

# Изменение молекулярных и термических характеристик термопластичного биоразлагаемого сополимера в FDM-процессе

## Change in molecular and thermal characteristics of thermoplastic biodegradable copolymer in FDM process

*Е.Г. КИСЕЛЕВ<sup>1,2</sup>, А.В. ДЕМИДЕНКО<sup>1,2</sup>, Т.Г. ВОЛОВА<sup>1,2</sup>*

*E.G. KISELEV<sup>1,2</sup>, A.V. DEMIDENKO<sup>1,2</sup>, T.G. VOLOVA<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Институт биофизики СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>1</sup> Institute of Biophysics SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> Siberian Federal University, 660041, Krasnoyarsk, Russia

evgeniygek@gmail.com

Представлены результаты исследований и изменения молекулярно-массовых и термических свойств термопластичного сополимера микробиологического происхождения 3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата П(ЗГБ-со-ЗГВ) в многоэтапном процессе, включающем неоднократное плавление сополимера для получения гранул, экструзионного получения филаментов и собственно 3D-печати. В процессе получения гранулята, филаментов и FDM 3D-печати трехмерных образцов зафиксировано незначительное изменение температурных характеристик, включая температуры плавления и термической деструкции, кристаллизации и стеклования, а также заметное снижение молекулярной массы (на 35%). Зафиксированные изменения молекулярной массы и температурных характеристик сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ) в процессе переработки позволили получить филаменты для 3D-печати и напечатать 3D образцы, показатели которых соответствуют показателям для костно-пластических материалов и изделий.

**Ключевые слова:** сополимер 3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата, П(ЗГБ-со-ЗГВ), переработка из расплава, филаменты, FDM 3D-печать, молекулярно-массовые и термические характеристики

The results of studies and changes in the molecular weight and thermal properties of the thermoplastic copolymer of microbiological origin 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate P(3HB-co-3HV) in a multi-stage process, including repeated melting of the copolymer to obtain pellets, extrusion production of filaments and 3D printing itself, are presented. In the process of obtaining granulate, filaments and FDM 3D printing of three-dimensional samples, a minor change in temperature characteristics was recorded, including melting and thermal destruction temperatures, crystallization and glass transition, as well as a noticeable decrease in molecular weight (by 35%). The recorded changes in the molecular weight and temperature characteristics of the P(3HB-co-3HV) copolymer during processing made it possible to obtain filaments for 3D printing and print 3D samples whose parameters correspond to those for bone-plastic materials and products.

**Keywords:** 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate copolymer, P(3HB-co-3HB), melt processing, filaments, FDM 3D printing, molecular weight and thermal characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-49-52

### Введение

Изготовление различных деталей с использованием трехмерных цифровых моделей является частью современных быстроразвивающихся технологий, которые получили название «аддитивные». Одним из важных направлений аддитивных технологий является трехмерная печать полимерами, или 3D-печать. В настоящее время 3D-печать – это не только способ создания прототипов, но и метод, который вносит большой вклад в изменение технологического уклада многих производств, имеющий высокий потенциал в различных сферах жизнедеятельности человека [1–3]. Особое развитие получили три технологии 3D-печати: лазерное принтирование (SLS), порошковые технологии (3DP), экструзия из расплава через сопло (FDM). FDM – это технология, которая получила широкое распространение, особенно в фармацевтической промышленности [4].

FDM использует твердый полимерный материал в виде нити (филамент) для послойного формования изделия. Расплав полимера выдавливается через сопло и, в соответствии с цифровой моделью, слой за слоем происходит формование объекта. FDM технология была разработана и запатентована Скоттом Крампом в 1989 году [5]. FDM технологии наиболее часто используют термопластичные полимеры, которые имеют ряд значительных преимуществ, в частности, легкость нагрева и формования, что подходит для широкого спектра задач. Количество термопластичных полимеров, которые могут применяться для FDM печати, постоянно расширяется. Это полилактид [6–8], сополимер полилактида с

гликолидом [9], поликапролактон [10], акрилонитрилбутадиенстирол [11], полиэфирэфиркетон, полиэфиримид [12].

