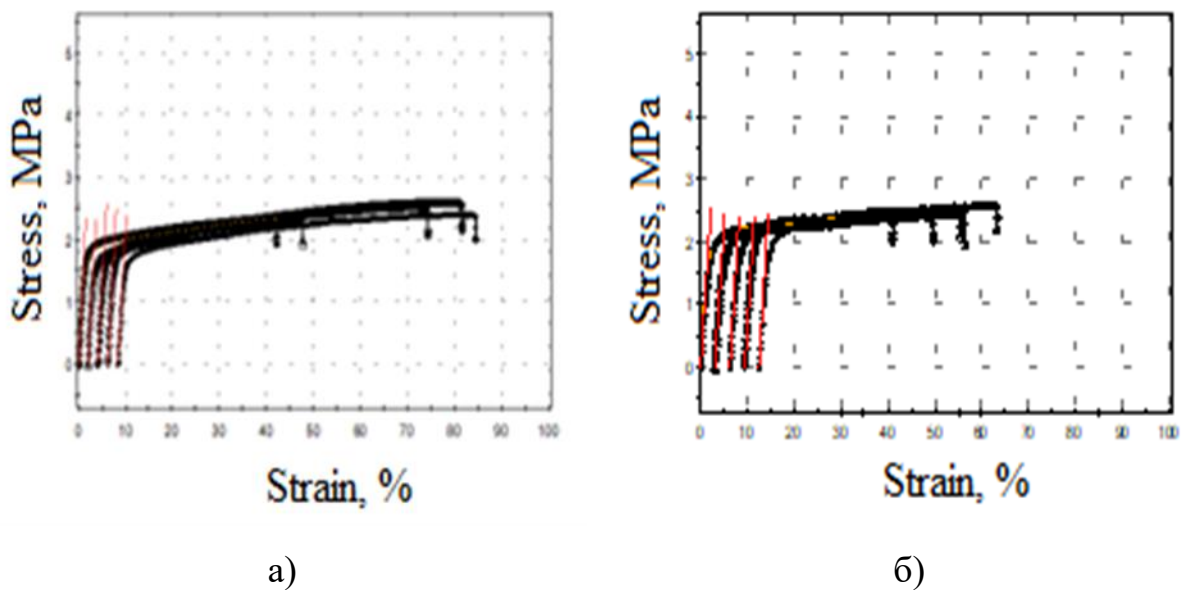


Рисунок 1. Диаграммы напряжение-деформация ПГБ/ПЭГ волокнистых матов с концентрацией ПЭГ 1 масс.% до (а) и после (б) 4 дней выдерживания в воде.

Приложение К. Мутность суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ до и после фильтрации

Таблице 1. Мутность суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ до и после фильтрации на полученном материале

Мутность раствора до фильтрации Al(OH) ₃					
Концентрация Al(OH) ₃ , масс.%	1	2	3	Среднее значение	
1	268	267	279	271	
Мутность раствора после фильтрации Al(OH) ₃					
Концентрация ПЭГ, масс.%	-	-	-	Среднее значение	Эффективность фильтрации, %
1	28,80	28,80	28,70	28,77	89,39
2	41,50	41,60	41,50	41,53	84,67
3	53,4	52,7	53,1	53,07	80,42
4	59	59	61	59,67	77,98

Приложение Л. Результат изучения мутности раствора триптофана

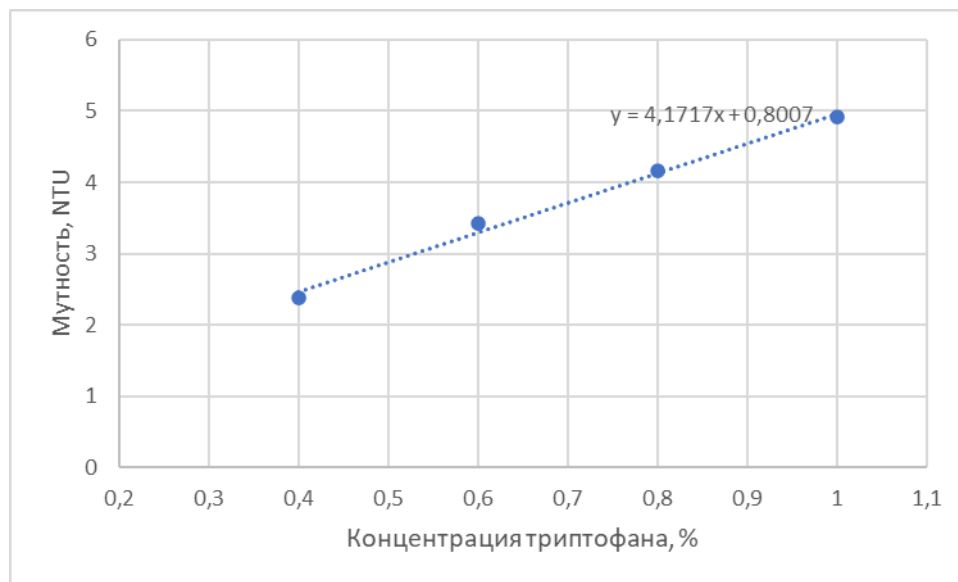


Рисунок 1. Зависимость мутности от концентрации раствора триптофана

Таблице 1. Изменение мутности раствора триптофана до и после фильтрации

До фильтрации					
Концентрация триптофана, масс. %	1	2	3	Среднее значение	
1	5.09	4.83	4.82	4.91	
После фильтрации					
Концентрация ПЭГ, масс.%	-	-	-	Среднее значение	Эффективность фильтрации, %
1	4.69	4.68	4.65	4.67	4.88
2	4.64	4.64	4.66	4.65	5.42
3	4.77	4.76	4.73	4.75	3.25
4	4.71	4.72	4.71	4.71	4.06

