

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

### PRODUCTION OF POLY-3-HYDROXYBUTYRATE- BASED FIBERS BY ELECTROSPINNING

НГУЕН ХОАНГ ТХАНЬ, Р.О. ОЛЕХНОВИЧ, М.В. УСПЕНСКАЯ  
NGUYEN HOANG THANH, R.O. OLEKHNOVICH, M.V. USPENSKAYA

(Университет ИТМО)

(ITMO University)

E-mail: mv\_uspenskaya@mail.ru; r.o.olekhnovich@mail.ru; hongthanhropical@gmail.com

*В работе исследуется влияние различных параметров на получение волокон из полигидроксibuтирата методом электроспиннинга. К исследуемым параметрам относятся: концентрация полимера в растворе, приложенное напряжение между иглой и коллектором и скорость подачи раствора. Показано, что волокна с наименьшими дефектами и минимальным средним диаметром получают при концентрации полимера 8 мас.%, напряжении между иглой и коллектором, равным 30 кВ, и скорости подачи раствора 0,3 мл/ч.*

*In work, the influence of various parameters on the production of fibers from polyhydroxybutyrate by electrospinning is studied. The parameters under study include: the concentration of the polymer in the solution, the applied voltage between the needle and the collector, and the solution feed rate. It is shown that fibers with the smallest defects and the minimum average diameter are obtained at a polymer concentration of 8 wt.%, a voltage between the needle and the collector equal to 30 kV, and a solution flow rate of 0.3 ml/h.*

**Ключевые слова:** нановолокна, электроформование, полигидроксibuтират.

**Keywords:** nanofibers, electrospinning, polyhydroxybutyrate.

#### *Введение*

Развитие современной науки предполагает постоянное совершенствование или создание новых и универсальных материалов с улучшенными свойствами. Такими материалами могут выступить наноматериалы. Наноматериалы – это общий термин, характеризующий все типы материалов с характеристическими размерами элементов от 0,1 до 500 нм. Наноматериалы могут существовать в различных видах: нанотрубки, нанопорошки, нановолокна, тонкие пленки, нанопроволоки и т.д. Особый интерес приобретают нановолокна из-за большого отношения длины волокна к его диаметру. Нановолокна используются в раз-

личных областях промышленности, таких как батареи [1] и топливные элементы [2], транзисторы [3], композиты для аэрокосмических конструкций, доставка лекарств [4] и тканевая инженерия [5].

Для получения нановолокон могут быть использованы различные методы, такие как вытягивание, темплатный метод, метод электроформования (электроспиннинг) и магнитоспиннинг. Наиболее перспективный процесс производства нановолокон является электроспиннинг. Электроспиннинг – это процесс, который приводит к получению нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора

или расплава. Метод электроспиннинга был впервые предложен в 1934 году Формхалсом. В процессе формования нановолокон электрическое напряжение прикладывается к раствору (расплаву) полимера. Электростатическое взаимодействие приводит к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. Полученная струя может делиться на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. После вытягивания раствора полимера растворитель испаряется, а сама струя осаждается на коллекторе.

К основным факторам, влияющим на морфологию нановолокон методом электроформования, относят: параметры полимерных растворов, технические параметры и параметры окружающей среды. Считается, что параметры полимерных растворов имеют более важное значение, чем остальные параметры. Было показано, что при повышении молекулярной массы используемых полимеров возрастает вязкость растворов и увеличивается диаметр получаемых нановолокон [6], [7], [8]. При низком поверхностном натяжении образуются капли раствора [9], а проводимость раствора существенно влияет на процесс образования "конуса Тэйлора" [8]. Также напряжение между коллектором и иглой, скорость подачи раствора, расстояние между иглой и коллектором влияют на морфологию нановолокон [10]. Повышение температуры приводит к получению нановолокна с небольшим диаметром, а увеличение влажности приводит к увеличению пористости [8]. Основные закономерности влияния различных факторов на морфологию нановолокон методом электроформования установлены, но для разных полимеров или смесей используются индивидуальные наборы технических параметров, поэтому исследование влияния различных параметров **на морфологию** нановолокон методом электроформования на основе конкретного полимера или смеси полимеров является актуальным.

Поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) – природный биополимер из семейства полигидроксиалканоатов, который обладает биосовместимостью и биоразлагаемостью. ПГБ представляет собой кристаллический полимер, поэтому пленки на его основе обладают высокой кристаллическостью [11], способствующей разрушению пленок при эксплуатации. Как результат, во многих исследованиях ПГБ смешивают с другими полимерами для улучшения физико-механических свойств. Были получены волокнистые мембраны с биоразлагаемым полиэфирным полигидроксibuтиратом и поли-ε-капролактоном для медицинского применения [12], получены мембраны на основе поли (3-гидроксibuтирата) (ПГБ) и хитозана для применения в тканевой инженерии [13], созданы мембраны на основе ПГБ–CaAlg для разделения масла и воды [14] или мембран на основе ПГБ/ПБТ для удаления бактерий из воды [15]. Хотя ПГБ обладает многими положительными свойствами, количество исследований по применению ПГБ мало, таким образом, исследование мембран на основе ПГБ методом электроформования является важной и актуальной задачей. В настоящей работе исследовано влияние концентрации ПГБ, напряжения между иглой и коллектором и скоростью подачи раствора на морфологию волокон на его основе.

#### *Материалы и методы исследования* *Материалы*

В работе использованы: поли-3-гидроксibuтират в виде гранул с маркой "Aonilex X151A", производится компанией Kaneka Corporation, Япония; хлороформ "ЭКОС-1", Россия.

#### *Приготовление полимерного раствора*

Были подготовлены растворы с концентрацией ПГБ: 6; 8; 10; 12 масс.%. Растворение заданного количества ПГБ производилось на магнитной мешалке при 40 °С в течение 3 ч.

#### *Получение образцов*

Формирование ПГБ волокон проводилось с использованием установки электроспиннинга NANON-01A, MECC CO., LTD, Япония. Для получения электроформован-

ных волокон на основе ПГБ были использованы следующие технологические параметры: напряжение между иглой и коллектором от 15 до 30 кВ, скорость подачи рас-

твора от 0,2 до 0,5 мл/ч, расстояние между иглой и коллектором 15 см. Полученные волокна осаждались на предметные стекла размером 75×25 мм.