Значительное место среди биоразрушаемых полимеров занимают полимеры микробиологического происхождения, называемые полигидроксиалканатами (ПГА). ПГА – это семейство биоразрушаемых термопластичных полимеров разного химического строения с различными физико-химическими свойствами, перспективные для многих сфер применения [13–17]. Несмотря на безусловную перспективность полигидроксиалканатов, их применение для 3D-печати проработано слабо. В фундаментальном обзоре [18] показано, что в последние годы коммерческие компании начали разработку филаментов для 3D-печати из смесей ПГА с полилактидами [19], но до сих пор крайне мало публикаций о филаментах и 3D-технологии получения изделий из чистого ПГА. Имеющиеся в настоящее время на рынке филаменты на основе ПГА представляют собой материалы как на основе чистого ПГА (ALLPHA WHITE), так и смеси с другими полимерами (PLA/PHA STANDARD WHITE и другие) [20, 21]. В работе [22] исследованы вязкость, термические свойства и термостабильность нескольких коммерческих типов ПГА и показано, что многие полимеры этого семейства заметно деструктурируют во время повторной обработки расплава. В работе Ву с соавторами изучено получение филаментов из композитного материала на основе ПГА в смеси с полилактидами и/или воском. Изучен ряд их характеристик, включая износостойкость, биоразлагаемость, атмосферостойкость, в зависимости от состава и соотношения компонентов [23, 24].

Относительно технологий 3D-печати с использованием чистых ПГА известны единичные работы. Это SLS для печати каркасов костной ткани из П(ЗГБ-со-ЗГВ) и кальций фосфата [25], решетчатые конструкции из другого типа ПГА – сополимера 3-гидроксипутирата и 3-гидроксигексаноата [26].

Цель настоящей работы – исследование изменения молекулярно-массовых и термических характеристик сополимера 3-гидроксипутирата-со-3-гидроксигексаноата в многоэтапном процессе, включающем неоднократное плавление сополимера для получения гранул, филаментов и собственно 3D-печати.

#### Материалы и методы

Исследован статистический сополимер, образованный мономерами 3-гидроксипутирата и 3-гидроксигексаноата [П(ЗГБ-со-ЗГВ)], состоящий из 15 мол.% мономеров ЗГВ и 85 мол.% П(ЗГБ), биосинтезированный в Институте биофизики Сибирского отделения Российской академии наук с использованием природного штамма *Cupriavidus eutrophus* B-10646 [27] по авторской технологии [28]. Чистоту сополимера и соотношение мономеров в нем определяли методом газовой хроматографии на газовом хроматографе 7890A (Agilent Technologies, США), оснащенный масс-детектором 5975C (Agilent Technologies, США). Для получения метиловых эфиров образцы полимеров подвергались метанолизу по описанной ранее методике [29].

Влажная паста сополимера после осаждения этиловым спиртом из раствора в дихлорметане подвергалась гранулированию при комнатной температуре на шнековом грануляторе Fimar (Fimar Group, Италия). Полученные гранулы экструдировали в филамент на одношнековом экструдере Brabender E 19/25 D (Brabender Technologie, Germany), диаметр шнека  $D = 19$  мм,  $L/D = 25$ , с четырьмя зонами нагрева. Для формования филамента использовали фильеру диаметром 1,5 мм. Температура в экструдере по зонам нагрева находилась в диапазоне от 159°C до 170°C, скорость вращения шнека экструдера составляла 15 мин<sup>-1</sup>. Вытягивание филамента осуществляли с использованием ленточного транспортера Brabender (Германия). Печать 3D-образцов проводили по технологии послойного наплавления материала (FDM) с применением 3D-принтера Hercules 2018 (Imprinta, Россия) с модифицированным экструдером и вихревой системой обдува экструзионных масс [30], способствующей снижению термодеструкции в процессе 3D-печати и термозонированию области печати.

Молекулярно-массовое распределение образцов определяли методом гель-хроматографии с применением хроматографа Infinity 1260 (Agilent Technologies, Waldbronn, Германия) с колонкой DB-35MS. Были определены молекулярные массы (средневесовая  $M_w$  и среднечисловая  $M_n$ ) и полидисперсность ( $D = M_w/M_n$ ). Термические свойства определяли с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC1 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Швейцария) и прибора для термогравиметрического анализа TGA2 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Швейцария). Масса навески составила 5±2 мг, скорость нагрева и охлаждения – 10°C/мин, среда – воздух. Режим проведения эксперимента: нагрев до 200°C → охлаждение до 30°C → нагрев до 200°C. Термограммы анализировали с использованием программного обеспечения STARe v12.0 (Mettler Toledo, Швейцария). Температуру кристаллизации ( $T_{крис}$ )

определяли по экзотермическим пикам, а температуру плавления ( $T_{пл}$ ) – по эндотермическим пикам на термограммах. Температуру термической деструкции  $T_{дестр}$  определяли методом дифференциальной термогравиметрии, за  $T_{дестр}$  принимали начало потери массы образцом. Образцы нагревали от 50°C до 450°C в атмосфере азота со скоростью 20°C/мин.

