

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ Na⁺ МОНТМОРИЛЛОНИТА ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Б.В. Покидько, доцент, М.Ю. Плетнев, заведующий кафедрой,
М.М. Мельникова, аспирант

кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В.Ломоносова
e-mail: pokidko2000@mail.ru

В статье рассмотрены результаты реологических исследований разбавленных водных дисперсий Na⁺-монтмориллонита вблизи точки золь-гель перехода. Методами динамического светорассеяния, ротационной вискозиметрии, адсорбционного анализа обнаружено наличие критической концентрации структурообразования, на которую сильное влияние оказывает содержание электролита в системе. Бентонитовые дисперсии по разному ведут себя по отношению к электролиту вблизи критической концентрации до и после нее. При меньшем содержании частиц зависимость прочностных свойств и вязкости дисперсий от содержания электролита носит экстремальный характер, в то время как при больших содержаниях частиц зависимость монотонная вплоть до достижения максимального значения предела текучести геля. При этом значение критической концентрации, полученное по данным вискозиметрии, близко к теоретическому значению, полученному по простейшей модели в приближении твердых сфер.

The article considers results of rheological studies of dilute aqueous dispersions of montmorillonite near the sol-gel transition. Results of dynamic light scattering, rotational viscometry, and adsorption data reveal the presence of a critical concentration of the structure formation, which is strongly influenced by the electrolyte (NaCl) concentration in the dispersion. Bentonite dispersion behaves differently with respect to the NaCl content near the critical concentration just before and after it. When we have a smaller particle concentration in the dispersion, extreme dependence of the strength and viscosity characteristics on the NaCl concentration is evident, while monotonic dependence exists at high particle concentration up to attaining the maximal value of the gel tensile strength. The critical concentration obtained from viscometry data is close to the theoretical value obtained for the simplified model in the approximation of hard spheres.

Ключевые слова: Na⁺-монтмориллонит, структурообразование, реология бентонитовых дисперсий.

Key words: aqueous montmorillonite dispersion, bentonite clay, dispersion rheology, structure formation.

Введение

Бентонитовые глины с высоким содержанием монтмориллонита широко применяются для создания буровых растворов для бурения скважин при нефте- и газодобыче, а также в строительном бурении [1,2]. Основные показатели бурового раствора, такие как выход раствора, предел текучести, пластическая и эффективная вязкость напрямую определяются структурой основного порообразующего глинистого минерала бентонитовых глин – монтмориллонита [3]. При этом реологические свойства бентонитсодержащих водных дисперсий определяются не только их электроповерхностными свойствами, такими как катионная обменная емкость (КОЕ), электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) и пр., но также могут существенно зависеть от формы и размеров первичных частиц.

Несмотря на то, что в литературе имеются многочисленные данные об исследовании реологических свойств глинистых и полимерглинистых суспензий, они носят эмпирический характер и зачастую достаточно противоречивы. Работы, посвященные установлению взаимосвязи реологических свойств с особенностями кристаллического строения и морфологии гли-

нистых частиц и их агрегатов, весьма немногочисленны [4–6]. Между тем установление подобных закономерностей имеет большое практическое значение, поскольку позволяет существенно повысить эффективность использования бентонитового сырья [2].

В рамках настоящей работы проведены исследования структуры и свойств водных дисперсий бентонита Таганского месторождения (Казахстан) в зависимости от концентрации частиц и содержания электролита – хлорида натрия 1:1. Предпринята попытка связать экспериментально найденные значения пределов текучести водных дисперсий с теоретическими значениями, рассчитанными исходя из морфологии и кристаллического строения глинистых частиц.

Экспериментальная часть

Бентониты Таганского месторождения характеризуются высоким содержанием монтмориллонита, при этом в состав обменных катионов монтмориллонита этого месторождения входят как катионы натрия, так и катионы щелочноземельных металлов, что весьма типично для бентонитовых и суббентонитовых глин основных российских месторождений. Как известно, максимальную способность к структурообразо-