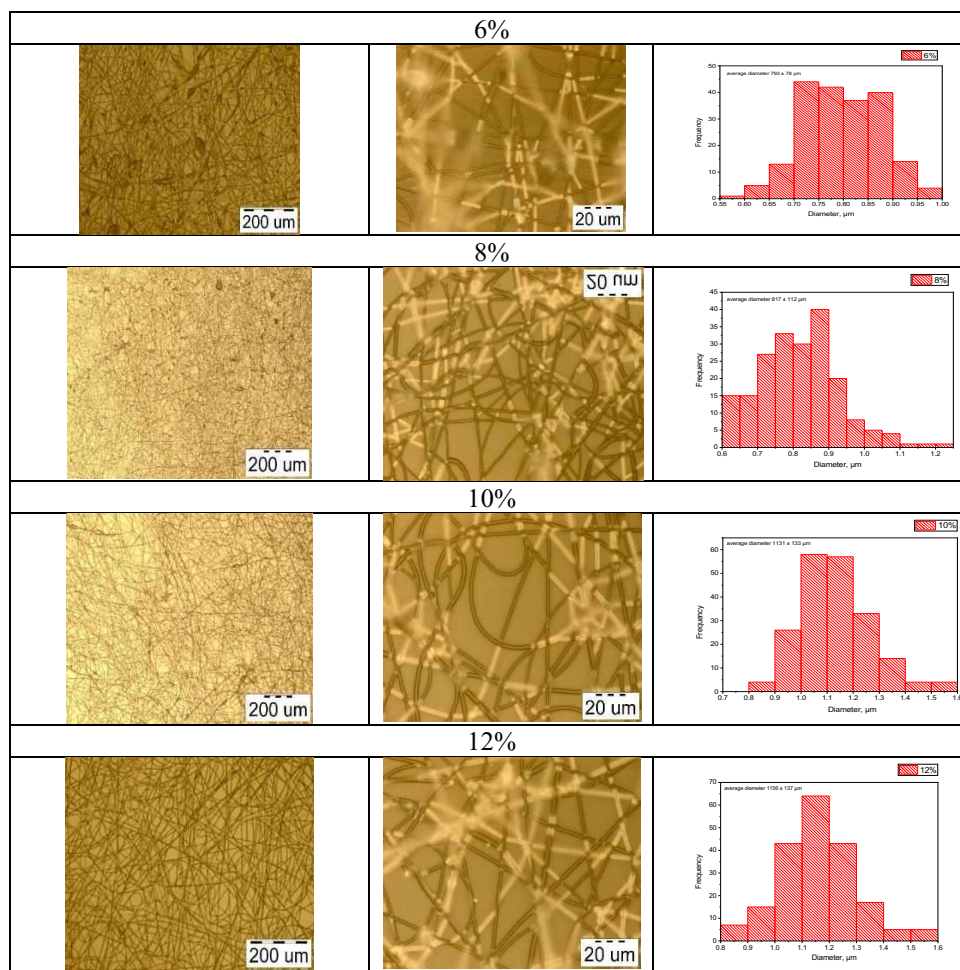


Рис. 1

### Метод исследования

Фотографии полученных образцов на микроскопе Olympus STM6. Средний диаметр волокон был определен при помощи программы ImageJ. Гистограммы распределения диаметров волокон были построены в Origin Pro.

### 3. Результаты и обсуждения

Как указано в [7], изменение концентрации раствора сильно влияет на морфологию волокон за счет изменения вязкости. На рис. 1 представлены фотографии полученных нановолокон и распределение их диаметров при изменении концентрации ПГБ в растворе от 6 до 12% и использовании в качестве растворителя хлороформа. На рис. 2 приведена зависимость среднего диаметра полученных нановолокон от концентрации.

Как видно из фотографий на рисунке, при концентрации ПГБ меньше 8 мас.% образуются волокна со множественными дефектами в виде "капля".

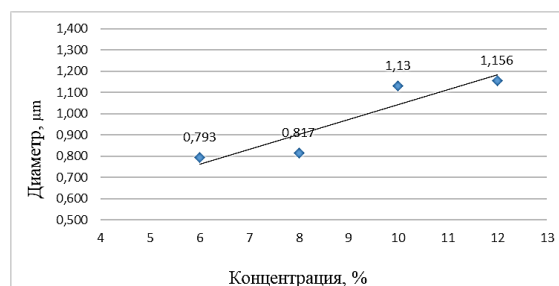


Рис. 2

При повышении концентрации ПГБ с 8 до 12 мас.% количество дефектов уменьшается. Как видно из рис. 2, при повышении

концентрации ПГБ увеличивается диаметр получаемых волокон с 0,8 до 1,2 мкм (рис. 2 – зависимость среднего диаметра ПГБ волокон от концентрации раствора).

Изменение напряжения между иглой и коллектором приводит к изменению величины электростатических сил, действу-

ющих на заряженную струю полимерного раствора. На рис.3 представлены фотографии полученных волокон при разных напряжениях между иглой и коллектором. На рис. 4 представлена зависимость среднего диаметра волокна от приложенного напряжения.