Результаты представлены как среднеарифметическое значение трех измерений и стандартного отклонения с использованием  $t$ -критерия Стьюдента (уровень значимости:  $p \leq 0,05$ ). Для статистической обработки результатов использовали пакет программ Microsoft Excel.

#### Результаты и обсуждение

Изготовлены филаменты для 3D-печати методом экструзии из охарактеризованного исходного сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ), которые использованы для 3D-печати трехмерных образцов. Полная технологическая цепочка включала серию последовательных и взаимосвязанных этапов:

- 1) грануляция пасты исходного сополимера;
- 2) получение гранул методом экструзии;
- 3) экструзия филамента из гранулята;
- 4) FDM печать каркасов.

На этих этапах полимерный материал подвергается нагреванию, плавлению, экструдированию, вытягиванию. Основной вопрос, возникающий в результате переработки новых полимерных материалов: как будут изменяться их свойства при неоднократных циклах плавления и охлаждения.

В таблице 1 представлены свойства исходного сополимера и продуктов его переработки на различных этапах. Результаты подтверждают сложившиеся представления о том, что полимеры семейства ПГА во время термообработки подвергаются частичной термической деструкции. Это наглядно иллюстрируют показатели средневесовой молекулярной массы сополимера. В результате нескольких циклов плавления  $M_w$  снизилась на 32–35% – с 518±34 кДа у исходного сополимера до 352±20 кДа у 3D-изделий. При этом наблюдалось незначительное увеличение полидисперсности сополимера ( $D$ ).

При термическом анализе первое плавление отражает предисторию образца – ту кристаллическую фазу, которая образовалась в условиях переработки (таблица 1). На термограмме плавления исходного образца сополимера (рис. 1) виден самый широкий, размытый пик плавления. Для данного образца характерна самая высокая степень кристалличности – 65% и, как следствие, самая большая энтальпия плавления – 95,0±8,4 Дж/г. Наличие двух максимумов на термограмме плавления может указывать на разделение фаз – фазу, обогащенную ПЗГВ, и фазу, обогащенную ПЗГБ.

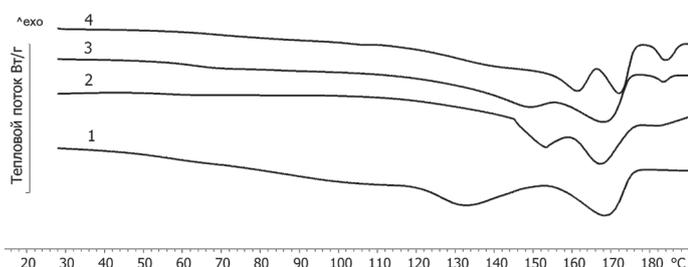
После первого нагрева (для гранул, полученных методом экструзии, и филамента) происходит смещение первого пика плавления со 132,3±0,6°C до 149,6±0,5°C, и на термограммах появляется третий пик при температуре 185,9±1,1°C. Можно предположить, что в условиях проведения экструзии происходит выделение ПЗГБ из совместной кристаллической фазы. Ширина пика плавления значительно ниже, чем у соответствующего пика плавления гранул исходного полимера. Кроме того, наблюдается снижение энтальпии плавления до 72,0±6,7 Дж/г, что отражает уменьшение степени кристалличности выделившейся фазы до 48%.

Таблица 1. Изменение свойств сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ) в процессе переработки в 3D-изделие.