ванию проявляют глинистые частицы, находящиеся в натриевой форме, для получения которой в промышленности используется процедура натриевой активации [1]. Кроме того, присутствие в бентонитовых глинах грубодисперсных примесей, главным образом аморфных и кристаллических кремнезёмов, часто приводит к снижению качества этих продуктов. По этой причине, а также для появления возможности получения воспроизводимых результатов, природный Таганский бентонит подвергали процедуре натриевой активации с одновременной очисткой по специально разработанной лабораторной технологии, согласно которой комовый бентонит измельчали и дважды обрабатывали 1М раствором хлорида натрия при массовом соотношении фаз бентонит – раствор 1:25. [7], после чего осадок активированного бентонита подвергали двух- трех- либо четырехкратной промывке дистиллированной водой путем диспергирования с последующим центрифугированием (15000 об/мин, 15-30 мин) до полного удаления обменных двухвалентных катионов при частичной либо полной отмывке от избытка хлорида натрия. При этом собственно натриевый монтмориллонит или тонкодисперсную фракцию бентонитовой глины отделяли от плотного осадка, содержащего грубодисперсные примеси на стадии второй (либо третьей) промывки водой и повторного осаждения суспензии при помощи 15 минутного центрифугирования на скорости 5000 об/мин. После промывок водой и осаждения частицы монтмориллонита сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса, измельчали в форфоровой ступке.

Водные дисперсии Na⁺-монтмориллонита готовились путем диспергирования различных навесок порошка (с учетом его влажности) на магнитной мешалке в течение 24 часов с последующей выдержкой в течение месяца (при периодическом перемешивании) до равновесного состояния, при котором достигались постоянные показания вязкости суспензий при различных скоростях сдвига. Электропроводность дисперсий оценивали при помощи кондуктометра Эксперт-002 после отделения воды от глинистой фазы путем центрифугирования, электропроводность пересчитывали на молярную концентрацию хлорида натрия, учитывая что в водных дисперсиях активированного бентонита полностью отсутствуют другие катионы (данные комплексонометрии). Содержание электролита регулировали путем добавления 1М раствора хлорида натрия. В ряде экспериментов разбавленные дисперсии готовились путем разбавления более концентрированных с последующим длительным перемешиванием и выдержкой до равновесного состояния.

Исследование фазового состава и структуры бентонита и монтмориллонита проводили методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра D/MAX-2200, («Rigaku») с монохроматическим Cu K α -излучением и рабочим режимом: напряжение - 40 кВ, ток - 30 мА. Размер областей когерентной дифракции (толщину кристаллических пластинок) определяли по методу Шеррера.

Размеры частиц и агрегатов в водных дисперсиях монтмориллонита с различной концентрацией и содержанием электролита определяли методом динамического светорассеяния (прибор DelsaTM Nano (Beckman Coulter, Inc.). На этом же приборе определялся ζ -потенциал частиц. Все водные дисперсии для определения размеров частиц готовились с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-1 (15000 кГц, 5 мин). Кроме того, распределение частиц Таганского бентонита по размерам оценивали методом седиментационного анализа [8]. Анализ формы частиц проводился визуально при помощи электронных микрофотографий полученных на просвечивающем электронном микроскопе марки JEOL-JEM-200CX. Для получения электронных изображений образцы готовили путем окунания медной сетки в порошкообразный дезориентированный монтмориллонит. Снимок делался при помощи цифровой камеры GATAN, качество 96 dpi, при увеличении до 300000.

Измерения вязкости проводились на 12 скоростном ротационном вискозиметре Полимер РПЭ-1М в диапазоне значений скоростей сдвига 0.6 – 720 с⁻¹, значения предела текучести и пластической вязкости определяли при помощи уравнения Бингама, с использованием метода наименьших квадратов, используя для расчета область высоких скоростей сдвига [3].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгено-фазового и химического анализа, Таганский бентонит представляет собой смешанный кальциево-натриевый бентонит с межплоскостным расстоянием 1,4 нм и с высоким содержанием монтмориллонитовой фракции (более 90%). Содержание обменных двухвалентных катионов высоко и составляет величину порядка 60 мг-экв/100 г. Величина КОЕ по методу адсорбции катионного красителя метиленового голубого [9] составляет величину 67.8 мг-экв/ 100 г. После перевода в натриевую форму значение КОЕ растёт до 80.8 мг-экв/ 100 г, в результате очистки КОЕ увеличивается до 89.4 мг-экв/ 100 г.