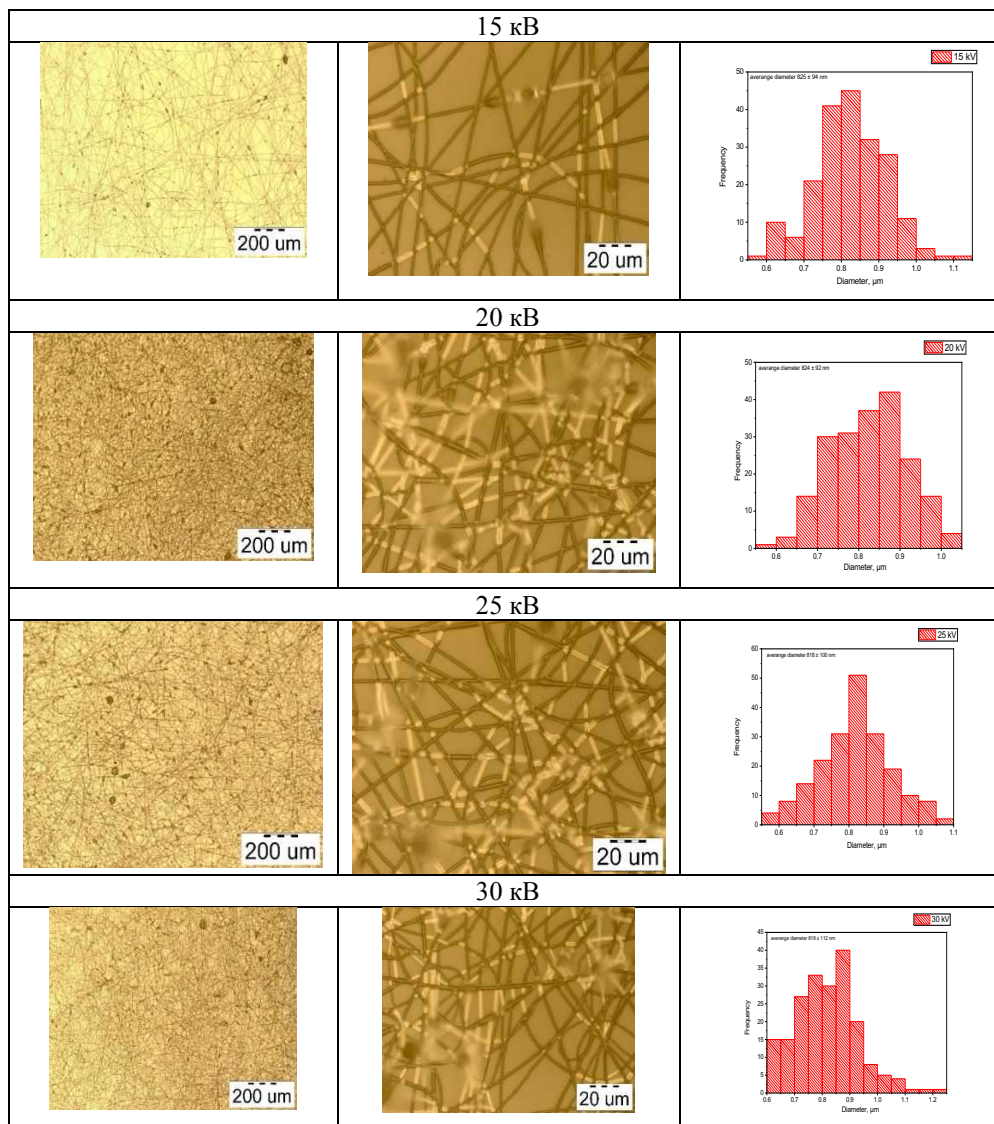


Рис. 3

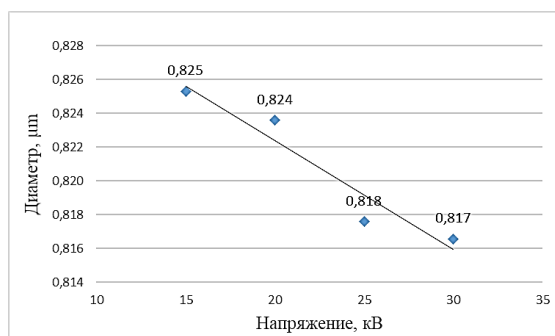


Рис. 4

Из рисунков видно, что при увеличении приложенного напряжения между иглой и коллектором число дефектов в полученных волокнах уменьшается. При этом средний диаметр получаемых волокон остается примерно одинаков 820 нм.

Одним из факторов, влияющих на морфологию волокон, является скорость подачи раствора. На рис.е 5 представлены фотографии изменения морфологии волокон

при изменении скорости подачи раствора от 0,2 до 0,5 мл/ч. На рис. 6 представлена зависимость среднего диаметра получае-

мых волокон при варьировании скорости подачи раствора.