Образец	$M_w$ , кДа	$D$	* $T_{пл}$ , °C	* $H$ , Дж/г	$T_{дестр}$ , °C	$T_{стекл}$ , °C	** $T_{крис}$ , °C
Гранулы из пасты исходного сополимера	518±34	2,5±0,3	132,3±0,6 167,9±0,4	95,0±8,4	280±3	1,4±0,3	$\frac{60,0±3,6}{66,7±1,5}$
Гранулы, полученные методом экструзии	454±17	3,1±0,5	149,6±0,5 168,4±0,7 185,9±1,1	72,0±6,7	279±2	1,2±0,3	$\frac{72,3±3,1}{60,0±2,6}$
Филамент (экструзия филамента)	422±16	3,1±0,4	147,4±0,4 168,3±0,3 183,7±0,6	75,3±3,7	275±3	0,5±0,2	$\frac{51,0±2,6}{58,7±3,5}$
Каркас, полученный методом FDM печати	352±20	3,9±0,2	160,8±1,0 172,1±0,7 184,1±0,4	79,4±4,4	275±2	0,3±0,2	$\frac{49,7±1,5}{54,0±2,0}$

\* приведены температуры первого нагрева при термическом анализе (два пика);

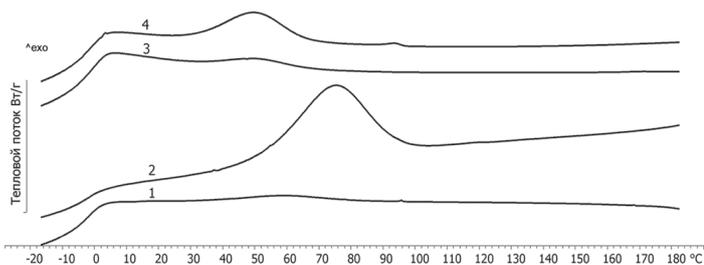
\*\* числитель – температура получена при охлаждении, знаменатель – при втором нагреве



**Рис. 1.** Термограммы плавления образцов сополимера при первом цикле нагрева: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

На термограмме плавления филамента (кривая 3) площадь первого пика уменьшается и появляется четко сформированный третий пик плавления при  $183,7 \pm 0,6^\circ\text{C}$ . Энтальпия плавления выше, чем у гранулята после первой экструзии, но ниже, чем у исходного полимера –  $75,3 \pm 3,7$  Дж/г. Также произошло увеличение степени кристалличности до 51%. На термограммах плавления 3D-образца происходит смещение первых двух пиков плавления в области более высоких температур  $160,8 \pm 1,0^\circ\text{C}$  и  $172,1 \pm 0,7^\circ\text{C}$ , соответственно. Третий пик при  $184,1 \pm 0,4^\circ\text{C}$  увеличился по площади, что может подтверждать предположение об увеличении доли совершенных и крупных кристаллов. Также происходит увеличение энтальпии плавления и степени кристалличности полимера до 54%.

Для всех образцов характерно наличие пиков кристаллизации при охлаждении (рис. 2) и пика рекристаллизации при втором нагреве (рис. 3).



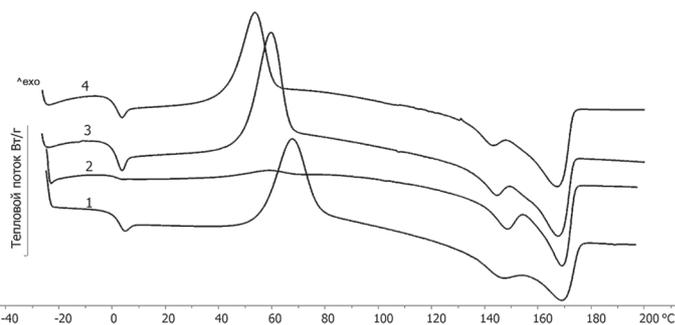
**Рис. 2.** Термограммы образцов сополимера в режиме охлаждения при первом цикле «нагрев – охлаждение»: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

Для гранул исходного сополимера и филамента характерны размытые слабовыраженные тепловые эффекты, относящиеся к кристаллизации. Гранулы, полученные при первой экструзии (кривая 2), имеют самую высокую температуру кристаллизации, у остальных образцов наблюдается смещение пика кристаллизации в область более низких температур (табл. 1). Гранулы исходного сополимера кристаллизуются при  $60,0 \pm 3,6^\circ\text{C}$ , а филамент и каркас, полученный методом FDM печати, при  $51,0 \pm 2,6^\circ\text{C}$  и  $49,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$ , соответственно. Также отмечено снижение температур стеклования на  $1,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$  у гранул исходного сополимера и гранул, полученных методом экструзии, на  $0,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$  у филамента после второго цикла «нагревание – плавление» и на  $0,3 \pm 0,2^\circ\text{C}$  у напечатанных 3D-каркасов.

Второй нагрев дает информацию о кристаллической фазе, образованной в контролируемых условиях при проведении термического анализа. На всех термограммах второго нагрева (рис. 3) имеется второй пик кристаллизации. Самый минимальный по площади пик рекристаллизации зафиксирован для гранул после первой экструзии при  $60,0 \pm 2,6^\circ\text{C}$ . Следует отметить смещение пика рекристаллизации в область более низких температур, так, исходный сополимер кристаллизуется при  $66,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$ , а материал напечатанного 3D-образца имеет температуру кристаллизации  $54,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ .

В области плавления наблюдаются два перекрывающихся пика: первый в интервале плавления от  $142^\circ\text{C}$  до  $149^\circ\text{C}$ , второй – в интервале от  $167^\circ\text{C}$  до  $169^\circ\text{C}$ . Второй нагрев при термоанализе не показал существенного влияния неоднократной переработки полимера методом экструзии и 3D печати на температурные переходы полимера. Это также подтверждается энтальпией плавления,

составляющей от 55,5 до 62,7 Дж/г. Такие отличия назвать достоверными нельзя, так как пики перекрываются, не имеют четких границ, что приводит к увеличению погрешности при определении площади пика. Степень кристалличности всех образцов после второго цикла нагрева при термическом анализе находилась в диапазоне от 38% до 42%.

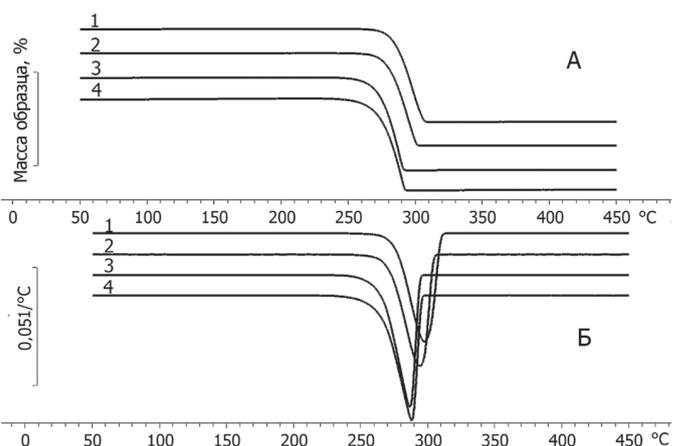


**Рис. 3.** Термограммы образцов сополимера при втором цикле нагрева: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

Термическую стабильность образцов оценивали методом термогравиметрии (рис. 4, табл. 1). В результате многостадийной термообработки наблюдалось незначительное снижение термической стабильности. Каждый цикл плавления сополимера приводил к смещению температуры деструкции в область более низких температур в среднем на 1–2 градуса (рис. 4А). Температура деструкции исходного полимера составила  $280 \pm 3^\circ\text{C}$ , а для 3D-каркаса –  $275 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Максимальная скорость деструкции образцов также наблюдалась при более низких температурах (рис. 4Б). Для гранул исходного сополимера скорость термической деструкции достигает максимума при  $298 \pm 1^\circ\text{C}$ , для филамента и 3D-каркасов, полученных методом FDM печати, максимальная скорость деструкции наблюдалась при  $287 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Результаты дифференциальной термогравиметрии показали, что в процессе неоднократной термической переработки П(ЗГБ-со-ЗГВ) происходит незначительное снижение термической стабильности, однако это снижение не является фатальным, что делает возможной переработку данного полимера путем неоднократного плавления.



**Рис. 4.** Термогравиметрический анализ образцов сополимера, полученных на разных стадиях процесса: А – кривые ТГ; Б – кривые ДТА: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

Несмотря на наличие для сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ) незначительных изменений термического поведения в процессе переработки и существенное снижение молекулярной массы, удалось получить качественные филаменты для 3D-печати и сформовать трехмерные каркасы, показатели которых соответствуют показателям механической прочности для костно-пластических материалов и изделий, а также биологическую безопасность и пригодность для реконструктивного остеогенеза на модельных дефектах костной ткани в экспериментах *in vivo* [31].

## Финансирование:

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWES-2021-0025). The study was funded by State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWES-2021-0025).