На рис. 1 представлена рентгенограмма тонкодисперсной фракции очищенного натриевого бентонита. Как видно из представленных данных, в результате активации уменьшается величина межплоскостного

расстояния в результате замены двухвалентных катионов на одновалентные катионы натрия. Кроме того, как видно из графика, тонкодисперсная фракция является практически полностью мономинеральной и содержит

преимущественно монтмориллонит с весьма незначительным содержанием каолинита и кварца, поэтому в дальнейшем в настоящей работе обозначается нами как Na^+ -монтмориллонит или, для упрощения – ММТ

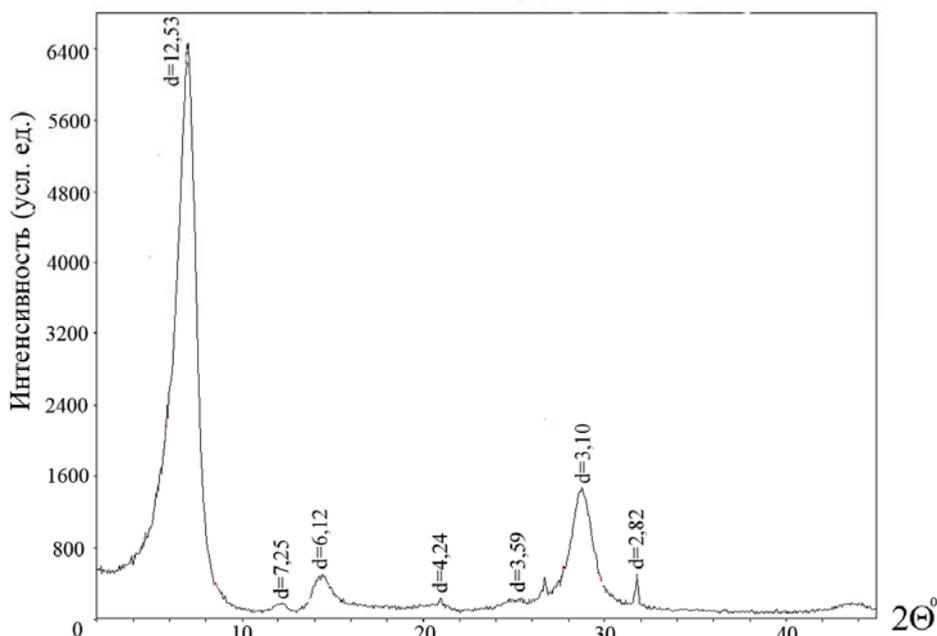


Рис. 1. Рентгенограмма тонкодисперсной фракции Na^+ -бентонита Таганского месторождения. Значение межплоскостного расстояния d_{001} составляет 1.25 нм. Пик при 0.725 нм относится к примеси каолинита, при 0.334 нм – к примеси кварца.

На основании рентгеновских данных по методу Шеррера были определены размеры областей когерентного рассеяния вдоль оси С, которые в общем случае можно соотнести с толщиной частиц. При этом толщина частиц ММТ ($H_{\text{ср}}$) составила 4.4 нм, что соответствует числу слоев в первичной частице ($N_{\text{ср}}$), равному 3.

Типичные дифференциальные кривые численного и объемного распределения частиц по размерам приведены на рис. 2 для разбавленной 0.08% масс. дисперсии ММТ при содержании электролита около 10^{-3} М.

Как видно из рисунков, даже при низкой концентрации частиц в суспензии и низкой ионной силе раствора, в системе присутствует некоторое количество агрегатов, при этом общее их содержание невелико. При переходе к более концентрированным дисперсиям строение частиц в водных дисперсиях существенно меняется. В табл. 1 представлены значения электрокинетического потенциала и средние эквивалентные диаметры образцов, полученные методом динамического светорассеяния при различном содержании твердой фазы и электролита в водных дисперсиях.

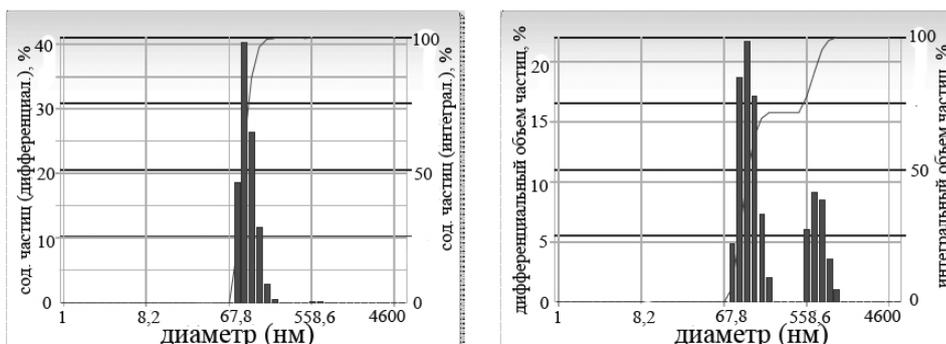


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц 0.08% дисперсии монтмориллонита по размерам: а) численное распределение б) объемное распределение (содержании электролита 10^{-3} моль/л).