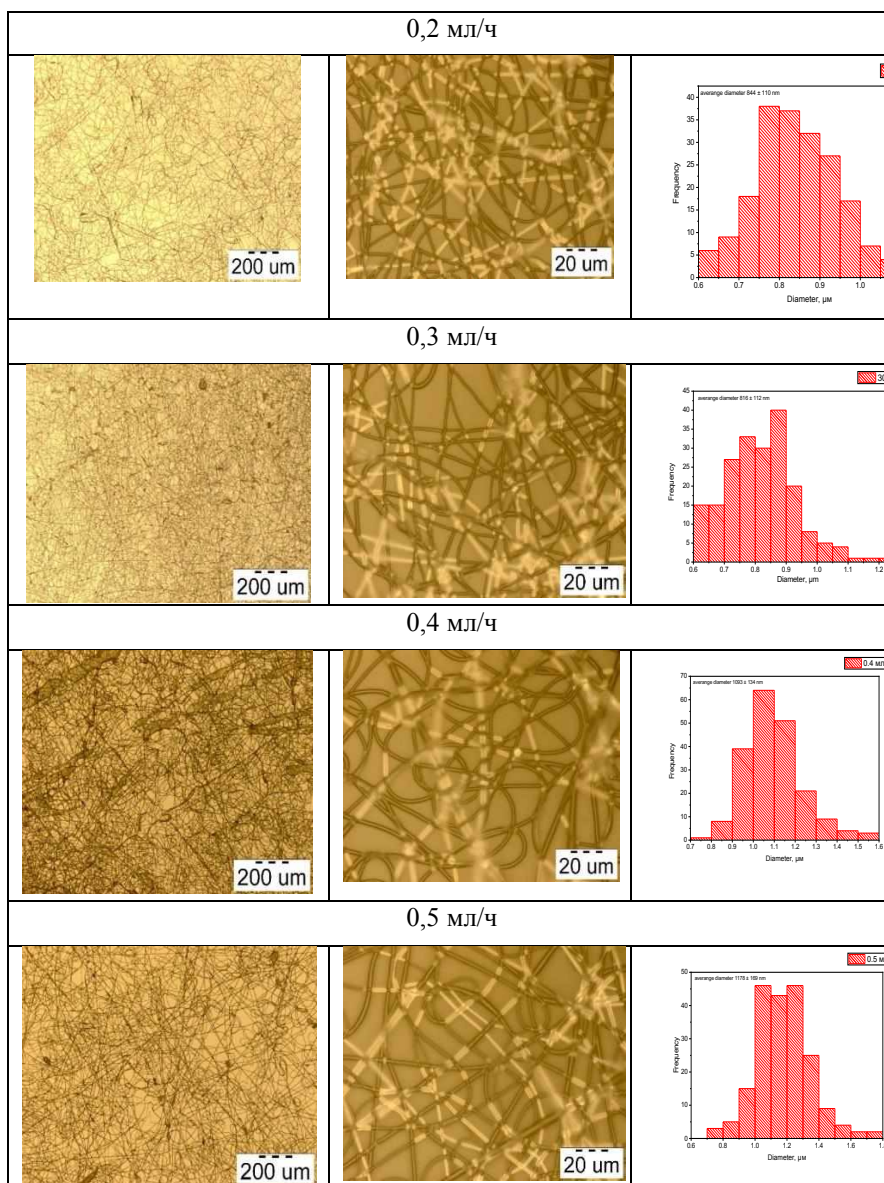


Рис. 5

лению большого количества дефектов. Также при этом увеличивается средний диаметр полученных волокон с 0,82 до 1,2 мкм.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе были проведено исследование влияния разных параметров на морфологию ПГБ волокон. Наименьший средний диаметр и минимальное количество дефектов получается при получении волокон при концентрации полимера 8 мас.%, скорости подачи раствора 0,3 мл/ч, напряжении между иглой и кол-

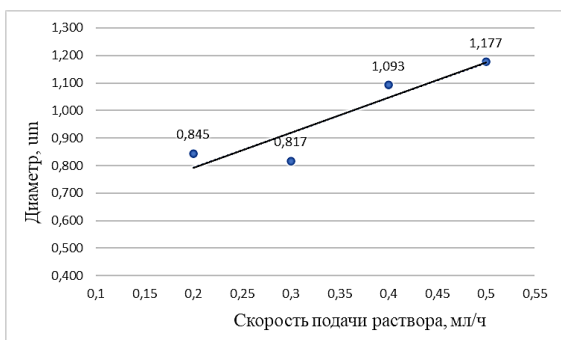


Рис. 6

По фотографиям видно, что увеличение скорости подачи раствора приводит к появ-

лектором 30 кВ и расстоянии между иглой и коллектором, равным 15 см.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Xu H. et al.* Electrospun Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene and silicon embedded in carbon nanofibers for lithium-ion batteries // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – IOP Publishing, 2022. Vol. 55, № 20. P. 204002.