Приложение М. Акты внедрения



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
«Смартматериалы»
Н.В. Мотовилов
» июня 2024г

АКТ Об изготовлении опытной партии волокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата/полиэтиленгликоля

В лаборатории ООО «Смартматериалы» в период с 15.05.2024 по 20.06.2024 была изготовлена опытная партия волокнистых образцов нетканого материала на основе полигидроксibuтирата (500 кДа) и полиэтиленгликоля (8 кДа) в соответствии с таблицей:

№№	Состав раствора для электроформования	Количество и размеры образцов
1.	Раствор ПГБ 8 масс. % + хлороформ	20 шт. 200 x 150 x 0,1 мм
2.	Раствор ПГБ 8 масс. % + хлороформ + ПЭГ 1 масс. %	20 шт. 200x 150 x 0,1 мм
3.	Раствор ПГБ 8 масс. % + хлороформ + ПЭГ 2 масс. %	20 шт. 200 x 150 x 0,1 мм
4.	Раствор ПГБ 8 масс. % + хлороформ + ПЭГ 3 масс. %	20 шт. 200 x 150 x 0,1 мм
5.	Раствор ПГБ 8 масс. % + хлороформ + ПЭГ 4 масс. %	20 шт. 200 x 150 x 0,1 мм

Опытная партия предназначена для передачи в Институт тропического материаловедения, Вьетнам, для испытания эксплуатационных характеристик материала.

Заведующая лабораторией

____ Н.С. Ильина

Продолжение приложения М.



BỘ QUỐC PHÒNG
TRUNG TÂM NHIỆT ĐỐI VIỆT-NGA
Chứng chỉ năng lực thử nghiệm: ISO/IEC 17025 mã số VILAS 938 và TCVN/QS 877:2014
Địa chỉ: Số 63, Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội
Tel: 024.38363906 Mobile: 0979.092.962 Fax: 02437562390
Email: v.lab.com.vn@gmail.com Web: www.v-lab.com.vn



PHIẾU KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM/ ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Số: 080723-01/01-01/TNTH

1. **Tên /ký hiệu mẫu (Название/обозначение образцов):** Vật liệu sợi nano trên cơ sở PHB/PEG thu bằng phương pháp electrospinning với nồng độ PHB 8% và nồng độ PEG 0, 1, 2, 3, 4%. (Опытная партия нановолоконистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ, полученных методом электроформования, с концентрацией ПГБ 8% и ПЭГ 0, 1, 2, 3, 4%)
2. **Số lượng mẫu (Количество образцов):** 5 tấm kích thước 150x200 mm tương ứng với nồng độ PHB 8% và nồng độ PEG 0, 1, 2, 3, 4%) (5 шт. с концентрацией ПГБ 8% и ПЭГ 0, 1, 2, 3, 4%)
3. **Đơn vị gửi mẫu (Оправитель образцов):** Đại học ITMO/Университет ИТМО
4. **Ngày nhận mẫu (Дата приёма образцов):** 01/07/2023
5. **Thời gian thử nghiệm (Время испытания):** Từ ngày 01/07/2023 đến ngày 08/07/2023 (с 01/07/2023 по 08/07/2023)
6. **Địa điểm thực hiện (Место испытания):** PTN Viện Độ bền Nhiệt đới/ Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga (Лаборатория института тропического материаловедения/ Россиско-Вьетнамский тропический центр)
7. **Kết quả (Результат):**

TT	Tên mẫu (Название образцов)	Phương pháp thử nghiệm (Метод испытания)	Độ bền kéo đứt, МПа (Предел прочности при разрыве, Мпа)	Module Young, МПа (Модуль Юнга, МПа)	Độ giãn dài, % (Относительное удлинение, %)
1	PHB (ПГБ) (8%)	ISO 527 (ISO 527)	3,6 ± 0,2	232,3 ± 28,7	58,0 ± 21,0
2	PHB (ПГБ) (8%) + PEG (ПЭГ) (1%)		2,4 ± 0,1	134,5 ± 8,3	61,8 ± 16,9
3	PHB (ПГБ) (8%) + PEG (ПЭГ) (2%)		2,5 ± 0,1	162,6 ± 7,8	87,7 ± 10,3
4	PHB (ПГБ) (8%) + PEG (ПЭГ) (3%)		2,3 ± 0,1	142,8 ± 8,4	121,1 ± 5,8
5	PHB (ПГБ) (8%) + PEG (ПЭГ) (4%)		2,1 ± 0,1	183,6 ± 12,3	69,5 ± 8,3

Kết luận (Заключение): Thêm PEG vào vật liệu sợi nano trên cơ sở PHB làm giảm độ bền kéo đứt và làm tăng độ giãn dài. Độ giãn dài tương ứng với nồng độ PEG là

938-P17-F02

Lần ban hành: 02

Trang: 1/2

1. Phiếu kết quả này chỉ có giá trị đối với mẫu thử nghiệm do khách hàng gửi tới hoặc cán bộ PTN VDBND trực tiếp đi lấy
2. Không được trích sao một phần kết quả này nếu không được sự đồng ý của Viện Độ bền Nhiệt đới – Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga
3. Tên mẫu và tên khách hàng được ghi theo yêu cầu của khách hàng

Продолжение приложения М.



BỘ QUỐC PHÒNG
TRUNG TÂM NHIỆT ĐỐI VIỆT-NGA
Chứng chỉ năng lực thử nghiệm: ISO/IEC 17025 mã số VILAS 938 và TCVN/QS 877:2014
Địa chỉ: Số 63, Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội
Tel: 024.38363906 Mobile: 0979.092.962 Fax: 02437562390
Email: v.lab.com.vn@gmail.com Web: www.v-lab.com.vn



3% cao gấp 2 lần so với vật liệu sợi nano từ PHB nguyên chất (Введение ПЭГ в нановолокнистые нетканые полимерные материалы на основе ПГБ приводит к уменьшению предела прочности на разрыв и увеличению относительного удлинения. Для материала ПГБ с ПЭГ 3% удлинение материала возросло в 2 раза, по сравнению с материалов из чистого ПГБ.)

THỬ NGHIỆM VIÊN
(ИСПЫТАТЕЛЬ)
(chữ ký và ghi rõ họ tên)

Lê Quốc Phẩm
(Ле Куок Фам)

Hà Nội, ngày 08 tháng 7 năm 2024
TRƯỞNG PHÒNG THÍ NGHIỆM
(ЗАВЕДУЮЩИЙ ЛАБОРАТОРИЕЙ)
(chữ ký và đóng dấu)



Đặng Minh Thủy
(Данг Минь Тхуй)

938-P17-F02

Lần ban hành: 02

Trang: 2/2

1. Phiếu kết quả này chỉ có giá trị đối với mẫu thử nghiệm do khách hàng gửi tới hoặc cán bộ PTN VDBND trực tiếp đi lấy
2. Không được trích sao một phần kết quả này nếu không được sự đồng ý của Viện Độ bền Nhiệt đới – Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga
3. Tên mẫu và tên khách hàng được ghi theo yêu cầu của khách hàng

Продолжение приложения М.



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
Университета ИТМО
к.э.н. доцент

Д.К. Козлова
2024 г.

АКТ

внедрении результатов диссертации Нгуен Хоанг Тхань
(фамилия, имя, отчество)

в учебный процесс центра химической инженерии
(наименование факультета)

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Мы, нижеподписавшиеся, подтверждаем, что основные научные положения, выводы и рекомендации кандидатской диссертации

Нгуен Хоанг Тхань
(фамилия, имя, отчество)

на тему «Разработка биodeградируемых нановолоконистых материалов на основе полигидроксibuтирата методом электроформования в качестве фильтрующих элементов»

(название диссертации)

внедрены в учебный процесс центра химической инженерии
(наименование факультета)

при изучении дисциплин в рамках направления подготовки (специальности) 12.03.04 "Биотехнические системы и технологии" для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования бакалавра,

(шифр и наименование направления подготовки (специальности))

Руководитель образовательной программы
«Биоинженерия и биотехнические системы»

М.В. Успенская

Заместитель директора центра химической
инженерии по образовательной деятельности

М.И. Фокина

Директор центра химической инженерии

М.В. Успенская

Продолжение приложения М.



Bulgaria, Burgas

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

«Smart Eco Water»

Толстомятов Р.И.



« 26 » сентября 2024 г.

ПРОТОКОЛ ТЕХНИЧЕСКОГО СОВЕЩАНИЯ

Присутствовали:

Толстомятов Р.И., генеральный директор,

Масик И.В., технический директор, к.т.н.

Олехнович Р.О., доцент Университета ИТМО, к.т.н.

Нгуен Хоанг Тхань, аспирант Университета ИТМО.

Повестка:

Сообщение Олехновича Романа Олеговича, к.т.н., доцента Университета ИТМО о разработанных волокнистых материалах, полученных в рамках диссертационной работы Нгуен Хоанг Тханя, аспиранта Университета ИТМО.

Решение:

Рекомендовать для внедрения представленную разработку как перспективный безопасный мембранный материал для фильтров микрофильтрации для очистки стоков от твердых частиц размером более 6 мкм. Отметить, что материал можно считать экологически безопасным, т.к. получается из натуральных компонентов.

И.В. Масик

Технический директор, к.т.н.