Таблица 1. Электрокинетический потенциал и средние эквивалентные диаметры частиц в дисперсиях ММТ, при различной концентрации твердой фазы и содержании электролита.

%	C_{NaCl} , ммоль/л	ζ , мВ	Среднечисл. диаметр \bar{D}_{numb} , нм	Среднеобъемные диаметры образца и фракций, нм				
				\bar{D}_{Vol}	Тонкая структура	Первичные частицы	Агрегаты	Агломераты
0.08	1.0	-60.1	111	305	-	127	755	-
0.75	5.0	-33.2	270	305	-	298	2418	9177
0.75	10.0	-38.9	219	13131	-	235	934	13305
0.75	15.0	-29.3	290	11646	-	327	896	11755
2.25	15.0	-40.1	10.8	290	11	78	295	1466

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что повышение количества монтмориллонита в водной дисперсии даже при низком содержании электролита приводит к появлению достаточно крупных фрагментов структуры вследствие агрегации частиц при образовании непрерывной гелевой сетки. Интересно отметить, что при снижении концентрации частиц эти фрагменты укрупняются до определенного уровня по мере увеличения содержания электролита, хотя и остаются подвижны и участвуют в броуновском движении. При увеличении концентрации основной кинетической единицей становятся по всей видимости первичные частицы, инкорпорированные в более прочную гелевую сетку.

Полученные результаты позволяют говорить о наличии двух критических концентраций в системе монтмориллонит – вода – электролит в области низких содержаний монтмориллонита – определенной критической концентрации – ϕ_0 , при которой структура начинает обнаруживать бингамовскую прочность, и определенной критической концентрации образования перколяционной структуры – ϕ_c .

О наличии определенных структурных изменений в водных дисперсиях ММТ говорят полученные данные по концентрационной зависимости КОЕ, представленные на рис. 3.

Как видно из представленных данных, значения КОЕ заранее приготовленных водных дисперсий оказываются ниже, чем величина 89.4 мг-экв/100 г, полученная при исследовании порошкообразного образца (по ГОСТовской методике) при одинаковом содержании монтмориллонита в образцах. Это означает, что при диспергировании порошкообразной глины требуется определенное время для образования различных типов структур, и такое структурообразование приводит, в зависимости от плотности возникающей структуры, к изоляции определенного числа заряженных активных центров. В случае водных дисперсий было обнаружено, что КОЕ заметно снижается до определенной концентрации частиц (порядка

2% масс.), после чего сохраняется практически неизменным.

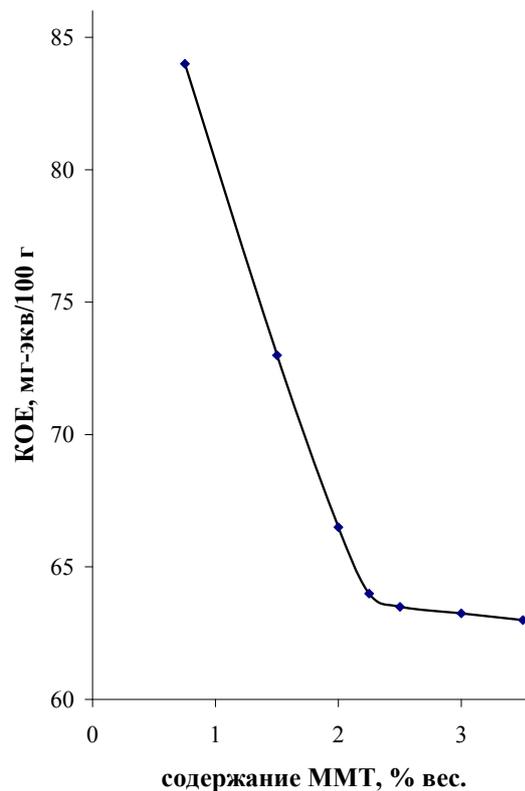


Рис. 3. Зависимость КОЕ Таганского Na^+ -монтмориллонита от концентрации частиц в водной дисперсии.