2. *Li J. et al.* Three-dimensional hierarchical graphitic carbon encapsulated CoNi alloy/N-doped CNTs/carbon nanofibers as an efficient multifunctional electrocatalyst for high-performance microbial fuel cells // *Compos. Part B Eng.* – Elsevier Ltd, 2022. Vol. 231.

3. *Lee M.Y. et al.* Fabrication of Stretchable and Transparent Core–Shell Polymeric Nanofibers Using Coaxial Electrospinning and Their Application to Phototransistors // *Adv. Electron.* – Mater. Blackwell Publishing Ltd. – 2021. Vol. 7, № 4.

4. *Yuan H. et al.* An injectable supramolecular nanofiber-reinforced chitosan hydrogel with antibacterial and anti-inflammatory properties as potential carriers for drug delivery // *Int. J. Biol. Macromol.* – Elsevier BV, 2022. Vol. 205. P. 563...573.

5. *Xue X., Liu Z.* Electrospun fiber-based nerve tissue engineering scaffold: Material, function and structure design strategy // *Chinese J. Tissue Eng. Res.* – Publishing House of Chinese Journal of Tissue Engineering Research. – 2022. Vol. 26, № 28. P.4575...4580.

6. *Wang C., Hsu C.H., Lin J.H.* Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions // *Macromolecules.* – 2006. Vol. 39, № 22. P. 7662...7672.

7. *Deitzel J.M. et al.* The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles // *Polymer (Guildf).* – Elsevier, 2001. Vol.42, № 1. P. 261...272.

8. *Ramakrishna S. et al.* An introduction to electrospinning and nanofibers // *An Introd. to Electrospinning*

*Nanofibers.* – World Scientific Publishing Co., 2005. P. 1...382.

9. *Theron S.A., Zussman E., Yarin A.L.* Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions // *Polymer (Guildf).* – Elsevier, 2004. Vol. 45, № 6. P. 2017...2030.

10. *Pham L.Q., Uspenskaya M.V.* Morphology pvc nanofiber, produced by electrospinning method // *Int. Multidiscip. Sci. GeoConference Surv. Geol. Min. Ecol. Manag. SGEM. International Multidisciplinary Scientific Geoconference.* – 2019. Vol. 19, № 6.1. P.289...295.

11. *Smith R.* Biodegradable polymers for industrial applications // *Biodegradable Polymers for Industrial Applications.* – Woodhead Publishing Limited. – 2005.

12. *Lin X. et al.* Fabrication of pH-responsive hydrophobic/hydrophilic antibacterial polyhydroxybutyrate/poly-ε-caprolactone fibrous membranes for biomedical application // *Mater. Chem. Phys.* – Elsevier Ltd, 2021. Vol. 260.

13. *Mohammadalizadeh Z., Karbasi S., Arasteh S.* Physical, mechanical and biological evaluation of poly(3-hydroxybutyrate)-chitosan/MWNTs as a novel electrospun scaffold for cartilage tissue engineering applications // *Polym. Technol. Mater.* – Taylor and Francis Inc., – 2020. Vol. 59, № 4. P. 417...429.

14. *Guo J. et al.* Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane // *Sep. Purif. Technol.* – Elsevier B.V., 2016. Vol. 161. P. 69...79.

15. *Lin X. et al.* Preparation and characterization of PHB/PBAT–based biodegradable antibacterial hydrophobic nanofibrous membranes // *Polym. Adv. Technol.* – John Wiley and Sons Ltd. – 2018. Vol. 29, № 1. P.481...489.

Поступила 01.08.22.