## Литература

- Islam A. Md., Mobarak H. Md., Rimon H. I. Md., Zobair Al Mahmu Md., Ghosh J., Ahmed S. M. Md., Hossain N. Additive manufacturing in polymer research: Advances, synthesis, and applications // *Polymer Testing*, 2024. N132. P. 108364. DOI:10.1016/j.polymertesting.2024.108364.
- Alghamdi S.S., John S., Roy Choudhury N., Dutta N.K., Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges // *Polymers*, 2021. N13. P. 753. DOI:10.3390/polym13050753.
- Sala D., Richert M. Perspectives of Additive Manufacturing in 5.0 Industry // *Materials*, 2025. N18. P. 429. DOI:10.3390/ma18020429.
- Yap Y.L., Tan Y.S. E., Tan H. K. J., Peh Z. K., Low X.Y., Yeong W.Y., Tan, C.S.H., Laude A. 3D printed bio-models for medical applications // *Rapid Prototyping Journal*. 2017. N23 (2). P. 227–235. DOI:10.1108/RPJ-08-2015-0102.
- Scott C.S. Apparatus and Method for Creating Three-dimensional Objects Patent US 5121329-A, 29 November 1989.
- Joseph T.M., Kallingal A., Suresh A.M., Mahapatra D.K., Hasannin M.S., Haponiuk J., Thomas S. 3D printing of polylactic acid: recent advances and opportunities // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023. N125. PP. 1015–1035. DOI: 10.1007/s00170-022-10795-y.
- Tumer E.H., Erbil H.Y. Extrusion-Based 3D Printing applications of PLA Composites: A review // *Coatings*. 2021. N11. P. 390. DOI: 10.3390/coatings11040390.
- Dasgupta A., Dutta P. A Comprehensive Review on 3D Printing Technology: Current applications and Challenges // *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*. 2022. N16. PP. 529–542. ISSN 1995-6665.
- Bassand C., Benabel L., Charlon S., Verin J., Freitag J., Siepmann F., Soulestin J., Siepmann J. 3D printed PLGA implants: APF DDM vs. FDM // *Journal of Controlled Release*, 2023. N 353. PP. 864–874. DOI: 10.1016/j.jconrel.2022.11.052
- Kennedy S.W., Choudhury N.R., Parthasarathy R. 3D printing soft tissue scaffolds using Poly(caprolactone) // *Bioprinting*, 2023. N30 (2). DOI: 10.1016/j.bprint.2023.e00259.
- Moradi M., Beygi R., Yusof M.N., Ali Amiri A., da Silva L.F.M., Sharif S. 3D Printing of Acrylonitrile Butadiene Styrene by Fused Deposition Modeling: Artificial Neural Network and Response Surface Method Analyses // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023. N32. PP. 2016–2028. DOI: 10.1007/s11665-022-07250-0.
- Zhou L., Miller J., Vezza J., Mayster M., Raffay M., Justice Q., Al Tamimi Z., Hansotte G., Sunkara L.D., Bernat J. Additive Manufacturing: A Comprehensive Review // *Sensors*, 2024. N24, P. 2668. DOI: 10.3390/s24092668.
- Koller M., Mukherjee A. A New Wave of Industrialization of PHA Biopolyesters // *Bioengineering*, 2022. N9. P. 74. DOI: 10.3390/bioengineering9020074.
- Laycock B., Halley P., Pratt S., Werker A., Lant P. The Chemomechanical Properties of Microbial Polyhydroxyalkanoates // *Progress in Polymer Science*, 2013. N 38, PP. 536–583. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.06.003.
- Volova T.G., Shishatskaya E.I., Sinskey A.J. *Degradable Polymers: Production, Properties, applications* – Nova Science Publishers, Inc., 2013.380 p.
- Mitra R., Xu T., Chen G., Xiang H., Han J. An Updated Overview on the Regulatory Circuits of Polyhydroxyalkanoates Synthesis // *Microbial Biotechnology*, 2022. N15. PP. 1446–1470. DOI: 10.1111/1751-7915.13915.
- Choi S.Y., Lee Y., Yu H.E., Cho I.J., Kang M., Lee S.Y. Sustainable production and degradation of plastics using microbes // *Nature Microbiology*, 2023. N8. PP. 2253–2276. DOI: 10.1038/s41564-023-01529-1.
- Asare E., Gregory D.A., Fricker A., Marcello E., Paxinou A., Taylor C.S., Haycock J.W., Roy I. Polyhydroxyalkanoates, Their Processing and Biomedical applications. In *The Handbook of Polyhydroxyalkanoates – CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2020, PP. 255–284. DOI: 10.1016/j.molmed.2022.01.007.*
- Rydz J., Sikorska W., Musioł M., Janeczek H., Włodarczyk J., Miśsińska-Marczak M., Łęczycka J., Kowalczyk M. 3D-Printed Polyester-Based Prototypes for Cosmetic applications — Future Directions at the Forensic Engineering of Advanced Polymeric Materials // *Materials* 2019. N12. P. 994. DOI: 10.3390/ma12060994.
- Интернет-магазин CollorFabb: официальный сайт. 2013. URL: <https://colorfabb.com/catalogsearch/result/?q=pha> (дата обращения: 30.05.2025).
- Gregory D.A., Fricker A.T.R., Mitrev P., Ray M., Asare E., Sim D., Larpmitchai S., Zhang Z., Ma J., Tetali S.S.V. Additive Manufacturing of Polyhydroxyalkanoate-Based Blends Using Fused Deposition Modelling for the Development of Biomedical Devices // *Journal of Functional Biomaterials*, 2023. N14. P. 40. DOI: 10.3390/jfb14010040.
- Kovalcik A., Sangroniz L., Kalina M., Skopalova K., Humpolíček P., Omastova M., Mundigler N., Müller A.J. Properties of Scaffolds Prepared by Fused Deposition Modeling of Poly(Hydroxyalkanoates) // *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. N161. PP. 364–376. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.022.
- Wu C.S., Liao H.T. Interface Design of Environmentally Friendly Carbon Nanotube-Filled Polyester Composites: Fabrication, Characterisation, Functionality and application // *Express Polymer Letter*. 2017. N 11. PP. 187–198. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.20.
- Wu C.-S., Liao H.-T., Cai Y.-X. Characterisation, Biodegradability and application of Palm Fibre-Reinforced Polyhydroxyalkanoate Composites // *Polymer Degradation Stability*, 2017. N140. PP. 55–63. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.016.
- Duan B., Cheung W.L., Wang M. Optimized Fabrication of Ca–P/PHBV Nanocomposite Scaffolds via Selective Laser Sintering for Bone Tissue Engineering // *Biofabrication*, 2011. N3. P. 015001. DOI: 10.1088/1758-5082/3/1/01500124.
- Puppi D., Piroso A., Morelli A., Chiellini F. Design, Fabrication and Characterization of Tailored Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate-Co-(R)-3-Hydroxyhexanoate] Scaffolds by Computer-Aided Wet-Spinning // *Rapid Prototyping Journal*. 2018. N24. PP. 1–8. DOI: 10.1108/RPJ-03-2016-0037.
- Патент РФ No. 2439143 Российская федерация МПК C12N 1/20 (2006.01) C12P 7/62 (2006.01). Штамм бактерий ВКПМ В-10646 – продуцент полигидроксиалканоатов и способ их получения: №2010146514/10: заявл. 15.11.2010: опубл. 10.01.2012/Волова Т.Г., Шишацкая Е. И.: заявитель Волова Т.Г., Шишацкая Е.И. – 13 с.
- Volova T., Kiselev E., Vinogradova O., Nikolaeva E., Chistyakov A., Sukovaty A., Shishatskaya E. A Glucose-Utilizing Strain, *Cupriavidus Euthrophus* B-10646: Growth Kinetics, Characterization and Synthesis of Multicomponent PHAs // *PLoS ONE*. 2014. N9. DOI:10.1371/journal.pone.0087551.
- Braunegg G., Sonnleitner B., Lafferty R. M. A Rapid Gas Chromatographic Method for the Determination of Poly-β-Hydroxybutyric Acid in Microbial Biomass // *European journal of applied microbiology and biotechnology*, 1978. N6. PP. 29–37. DOI: 10.1007/bf00500854/
- Патент РФ No. 2769197 Российская федерация МПК B29C 48/88 (2019.01). Устройство завихрителя потоков воздуха для охлаждения экструдированных масс.: №2020118611: заявл. 27.05.2020: опубл.: 29.03.2022 / Кистерский К.А : заявитель ФГАОУ ВО СФУ. – 7 с.
- Shishatskaya E.I., Demidenko A.V., Sukovaty A.G., Dudaev A.E., Mylnikov A.V., Kisterskiy K.A., Volova T.G. 3D printing of poly-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) [P(3HB-co-3HV)] biodegradable scaffolds: properties, in vitro and in vivo evaluation // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. N24(16). PP. 12969–1289. DOI: 10.3390/ijms241612969.