Зависимость предела текучести от концентрации суспензий, полученных путем разбавления исходной 6% дисперсии, с концентрацией хлорида натрия – 40 ммоль/л, таким образом, что содержание электролита снижалось пропорционально разбавлению (при неизменном соотношении $C_{NaCl}:m_{глины}$) представлена на рис. 4.

Как видно из графика, бингамовский предел текучести появляется при концентрации монтмориллонита порядка 0.75% масс (при этом содержание хлорида натрия составляет 5.3 ммоль/л).

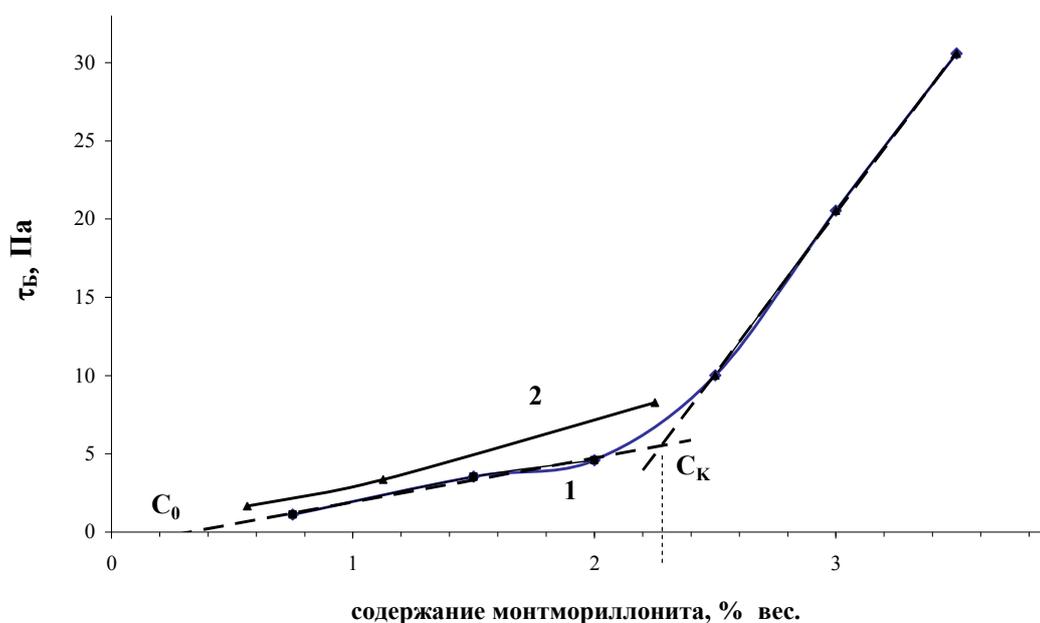


Рис. 4. Зависимость бингамовского напряжения сдвига водных дисперсий ММТ от содержания монтмориллонита.
1 – зависимость при высоком содержании электролита, 2 – зависимость при низком содержании электролита.

Экстраполяция начального участка этой зависимости к оси концентраций позволяет найти значение критической концентрации, при которой формально происходит переход псевдопластической системы из жидкообразного в твердообразное состояние (C_0). Кроме того, как следует из рисунка, при определенной критической концентрации твердой фазы (C_K), угол наклона концентрационной зависимости бингамовского напряжения резко меняется, что также является характерным для дисперсных систем [10].

Изучение реологических свойств водных дисперсий ММТ в области низких концентраций глины при низком содержании электролита, полученных путем разбавления 2.25% дисперсии с содержанием хлорида натрия 11 ммоль/л, показало, что характер зависимости предела текучести от концентрации монтмориллонита не изменяется, однако снижается критическая концентрация, соответствующая началу гелеобразования (C_0).

Поскольку электролит оказывает определяющее влияние на структуру водных бентонитовых дисперсий, особенно в области низких концентраций частиц, было исследовано реологическое поведение дисперсий вблизи критических концентраций в зависимости от содержания хлорида натрия в системе.

На рис. 5. представлены кривые течения 2.25% дисперсий ММТ с различным содержанием электролита (начиная с минимальной концентрации хлорида натрия, равной 4 ммоль/л). Из рисунка хорошо видно, что до определенного момента добавление электролита ведет к увеличению предела текучести, что, по-видимому, связано с ростом числа коагуля-

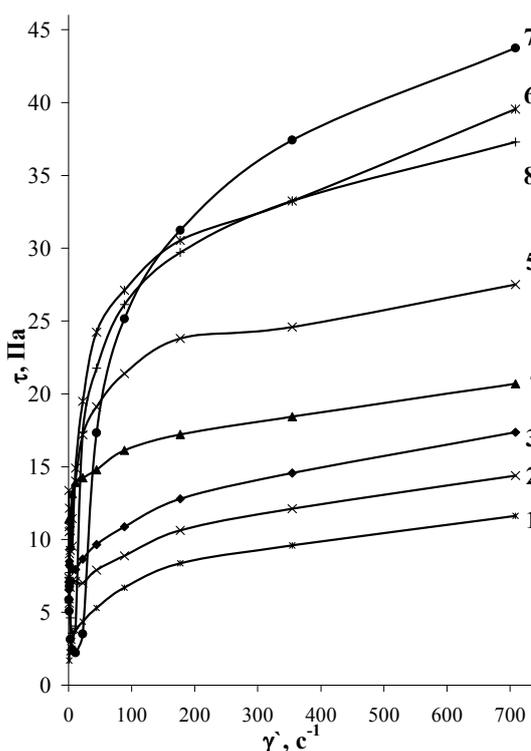


Рис. 5. Кривые течения 2,25% суспензий монтмориллонита при различном содержании электролита (ммоль/л): 1 – 4; 2 – 11; 3 – 17; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 29; 7 – 34; 8 – 51.

ционных контактов, однако при дальнейшем росте концентрации хлорида натрия значение бингамовского предела текучести практически достигает максимума при содержании хлорида натрия свыше 0.03 моль/л. При этом, как показали эксперименты, значение КОЕ для всех 2.25% дисперсий не зависит от содержания

электролита в системе и остается постоянным. Полученные данные расходятся с данными [11], согласно которым в данной области концентраций хлорида натрия происходит снижение прочности структуры в случае 2% дисперсии Вайомингского натриевого монтмориллонита.

В области низких концентраций монтмориллонита (вблизи порога появления бингамовского предела текучести), влияние электролита на реологию дисперсий носит более сложный характер (рис. 6).

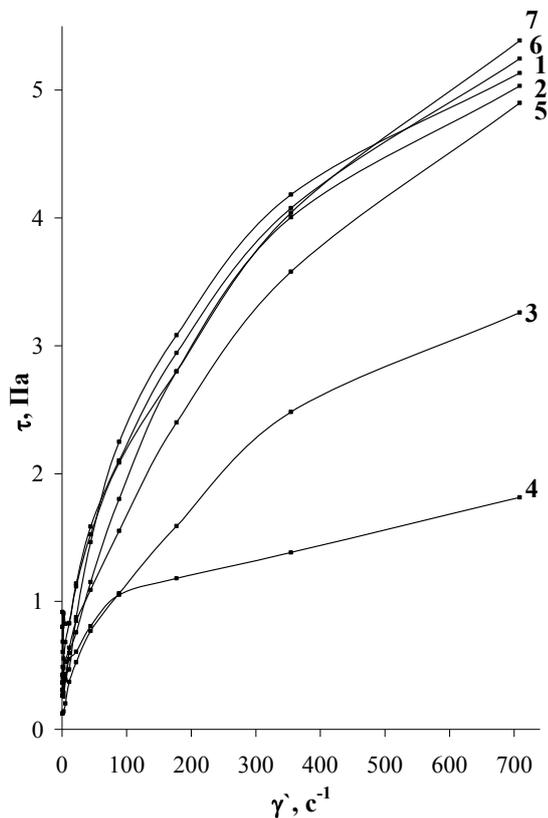


Рис. 6. Кривые течения 0,76% суспензий ММТ при различном содержании электролита (ммоль/л): 1 – 1.7; 2 – 3.1; 3 – 6.0; 4 – 10.2; 5 – 11.4; 6 – 12.9; 7 – 14.3.

В области низких концентраций хлорида натрия (до порога коагуляции) прочность структуры снижается по причине т.н. электрореологического эффекта, возникающего при сжатии двойного электрического слоя [11, 12]. Вслед за этим наблюдается упрочнение структуры, вызванное образованием коагуляционных контактов между частицами, однако дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к образованию крупных оседающих агрегатов, в результате чего прочность дисперсий снижается.

Экспериментально определенное значение порога перколяции достаточно мало отличается от теоретического значения, рассчитанного в т.н. приближении жестких сфер. Если условно рассматривать частицы монтмориллонита как пластинки с характерными размерами a , b , c , значение c можно принять равным толщине т.н. области когерентного рассеяния, которая по

данным рентгено-структурного анализа составляет 4.4 нм, а значения длины и ширины можно получить из анализа электронных микрофотографий монтмориллонита (рис. 7).

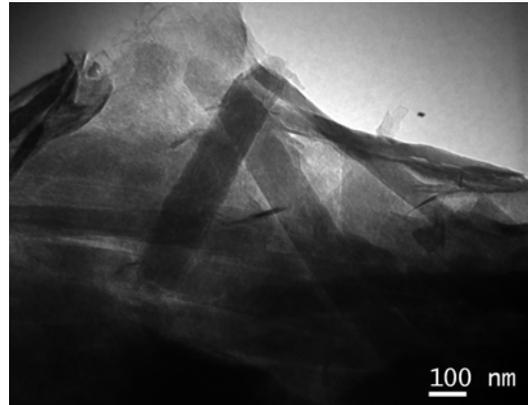


Рис. 7. Электронная микрофотография (ПЭМ) порошкообразного монтмориллонита.

Если очень приблизительно принять, что величина a составляет 400 нм и b – 200 нм, можно рассчитать сферу которую занимает одна такая частица, если найти наиболее длинную ее диагональ и принять ее за диаметр такой жесткой сферы. В этом случае объем сферы будет равен $8.9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3$, в то время как собственный объем одной частицы составляет величину $3.5 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3$. Отношение этих объемов дает критическую концентрацию 0.39% об (или 1.06% масс.), которая по величине занимает промежуточное положение между двумя критическими концентрациями, обнаруженными по данным реологии. Следует отметить, что определение точного значения критической концентрации требует учета энергии взаимодействия частиц, зависящей от присутствия электролита в системе.

Выводы

Таким образом, было показано, что реологическое поведение водных бентонитовых дисперсий в области малых концентраций весьма сильно зависит от концентрации глинистых частиц и содержания электролита в системе. При этом ряд физико-химических параметров водных дисперсий Na^+ -монтмориллонита обнаруживает скачкообразное изменение, причем можно говорить, по крайней мере, о двух критических концентрациях – концентрации, при которой в водной дисперсии появляется предел текучести и концентрации, при которой происходит образование прочного перколяционного кластера.

Нижняя критическая концентрация существенно зависит от содержания электролита в системе и определяется толщиной ДЭС вокруг частиц в разбавленных устойчивых золях. В этой области концентраций образуется мало-

прочный гель, в котором частицы структурируются в результате взаимного отталкивания (repulsive gel). Верхняя критическая концентрация определяется, в первую очередь, концентрацией самих частиц монтмориллонита. При содержании частиц ниже этой концентрации система, по всей видимости, является не устойчивой по отношению к электролиту, который, при его содержании выше порога коагуляции, вызывает появление осадка. При содержании

частиц, превышающем порог перколяции, структура геля оказывается устойчивой по отношению к электролиту, и его добавление вызывает упрочнение структуры геля.

Упрощенный теоретический расчет критической концентрации структурообразования с использованием модели твердых сфер дает значение критической концентрации достаточно близкое к значениям, определяемым из результатов реологических измерений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мерабишвили. М.С. Исследование и технологическая оценка бентонитов // В кн. Бентониты. – М.: Наука, 1989. С. 155–161.
2. Литяева З.А., Рябченко В.И. Глинопоршки для буровых растворов. – М. «Недра», 1992. 192 с..
3. Van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. – NY: Interscience, 1977. 318 p.
4. Van Olphen H. Forces between suspended bentonite particles. Publication № 62. Shell Development Company, Exploration and prediction research division. Huston: Texas. 2008. P. 204–224.
5. Rend B., Pekenc E., Goodwin J.W., Smith R.W. Investigation into the existent of edge-face coagulated structures in Na-rich montmorillonite suspensions // J. of Chemical Society Faraday Transaction. 1980. V. 1. № 76. P. 225–235.
6. Chen J.S., Cushman J.H., Low P.F. Rheological behavior of Na-montmorillonite suspensions at low electrolyte concentrations // Clays and Clay minerals. 1990. V. 38. P. 57–62.
7. Покидько Б.В., Тугорский И.А., Битт В.В. Адсорбция хлоридов алкилдиметилбензиламмония слоистыми силикатами различных месторождений и некоторые свойства органобентонитов // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. С. 792–797.
8. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. – М.: Химия, 1974. 224 с.
9. ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена.
10. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73 № 1. С. 39–62.
11. Permien T., Lagaly G. The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence of Organic Compounds V. Bentonite and Sodium Montmorillonite and Surfactants // Clays and Clay Minerals. 1995. V. 43. № 2. P. 229–236.
12. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. – М.: Химия, 1992. 252 с.

УЛЬТРАТОНКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА (ПГБ), МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

О.В. Староверова, аспирант, А.А. Ольхов, старший научный сотрудник,

С.В. Власов, профессор, *Г.М. Кузьмичева, профессор,

*Е.Н. Доморощина, научный сотрудник, **Ю.Н. Филатов, профессор

кафедра Химии и технологии переработки полимеров и композиционных материалов,

*кафедра Физики и химии твердого тела,

**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: thalipha@mail.ru, galkuz@mitht.ru

Оптимизированы технологические характеристики формовочных полимерных растворов (вязкость, электропроводность) и параметры ЭФВ (электроформование волокнистых материалов) – процесса на основе поли-3-гидроксибутирата, модифицированных наноразмерным диоксидом титана. Композитные материалы изучены методами рентгенографии, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и физико-механического анализа (испытания на разрыв-удлинение). Установлено существенное улучшение их физико-механических характеристик (разрывная длина, относительное удлинение) и стойкости к старению.

The technological characteristics of spinning polymer solutions (viscosity, conductivity) and the parameters of the EPI – a process based on poly-3-hydroxybutyrate modified with nanoscale titanium dioxide were optimized. The composite materials were studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and physico-mechanical analysis (tensile test, elongation). A significant improvement in their physical and mechanical properties (breaking length, elongation) and resistance to the maturing were found.

Ключевые слова: полимерные композиционные микроволоконистые материалы, наноразмерный диоксид титана, полигидроксибутират, электроформование.

Key words: polymer composites, nanoscale titanium dioxide, polyhydroxybutyrate, electrospinning.

Сейчас особый интерес представляют композиты из полимеров и наноразмерных объектов, которые демонстрируют уникальный набор характеристик, наиболее перспективно в качестве нанообъектов применение образцов с наноразмерным диоксидом титана, что обусловлено образованием поверхностных гидроксильных групп с высокой реакционной способностью, самогенерирующихся при контакте с электролитами при уменьшении размеров кристаллитов до 100 Å и ниже и высокой эффективностью окисления практически любых органических соединений или многих биологических объектов. Многие применения TiO₂ основаны на использовании модификации со структурой анатаза (одна из трёх природных полиморфных модификаций двуокиси титана), которая обладает минимальной поверхностной энергией и большой концентрацией на поверхности групп ОН. Наноразмерная η-модификация TiO₂, согласно [1, 2], по вышеописанным свойствам значительно превосходит анатаз. Управляющими характеристиками при использовании модификаций диоксида титана являются вид модификации TiO₂, размер наночастиц и кристаллитов (областей когерентного рассеяния), удельная поверхность, размер и объем пор. Данные объекты могут использоваться в качестве наполнителей полимеров, в частности,

полигидроксибутирата (ПГБ), для изменения их свойств.

ПГБ является наиболее распространенным представителем нового класса биоразрушаемых термопластов – полиоксиканоатов: он демонстрирует высокую прочность и способность к биоразложению в естественных климатических условиях, обладает высокой температурой плавления и кристаллизации, а также умеренную гидрофильность и нетоксичность (при биодеструкции разлагается на CO₂ и воду) [3]. Гомогенный ПГБ по механическим свойствам сходен с полипропиленом, но обладает лучшими газобарьерными свойствами, большей устойчивостью к УФ-облучению, хорошей водостойкостью и теплоустойчивостью, низкой проницаемостью для водяного пара [4, 5]. Благодаря этим свойствам, в особенности, биосовместимости и биоразлагаемости, ПГБ имеет тенденцию к замещению полиолефинов в биомедицинских целях, а также для упаковки. Но ряд его свойств (термическая стабильность, газопроницаемость, пониженная растворимость и стойкость к горению) недостаточны для широкомасштабного применения.

Электроформование (ЭФВ) является сухим бесфильтрным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого