

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин, Н. Н. Ясинская

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ
НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИЛОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Монография

Витебск
2025

УДК 677.076.49 : 620.3
ББК 30.37
Д30

Авторы:

М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин, Н. Н. Ясинская

Рецензенты:

Профессор кафедры полимерных композиционных материалов
учреждения образования «Белорусский государственный
технологический университет», доктор технических наук Шашок Ж. С.

Заведующий кафедрой «Химия и технология высокомолекулярных
соединений» учреждения образования «Белорусский государственный
университет пищевых и химических технологий», кандидат техниче-
ских наук, доцент Щербина Л. А.

Рекомендовано к изданию Научно-техническим советом
УО «ВГТУ», протокол № 7 от 30.10.2025.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом
УО «ВГТУ», протокол № 2 от 31.10.2025.

Демидова М. А.

Д30 Технология получения водорастворимых нановолокнистых матери-
алов методом электроформования : монография / М. А. Демидова,
Д. Б. Рыклин, Н. Н. Ясинская. – Витебск : УО «ВГТУ», 2025. – 155 с.
ISBN 978-985-481-799-6

В монографии представлен анализ современных подходов к созданию нано-
волокнистых материалов, описана технология получения водорастворимых матери-
алов из нановолокон, представлены результаты исследований процесса электро-
формования, даны рекомендации по созданию ассортимента нановолокнистых ма-
териалов медицинского и косметологического назначения.

Монография предназначена для широкого круга специалистов, занимающих-
ся разработкой и исследованиями нановолокнистых материалов, а также использу-
ют их в своей деятельности.

**УДК 677.076.49 : 620.3
ББК 30.37**

ISBN 978-985-481-799-6

УО «ВГТУ», 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ВОПРОСАМ ПРОИЗВОДСТВА, АССОРТИМЕНТУ И СФЕРАМ ПРИМЕНЕ- НИЯ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	6
1.1 Характеристика процесса электроформования нановолокни- стых материалов.....	6
1.2 Характеристика электроформованных материалов как разновидности нетканых текстильных материалов.....	9
1.3 Анализ принципиальной схемы и основных стадий процесса электроформования.....	12
1.4 Анализ влияния свойств прядильных растворов на протека- ние процесса электроформования.....	15
1.5 Влияние параметров процесса на протекание электроформо- вания.....	20
1.6 Анализ задач, решаемых при изучении процесса электро- формования.....	22
1.7 Анализ ассортимента и сфер применения электроформован- ных нановолокнистых материалов для медицины и косметологии.....	26
2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	34
2.1 Выбор состава прядильных растворов, обеспечивающих стабильное электроформование неоднородного нановолокнистого материала.....	34
2.2 Определение свойств прядильных растворов для электро- формования нановолокнистого материала.....	41
2.3 Старение растворов поливинилового спирта.....	50
2.3.1 Факторы, влияющие на скорость старения.....	50
2.3.2 Исследование изменения динамической вязкости пря- дильных растворов ПВС при хранении.....	51
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕ- СА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	54
3.1 Сравнительная характеристика установок для формирования нановолокнистых материалов.....	54
3.2 Определение рациональных параметров электроформования неоднородных нановолокнистых материалов.....	57
3.3 Определение влияния состава растворов и параметров про- цесса электроформования на структуру и морфологию получаемых неоднородных нановолокнистых материалов.....	66
3.4 Сравнительный анализ использования прядильных головок разных конструкций для электроформования нановолокнистых ма- териалов.....	76

3.5 Обоснование закона распределения нановолокон по диаметру в материалах, полученных методом электроформования.....	79
4. ОЦЕНКА СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	88
4.1 Анализ материалов, используемых в качестве подложки для электроформования нановолокнистых материалов.....	88
4.2 Оценка адгезии нановолокнистого покрытия к подложке.....	90
4.2.1 Анализ существующих методов оценки адгезии покрытий.....	90
4.2.2 Обоснование возможности использования разрывной машины для оценки адгезии нановолокнистых материалов.....	94
4.2.3. Определение влияния добавления таргет-компонента в пряжильный раствор и вида подложки на адгезию нановолокнистого покрытия.....	98
4.3 Исследование влияния частоты вращения осадительного электрода на ориентацию электроформованных нановолокон.....	101
4.5 Исследование влияния ориентации нановолокон на физико-механические свойства электроформованных материалов.....	106
4.6 Влияние стерилизационной обработки на свойства нановолокнистых материалов.....	108
5. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО СОЗДАНИЮ АССОРТИМЕНТА НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО И КОСМЕТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	113
5.1 Структуры электроформованных нановолокнистых материалов и покрытий.....	113
5.2 Получение гемостатических пленок с механизмом таргет-доставки методом электроформования.....	116
5.3 Получение многослойных материалов методом электроформования.....	124
5.3.1 Получение двухслойных материалов со сниженной адгезией к подложке.....	124
5.3.2 Получение инкапсулирующих нановолокнистых многослойных материалов.....	127
5.4 Технологические рекомендации для получения ассортимента нановолокнистых материалов методом электроформования.....	129
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	133

ВВЕДЕНИЕ

Электроформование является современным методом получения нановолокнистых материалов различного назначения. Перспективность исследований по данному направлению подтверждается растущим числом разработок в области создания новых видов материалов методом электроформования. Это связано с уникальными свойствами вырабатываемых нановолокон и возможностью придания им специфических характеристик, что обеспечивает большую гибкость в функциональных возможностях получаемых материалов.

Значительный интерес представляет разработка инновационных нановолокнистых материалов, покрытий и структур для нужд медицины и косметологии, особое место среди которых занимают водорастворимые нановолокнистые материалы. В Республике Беларусь исследований по получению водорастворимых нановолокнистых материалов ранее не проводилось.

В то же время, создание электроформованных материалов, покрытий и структур соответствует результатам Комплексного прогноза научно-технического прогресса на 2021–2025 гг. и на период до 2040 г., согласно которым материалы и изделия медицинского или косметологического назначения из нановолокнистых материалов, или с нановолокнистыми покрытиями имеют высокий потенциал для применения в медицине и фармакологии и включены в перечень перспективных товаров и технологий для разработки в Республике Беларусь. Также развитие сферы нанотехнологий является одним из приоритетных направлений развития экономики страны, приведенных в Стратегии «Наука и технологии: 2018–2040».

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ВОПРОСАМ ПРОИЗВОДСТВА, АССОРТИМЕНТУ И СФЕРАМ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Характеристика процесса электроформования нановолокнистых материалов

Электроформование – это способ получения полимерных волокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [1, с. 2223]. Данный метод является универсальным и эффективным способом получения непрерывных нановолокон от субмикронных до нанометровых диаметров с использованием высокопотенциального электрического поля. Новейшие разработки в области электроформования сделали возможным производство нановолокон диаметром от нескольких нанометров до сотен нанометров [1, с. 2228; 2, с. 147]. Данная технология может применяться как в лаборатории, так и быть расширена до рамок промышленного процесса [3, с. 1259].

Термин «электроформование» (electrospinning) произошел от «электростатического формования», эта технология восходит к 1897 году [4, с. 325]. Технология электроформования не была коммерциализирована из-за конкуренции с более эффективным и производительным механическим процессом вытяжки для производства полимерных волокон, и она оставалась малоизученным способом изготовления волокон до середины 1990-х годов.

Метод электроформования близок к электрораспылению, поскольку оба процесса основаны на одних и тех же физических и электрических механизмах. Главное различие заключается в том, что при электроформовании формируются непрерывные волокна, тогда как при электрораспылении образуются небольшие капли [5, с. 2]. Полученные при электроформовании волокна в основном оседают на коллекторе в виде нетканого нановолоконного материала.

Когда в 1934 году в США А. Формхалс описал прядение волокон ацетата целлюлозы в своем первом патенте, процесс электроформования приобрел значимость. В данной работе описывался процесс электроформования полимерного раствора с помощью электрического поля. Полимерные нити формировались из раствора между двумя электродами противоположной полярности. Один из электродов был помещен в раствор, а другой на коллектор. Заряженные струи полимерного раствора испарялись после вывода из прядильной головки и оседали на коллекторе в виде волокон. Формхалс усовершенствовал свой ранний метод электроформования в своем втором патенте, изменив расстояние между подающей форсункой прядильной головки и устройством для

сбора волокон для того, чтобы обеспечить большее время высыхания для электроформованных волокон [1, с. 2225; 6, 7].

В 1960-х годах процесс формирования полимерной струи при процессе электроформования был изучен Тейлором. Он описал форму конуса капли полимера на кончике иглы под воздействием электрического поля [8, с. 453]. В более поздней литературе данная специфическая форма полимерной капли в процессе электроформования была названа «конусом Тейлора». В последующие годы исследования были сфокусированы на описании характеристик электроформованных нановолокон и понимании взаимосвязи между их морфологией и параметрами процесса. В 1971 году в США П. Баумгартен описал электроформование акриловых волокон с диаметром от 500 до 1100 нм [9, с. 71].

Ренекер с коллегами продемонстрировал потенциал электроформования для использования в нанотехнологиях, поскольку полученные волокна имели субмикронный диаметр. Кроме того, в процессе электроформования можно применять широкий диапазон полимерных материалов, что делает данный метод экономически эффективным для использования в научных целях исследовательскими лабораториями [10, с. 9419; 11, с. 216]. Доши и Ренекер сделали попытку охарактеризовать процесс электроформования и определить его параметры. Они изучили структуру нановолокон полиэтиленоксида, полученных путем изменения концентрации раствора и приложенного электрического потенциала, и получили волокна с различными формами поперечного сечения и разнообразные по длине. Учеными были предложены возможные виды применения электроформованных нановолокон, в том числе армированные волокна в композитных материалах, водоотталкивающие внешние слои на текстильных изделиях, нетканые материалы, материалы для перевязки ран и т. д. Данная работа привела к возникновению импульса в исследованиях, посвященных электроформованию [12, с. 151].

Согласно ГОСТ ISO/TS 80004-1–2014 «Нанотехнологии. Часть 1. Термины и определения» нанодиапазоном считается диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм. Однако к данному определению имеется примечание, которое гласит, что «верхнюю границу этого диапазона принято считать приблизительной, так как в основном уникальные свойства нанообъектов за ней не проявляются». В литературе также отмечается, что нановолокнами можно считать волокна с диаметром менее 500 нм, имея в виду именно практическое применение любых научных разработок [13, с. 5].

По данным Национального научного фонда в США нанотехнология определяется как [14, с. 7] исследования и разработка технологий на атомном, молекулярном или макромолекулярном уровнях в диапазоне длин примерно 1–100 нанометров для обеспечения фундаментального понимания явлений и материалов на наноуровне, а также для создания и использования структур, устройств и систем, обладающих новыми

свойствами и функциями благодаря своему небольшому размеру. Новые и отличительные свойства и функции развиваются на критической шкале длины вещества, как правило, менее 100 нм. Исследования и разработки в области нанотехнологий включают манипулирование наноразмерными структурами под контролем и их интеграцию в более крупные материальные компоненты, системы и архитектуры. В некоторых частных случаях шкала критической длины для новых свойств и явлений может быть менее 1 нм (например, манипуляция атомами при $\sim 0,1$ нм) или превышать 100 нм.

Следовательно, нанообъектами в некоторых случаях можно считать объекты, размеры которых выходят за установленные пределы нанодиапазона, если материалы из них обладают наноразмерными эффектами или свойствами. Например, материалы, которые исследуются в данной работе, получаемые из поливинилового спирта (ПВС) методом электроформования, существенно отличаются по свойствам от материалов аналогичного состава, размеры которых находятся в пределах микро- и макродиапазонов. Основным наноразмерным эффектом, достигаемым за счет уменьшения толщины волокон, является существенное повышение растворимости электроформованных материалов по сравнению с исходным гранулятом. Гранулят ПВС только умеренно растворим в воде при комнатной температуре. Продукт медленно растворяется в теплой воде с образованием слегка желтоватого, непрозрачного, мутного раствора. Анализ гранулята показал, что размер гранул варьируется от 0,5 до 1,6 мм и в среднем составляет 1 мм. В то же время экспериментально установлено, что нетканые материалы, полученные методом электроформования из данного гранулята, растворяются в воде при комнатной температуре практически мгновенно, что и обеспечивает эффективность их использования в различных областях, например, в косметологии. Таким образом, получаемые материалы могут быть охарактеризованы как наноструктурированные или нановолокнистые.

Нановолокна определяются как волокна диаметром менее 100 нм, однако учеными [14, с. 8] признаются нановолокнами все волокна диаметром менее 1 мкм (1000 нм) (рис. 1.1). Исследования процесса электроформования и получаемых таким способом нановолокон начали проводиться особенно широко с 2000-х годов, и их количество растет.

Интерес к электроформованию связан с тем, что данный способ позволяет вырабатывать широкий спектр материалов из синтетических и натуральных полимеров, металлов, керамики и композитов, отличающихся уникальными свойствами, обуславливающими их применение [15, с. 784].

Электроформование из растворов и расплавов полимеров представляет особый интерес, поскольку получаемые таким способом волокна имеют много потенциальных видов применения [16, с. 632; 17; 18; 19; 20, с. 151]. Среди наиболее актуальных из них выделяют достав-

ку лекарств к органам, биотехнологию, заживление ран, тканевую инженерию, создание перевязочных нетканых материалов, протезов и каркасов медицинского назначения, производство косметики, фильтрацию, производство преобразователей и хранителей энергии, катализаторов и ферментных носителей, создание защитной одежды, датчиков, электронных и полупроводниковых материалов и другие.

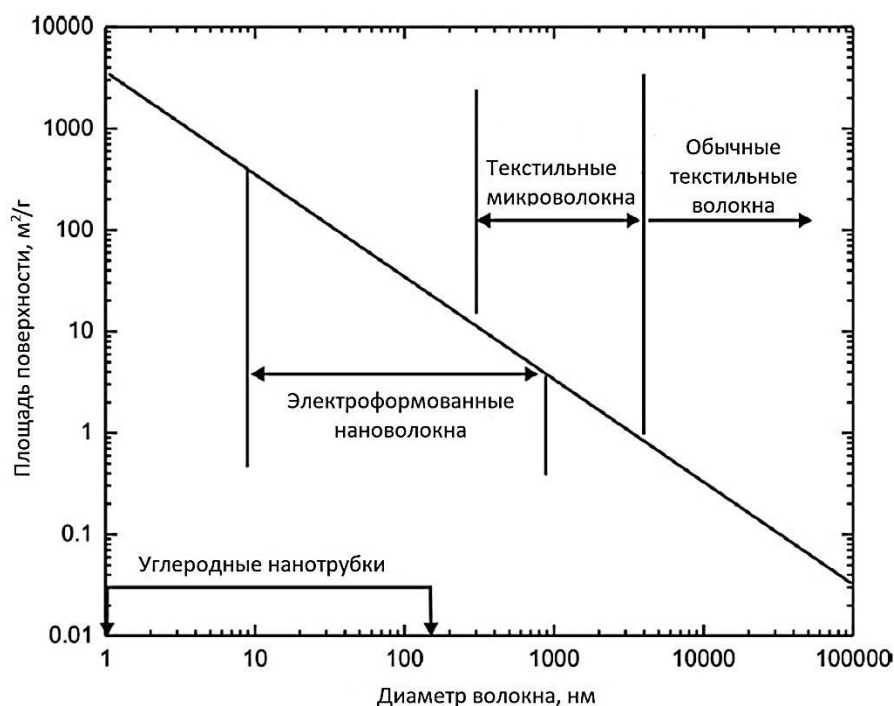


Рисунок 1.1 – Отношение площади поверхности к диаметру волокон [14, с. 8]

Электроформованные нановолокна имеют ряд преимуществ перед обычными волокнами, среди которых можно выделить высокое отношение площади поверхности к объему, небольшой размер пор и высокую пористость. Также преимуществом является возможность изменения композиции нановолокна для получения необходимого свойства или функции вырабатываемого из них нетканого материала или покрытия, что обеспечивает большую гибкость в функциональных возможностях получаемой поверхности.

1.2 Характеристика электроформованных материалов как разновидности нетканых текстильных материалов

Как указывалось ранее, электроформование является простым и эффективным методом изготовления ультратонких волокон из различ-

ных материалов, включая полимеры, композиты и керамику. За последние годы в электроформовании достигнут значительный прогресс, и полученные волокнистые структуры нашли широкое применение в различных областях, начиная от энергетики и заканчивая нуждами биомедицины и косметологии.

Исследования, посвященные вопросам получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур методом электроформования проводятся в различных странах мира – США, Китае, Испании, Италии, Индии, Турции, России и др., и носят междисциплинарный характер.

В литературе приведена современная классификация в сфере производства и потребления нетканых изделий по различным признакам (табл. 1.1), разработанная Научно-исследовательским институтом нетканых материалов (Серпухов, Российская Федерация) совместно с ФАУ «Российский дорожный научно-исследовательский институт» [21, с. 6–8]. Анализируя представленные классификации нетканых текстильных материалов, можно сделать вывод о том, что исследуемые в данной работе материалы относятся:

- по способу формирования волокнистого холста – к волокнам, получаемым из расплава (раствора) волокнообразующих полимеров методом электроформования;
- по исходному сырью – к получаемым из водорастворимых гранул и порошков;
- по составу сырья – из различного числа полимерных компонентов, в том числе со сложной структурой (включенными в нановолокно таргет-компонентами, специфическими особенностями морфологии, обеспечивающие реализацию заданных функций);
- по назначению – для медицины и косметологии.

Электроформованные нетканые нановолокнистые материалы имеют свои специфические особенности. Волокна в них, как правило, ориентированы хаотично, то есть материалы имеют типичную для нетканых материалов случайную микроструктуру, в которой оси волокон преимущественно параллельны генеральной плоскости, а проекции этих осей на нее пересекаются друг с другом под случайными углами [13, с. 54]. Указанная область применения и водорастворимость используемых полимеров приводят к необходимости решения ряда специфических задач в процессе разработки технологии получения электроформованных нановолокнистых материалов.

Таблица 1.1 – Классификации нетканых текстильных материалов

Классификация нетканых материалов по способу формирования волокнистого холста	
Способ формирования волокнистого слоя	Разновидности и особенности
Механический, преимущественно с:	Продольным расположением волокон
	Поперечным расположением волокон
	Вертикальным расположением волокон
Аэродинамический	Преимущественно с хаотическим расположением волокон
Из расплава (раствора) волокнообразующих полимеров	Фильтерный (спанбонд, спанлейс)
	Фильтерно-раздувной
	Электроформование
Классификация нетканых материалов по исходному сырью	
Исходное сырье	Разновидности и особенности
Волокна	Натуральные, химические
Гранулы, порошки	Волокнообразующие полимеры, порошки бентонитовые, измельченная целлюлозная масса
Нити (пряжа)	Натуральные, химические, стеклянные
Сорбенты наполнители	-
Плоские текстильные и нетекстильные материалы	Ткани, трикотаж, пленка полимерная, мембранная, алюминиевая фольга
Классификация нетканых материалов по составу сырья	
Однокомпонентные	
Двухкомпонентные	
Трехкомпонентные	
Многокомпонентные	
С разнородными структурными элементами	
Классификация нетканых материалов по способу дополнительной обработки	
Дополнительная обработка	Разновидности и особенности
Термообработка	Каландрирование в среде горячего воздуха, сочетание различных способов
Огнестойкая	-
Антистатическая	-
Биостойкая	-
Антимикробная	-
Масло-, бензостойкая	-
Кислото-, щелочезащитная	-
Классификация нетканых материалов технического назначения	
Назначение	Разновидности и особенности
Агротекстиль	-
Геотекстиль	-
Медицинский	-
Строительный	-
Фильтрующий, сепарирующий, сорбирующий	-
Промышленный	Автомобильный, мебельный, основа под полимерное покрытие
Защитный	От вредных воздействий, тепло-, гидро-, паро- шумоизоляция
Упаковочный	-
Обтирочный	Для грубой или тонкой обтирки
Прокладочный	Для спецодежды и спецобуви

1.3 Анализ принципиальной схемы и основных стадий процесса электроформования

Электроформование волокон по своему аппаратному оформлению и характеру технологического процесса является методом, в котором формирование волокнистого слоя происходит под действием электрических сил посредством деформации исходного полимерного раствора, его последующей транспортировки до коллектора и отверждения при испарении растворителя волокон [13, с. 13 – 14].

Существует два вида установок, позволяющих получать нановолокнистые материалы методом электроформования: капиллярная (рис. 1.2) и бескапиллярная (рис. 1.3). В зависимости от конструкции применяемого оборудования раствор может поступать в зону электроформования через иглу формовочной головки под действием шприцевого насоса или с поверхности формирующего электрода (эмиттера), который вращается, частично погружаясь в ванну с раствором.

Капиллярная электроформовочная установка состоит в основном из трех элементов:

- 1) прядильная головка с иглой малого диаметра;
- 2) источник высокого напряжения;
- 3) металлический коллектор.

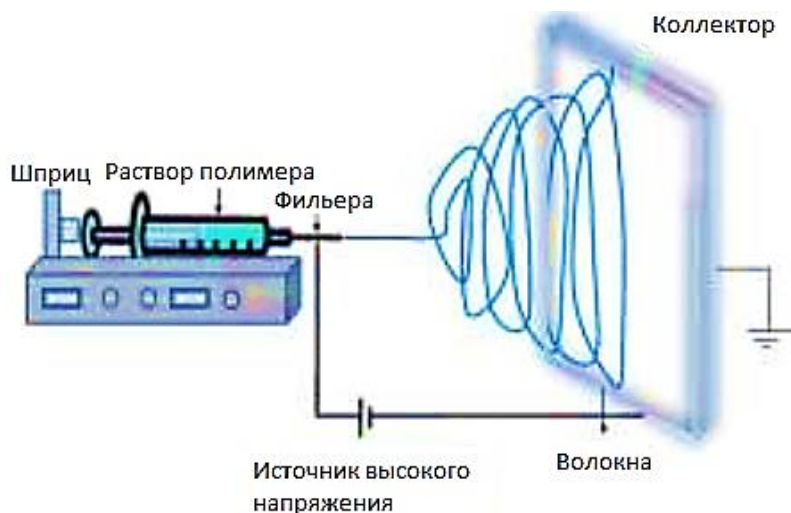


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема капиллярной электроформовочной установки [22, с. 5]

Данная установка называется капиллярной в связи с тем, что процесс электроформования при работе на ней происходит с использованием одного или нескольких капилляров, игл или фильер.

Рассмотрим основные стадии процесса электроформования с использованием капиллярной установки. Процесс осуществляется под воздействием электрического поля на раствор или расплав полимера,

удерживаемый за счет его собственного поверхностного натяжения на конце капилляра.

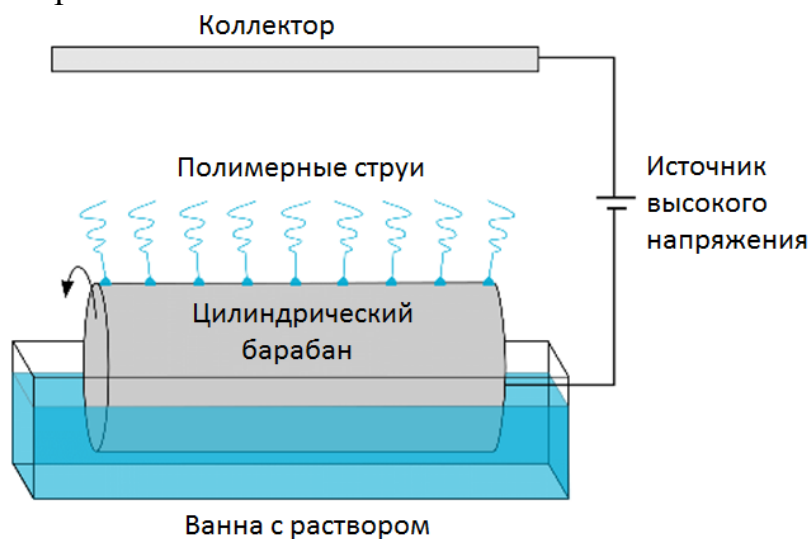


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема электроформовочной установки с ванночкой [23, с. 718]

Под действием электрического поля на конце иглы или на поверхности формирующего электрода образуются положительно заряженные струйки прядильного раствора, которые отталкиваются друг от друга, перемещаются, вибрируют, расщепляются и утоняются. В результате испарения растворителя струйки затвердевают, превращаясь в волокна диаметром от 60 до 200 нм, и под действием электростатических сил осаждаются на подложке (бумага, ткань, нетканый текстильный материал и т. д.).

Высокое электрическое напряжение от источника действует на раствор (расплав) полимера, который вытекает из емкости с заданным объемным расходом через капиллярное сопло. Напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые в результате кулоновского электростатического взаимодействия преодолевают поверхностное натяжение и приводят к вытягиванию раствора полимера в непрерывную утончающуюся струю. Ее ось совпадает с генеральным направлением электрического поля. Это первая стадия процесса, от ее стабильности будут зависеть желаемые свойства волокнистых материалов. В результате струя формируется в виде конуса, который в зарубежной литературе называют «конусом Тейлора» (рис. 1.4). Это первая, сравнительно легко регулируемая, стадия процесса электроформования волокон, от стабильности и результатов которой зависят все остальные его стадии и, в конечном счете, желаемые свойства волокнистой продукции.

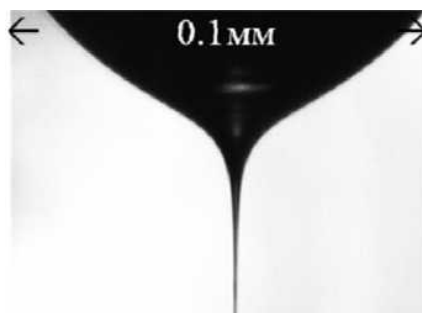


Рисунок 1.4 – Образование конуса Тейлора при формировании первичной струи

На второй стадии процесса электроформования наблюдаются два протекающих одновременно процесса: пространственно-временные флуктуации объёмной плотности электрических зарядов, которые вызывают колебания напряженности электрического поля, что приводит к отклонению зарядов от направления струи. При этом из-за значительной инерции струи возникает гидродинамический момент сил, действующих на струю со стороны вязкой газовой среды, увеличивая это отклонение. Это приводит к развороту струи поперек направления поля и торможению силы сопротивления среды. Под действием процессов формируется расталкиваемое одноименными электрическими зарядами облако в виде расширяющегося книзу конуса, заполненного извитой струей, фотография которой приведена на рисунке 1.5 а. В зарубежной литературе пространство, в котором происходит вторая стадия процесса, называется неустойчивой зоной извивания струй (whipping instability) [24, с. 2; 25, с. 4531].

Одновременно резко интенсифицируется начавшееся еще на первой стадии процесса испарение растворителя, струя отверждается и образовавшееся волокнистое облако дрейфует во внешнем электрическом поле на осадительный электрод. Полимерная струя делится на мелкие нити, так как поверхностное натяжение достигает предела [26, с. 147]. На этой стадии процесса возможны еще и последовательные расщепления струи на пары дочерних струй, каждая из которых может претерпеть еще последующие расщепления (рис. 1.5 б). Этот процесс зависит от баланса вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов в объеме струи [13, с. 17].

На третьей стадии осуществляется укладка волокон на осадительный электрод параллельно его плоскости.

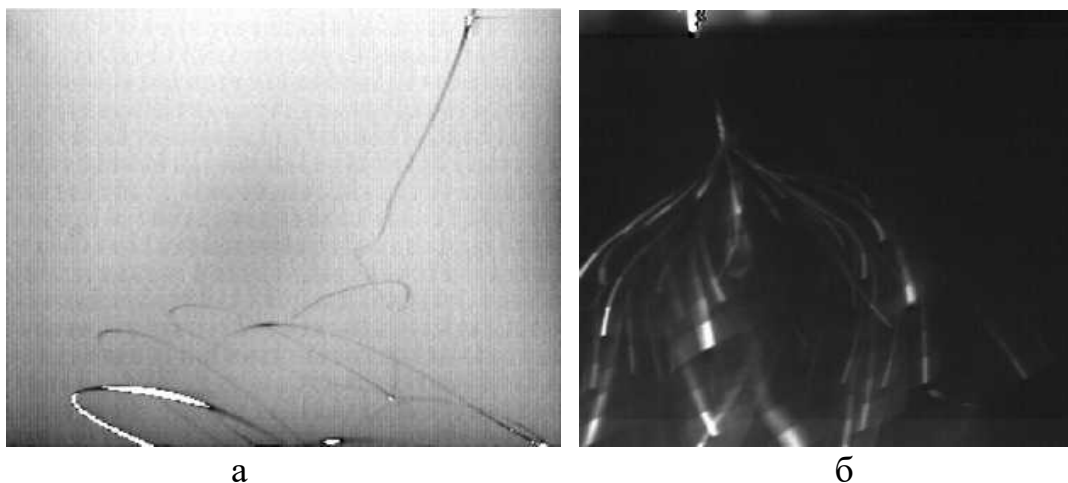


Рисунок 1.5 – Поведение струи на второй стадии процесса электроформования

Следует отметить, что взаимное расположение и форму основных узлов установки можно существенно варьировать. Например, можно вводить прядильный раствор под любым углом к горизонту и даже снизу вверх. Можно осаждать волокна на произвольно расположенные, имеющие заметную кривизну и движущиеся поверхности. Это не меняет сути рассмотренных выше стадий [1, с. 2229; 27, с. 927].

На протекание процесса электроформования, структуру и морфологию получаемых нановолокнистых нетканых материалов существенное влияние оказывают параметры прядильного раствора и процесса.

Выработать необходимые по качественным характеристикам нановолокна можно, управляя основными факторами электроформования, поскольку они непосредственно влияют на диаметр и морфологию получаемых волокон. Основными требованиями, предъявляемыми к производимому нановолокну, выступают следующие:

- а) однородность волокон по диаметру и возможность управления данным параметром;
- б) бездефектность поверхности волокна или наличие контролируемого дефекта;
- в) возможность сбора получаемых непрерывных одиночных нановолокон на коллекторе [22, с. 10].

1.4 Анализ влияния свойств прядильных растворов на протекание процесса электроформования

Характеристики электроформованных нановолокон определяются факторами, оказывающими влияние на протекание процесса электроформования, что доказано многочисленными исследованиями [22, с. 10;

27, с. 927; 28, с. 424]. Среди факторов, относящихся к используемым прядильным растворам, выделяют концентрацию, молекулярную массу волокнообразующего полимера, вязкость, поверхностное натяжение, проводимость и термодинамические свойства. Их влияние на протекание процесса электроформования, а также на структуру и морфологию получаемых нановолокон для различных полимеров является предметом изучения исследователей, занимающихся вопросами получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур.

Рассмотрим влияние указанных факторов на структуру получаемых нановолокнистых материалов.

1. Концентрация волокнообразующих полимеров

Для каждого полимера существует минимальная концентрация, которая требуется для образования волокон в процессе электроформования [28, с. 424; 29, с. 261]. При низких концентрациях полимера в структуре получаемых материалов присутствует значительное количество «бисера» – дефекта нановолокна, представляющего собой мелкодисперсные капли застывшего полимера. По мере увеличения концентрации полимера в растворе количество «бисера» снижается, а его форма изменяется от сферической к веретенообразной [16, с. 632; 30, с. 3488]. При достижении специфической критической концентрации полимера в растворе начинается образование однородных волокон [4]. С другой стороны, при очень высокой концентрации невозможно образование непрерывных волокон из-за того, что невозможно поддерживать формирование конуса Тейлора и вытягивание раствора [31, с. 5721].

Учеными из университета Коч (Турция) было установлено, что диаметр электроформованного нановолокна, получаемого из полиуретана, пропорционален концентрации полимера, возведенной в третью степень [32, с. 3303].

Исследователи из университета Рован (США) определяли влияние различных параметров электроформования на средний диаметр, однородность диаметра и качество волокна нановолокон поликапролактона. Установлено, что образование волокон иногда было затруднено из-за высокой вязкости раствора при очень большой концентрации полимера [33, с. 663].

2. Молекулярная масса волокнообразующего полимера

Молекулярная масса является еще одним важным параметром, который влияет на морфологию электроформованных нановолокон, поскольку он влияет на вязкость, поверхностное натяжение и проводимость. Сохранение концентрации постоянной с использованием полимера с низкой молекулярной массой приводит к образованию «бисера», а увеличение молекулярной массы способствует формированию гладких волокон [4, с. 325; 34, с. 493; 35, с. 16]. Примеры структуры нано-

волокон из полимеров с различными молекулярными массами представлены на рисунке 1.6.

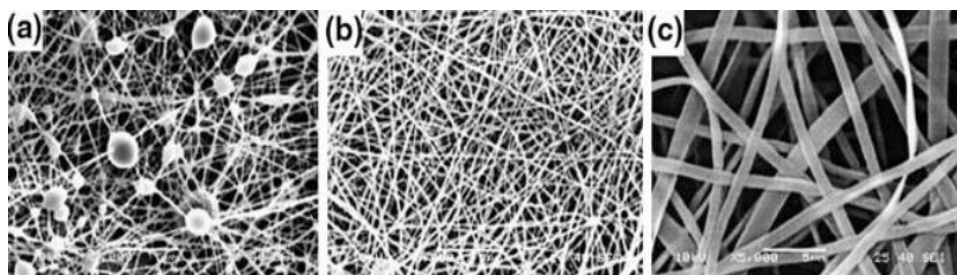


Рисунок 1.6 – Структуры электроформованных материалов из полимеров с различными значениями молекулярной массы: а – 9000 – 10999 г / моль; б – 13 000 – 23 000 г / моль; с – 31 000 – 50 000 г / моль [34, с. 495]

3. Вязкость раствора

Оптимальная вязкость раствора необходима для электроформования, так как очень низкая вязкость приводит к нарушению волокнообразования, а очень высокая вязкость – к затруднению выброса струй из раствора полимера. Кроме того, вязкость влияет на морфологию волокон.

С точки зрения энергетики процесса электроформования на первой его стадии повышенная вязкость может выступать нежелательным фактором, поскольку она увеличивает потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе. Однако при этом необходимо отметить, что большим значениям вязкости соответствует более высокая концентрация полимера, которая отражает производительность процесса электроформования. Также повышенная вязкость способна гасить капиллярные волны, которые разрушают жидкую струю, что повышает ее устойчивость, способность противостоять деформационным нагрузкам и кавитации. Для получения нановолокон методом электроформования обычно используются растворы полимеров с весовой концентрацией до 20 % и динамической вязкостью от 50 до 1000 мПа·с. Однако отмечается, что «для некоторых низкомолекулярных полимеров возможны более высокие весовые концентрации, а для высокомолекулярных – более низкие вязкости» [13, с. 21].

Вязкость, концентрация полимера и молекулярная масса полимера связаны между собой. Как правило, вязкость раствора можно регулировать путем изменения концентрации полимера в растворе. Различные значения данного показателя раствора приводят к возникновению разных структур полимера. Диапазон вязкости у разных полимеров при электроформовании различен. Увеличение вязкости у раствора или его концентрации приводит к электроформованию нановолокон с большим и более равномерным диаметром. В растворах полимеров низкой вязкости поверхностное натяжение является преобладающим фактором, в ре-

зультате чего при электроформовании могут возникать «бисер» и «забисеренные» волокна [4, с. 327; 35, с. 15; 36, с. 53; 37, с. 117].

4. Поверхностное натяжение

В литературе отмечается, что деформация раствора при проведении процесса электроформования приводит к росту его свободной поверхности. В связи с этим критически важно оценивать такое свойство прядильного раствора, как коэффициент поверхностного натяжения – он определяет полезные затраты электрической энергии при проведении процесса. Понижение коэффициента поверхностного натяжения прядильного раствора стабилизирует струю, в результате чего становится возможным уменьшение величины электрического напряжения на прядильной головке, определяющего величину электростатических сил в полимерной струе, и за счет этого позволяет снизить вероятность возникновения на прядильной игле газового разряда, подавляющего процесс [13, с. 21].

Крайне важно определить верхнюю и нижнюю границы напряжения в зоне электроформования при условии, что другие параметры являются постоянными. Группой китайских ученых было проведено исследование влияния поверхностного натяжения на морфологию электроформованного водорастворимого поливинилпирролидинового нановолокна с использованием этанола, диметилформамида и м-крезола в качестве растворителей. В результате исследований установлено, что растворы, полученные с использованием разных растворителей, могут иметь разное поверхностное натяжение, и получение более гладких нановолокон возможно за счет уменьшения поверхностного натяжения и сохранения постоянной концентрации полимера в прядильных растворах при условии приготовления их с использованием разных растворителей [38, с. 424].

Рекомендованное значение коэффициента поверхностного натяжения составляет менее 0,05 Н/м. При этом необходимо отметить, что данный коэффициент раствора полимера, как правило, близок к его значению у чистого растворителя, что может приводить к затруднению проведения процесса электроформования из некоторых полимерных растворов, растворителем при приготовлении которых является дистиллированная вода [13, с. 19]. Так, поверхностное натяжение дистиллированной воды составляет 0,073 Н/м, что почти в полтора раза выше указанного ограничения.

5. Проводимость / плотность поверхностного заряда

А. Т. Матвеев отмечает, что «принципиальное ограничение для удельной объемной электропроводности имеется только снизу и определяется временем релаксации в растворе свободных электрических зарядов под действием внешнего электрического поля» [13, с. 21]. При этом, чем быстрее требуется производить процесс отделения струи полимерного раствора от прядильной головки, тем выше должно быть

значение его удельной объемной электропроводности. Верхний предел данного показателя ограничен порогом возникновения газового разряда со струи, нарушающего ее устойчивость. Рекомендуемый диапазон электрической проводимости растворов составляет от 10^{-6} до 10^{-2} См/м. Электропроводность также оказывает существенное влияние на поведение электроформовочной струи: с увеличением данного показателя растет вероятность возникновения и число последовательных расщеплений дрейфующей жидкой струи, что положительно влияет на скорость волокнообразования и повышает производительность процесса [13, с. 21]. Чем быстрее или интенсивнее требуется проводить деформацию, тем выше должна быть электропроводность прядильного раствора. При увеличении электропроводности раствора уменьшается диаметр нановолокон.

В нормальных условиях у воды проводимость составляет $4,3 \cdot 10^{-4}$ См/м. Влиять на электропроводность раствора можно путем добавления ионогенных веществ [13, с. 22].

6. Термодинамические свойства

В отечественной литературе термодинамические свойства прядильного раствора выделяются в качестве дополнительной группы параметров прядильных растворов. К ним относят температуру кипения прядильного раствора и упругость насыщенного пара при нормальных условиях. Значения данных показателей практически не отличаются от таковых для используемых при приготовлении растворов растворителей и имеют корреляцию со скоростью их испарения и временем отверждения жидкой струи. Считается, что в нормальных условиях диапазон температур кипения для проведения стабильного процесса электроформования составляет от 50 до 120 °С, значения относительной упругости насыщенного пара от 0,02 до 0,2 атм. [13, с. 22].

Если значения вышеуказанных показателей находятся в рекомендованных диапазонах значений, отверждение жидкой полимерной струи начинается на расстоянии не менее 3 см от сопла (прядильной иглы) и заканчивается не более чем в 30 см. При больших значениях упругости насыщенного пара и меньшей температуре кипения отверждение струи начинается раньше, в результате чего она не успевает сформироваться, что приводит к невозможности образования нановолокон. В худших случаях возможно высыхание раствора на сопле (прядильной головке). В случае если значения упругости насыщенного пара слишком мало, а температура кипения прядильного раствора при нормальном давлении напротив велика, на поверхность осадительного электрода оседают невысохшие нановолокна, имеющие дефекты структуры. Для электроформования растворов полимеров, значения показателей которых не попадают в рекомендованный диапазон, может применяться обдув сопла парами растворителя [13, с. 22].

Проведенный анализ литературных источников позволил установить, что в связи с использованием воды в качестве растворителя водорастворимых полимеров для получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур методом электроформования, имеются специфические ограничения, описанные в главе 2, оказывающие влияние на протекание процесса электроформования. Для этого рекомендованные диапазоны основных факторов прядильных растворов, описанные выше, могут быть расширены, что является не только допустимым с точки зрения процесса, но и необходимым.

1.5 Влияние параметров процесса на протекание электроформования

Как отмечается в научной литературе, посвященной вопросам получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур методом электроформования, выделяют группу параметров процесса, оказывающих влияние на структуру и морфологию получаемых нановолокон, которая включает напряжение в межэлектродном пространстве, расход прядильного раствора или скорость волокнообразования, расстояние от эмиттера до коллектора и вид коллектора.

Проанализируем влияние каждого из параметров на характеристики получаемых материалов.

1. Напряжение в зоне электроформования

Подаваемое напряжение является решающим фактором в электроформовании, поскольку пороговое значение напряжения должно быть превышено для выброса заряженных струй из конуса Тейлора. После достижения порогового напряжения происходит образование волокон, что приводит к необходимым изменениям в растворе под действием электрического поля, и начинается процесс электроформования [4, с. 325; 35, с. 21].

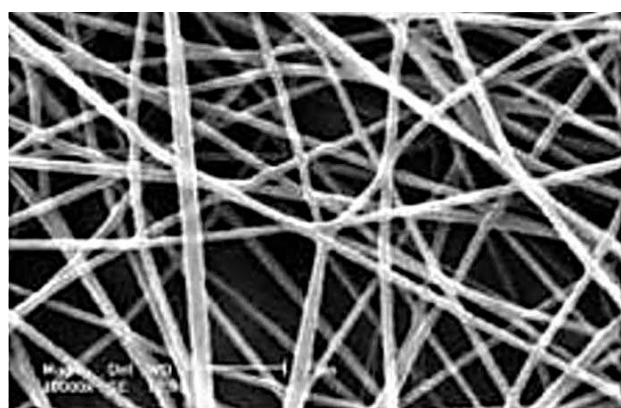
Известно, что «для любого не слишком большого объемного расхода прядильного раствора существует довольно узкий диапазон значений напряжения, в пределах которого формируемая на первой стадии процесса жидкая струя сохраняет свою стационарность» [13, с. 23]. При этом нижний уровень значений напряжения и диапазон его изменения зависят от ряда факторов, таких, как электропроводность, коэффициент поверхностного натяжения, расход раствора, расстояния между формирующими электродами и их конфигурации.

Группой ученых Китая при исследовании влияния напряжения на морфологию волокон ПВС в водном растворе и распределение их диаметров было установлено, что при более высоких значениях напряжения увеличивается расход полимерного раствора, что способствует об-

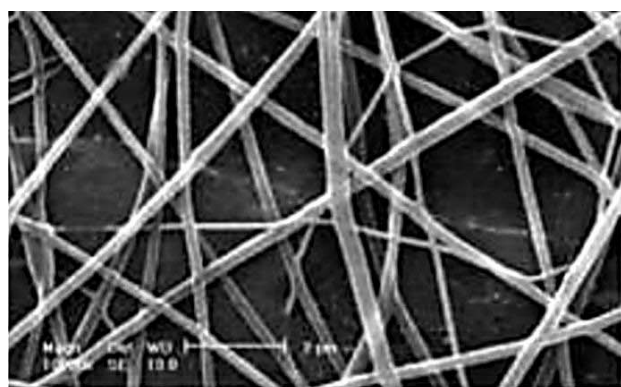
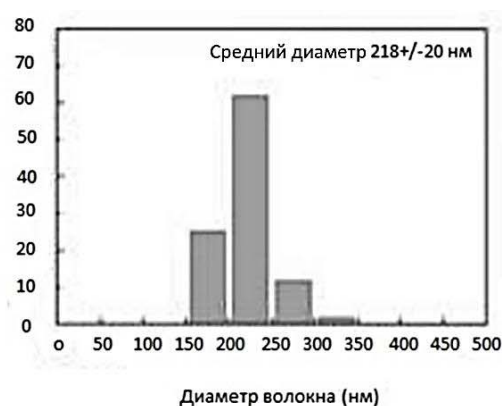
разованию волокна большего диаметра [39, с. 423]. Некоторые результаты их исследований представлены на рисунке 1.7.

С другой стороны, ряд исследователей отмечает, что увеличение подаваемого напряжения способствовало сужению диаметра волокна, а также диаметр волокна уменьшается с увеличением напряжения из-за увеличения электростатической силы отталкивания на заряженной струе. При более высоком напряжении также наблюдалось образование «бисера» [32, с. 3303; 33, с. 663].

Учеными из университета Сабанджи (Турция) было установлено, что подаваемое напряжение влияет на диаметр волокна и что уровень значимости данного фактора зависит от концентрации раствора полимера и расстояния от прядильной головки до коллектора [40, с. 34].



а



б

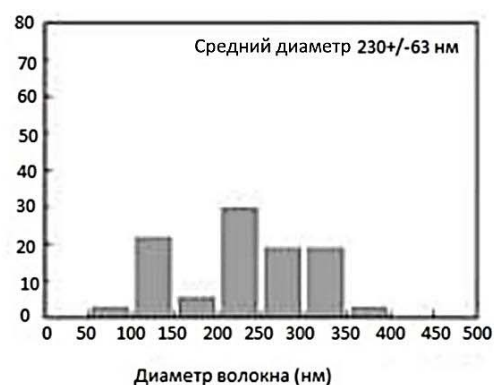


Рисунок 1.7 – Морфология и распределение диаметра волокна с 7,4 мас. % ПВС в водном растворе при различном напряжении: а – 5 кВ; б – 10 кВ [39]

2. Расход прядильного раствора или скорость волокнообразования

Для описания количества получаемых электроформованием нановолокон, материалов, покрытий и структур в литературе используется скорость волокнообразования или, если оценить ее невозможно, расход прядильного раствора [13, с. 24].

Объемный расход раствора, определяющий производительность процесса электроформования, можно менять в значительных пределах. Нижний предел ограничен, главным образом, требованием стабильности дозирования через прядильную головку, а верхний – временем отверждения волокон, то есть скоростью испарения растворителя и расстоянием между электродами [13, с. 23]. Рекомендуется медленная подача полимера для того, чтобы обеспечить достаточное время для испарения растворителя, в то время как высокий расход приводит к появлению «бисера» [4, с. 330].

Также для описания количества получаемых электроформованием нановолокон может использоваться показатель плотности нанесения материала или покрытия, применяемый в тех случаях, когда невозможно достоверно оценить расход волокнообразующего полимера в ходе проведения процесса электроформования. Подобное характерно для электроформовочных установок, процесс создания нановолокон в которых происходит с применением ванны с прядильным раствором вместо прядильной головки (эмиттера) [36].

3. Расстояние от эмиттера до коллектора

Расстояние между концом иглы прядильной головки и коллектором входит в число параметров, влияющих на процесс электроформования, хотя зависимость морфологии волокон от него не так существенна по сравнению с другими параметрами процесса [4, с. 336]. Оптимальное расстояние должно быть выбрано для того, чтобы обеспечить испарение растворителя из раствора полимера.

Геометрия межэлектродного пространства определяется конструкцией установки и должна обеспечивать безопасный и устойчивый технологический процесс на всех рассмотренных в разделе 1.3 стадиях процесса электроформования, для чего требуется, чтобы расстояние между формирующими электродами включало размеры зон двух первых стадий. Также необходимо чтобы расстояние до ограничивающих установку стенок было достаточным большим во избежание осаждения на них волокон и предотвращения электрического пробоя [13, с. 39]. Обычно расстояние между электродами варьируют от 10 до 50 см, а стенки электрически изолируют.

1.6 Анализ задач, решаемых при изучении процесса электроформования

В литературе отмечается, что нанотехнологии характеризуются высокой динамичностью развития и растущим многообразием практических приложений. При разработке подходов к разработке классификаций и определений «нельзя не учитывать также мультидисциплинар-

ный характер этой сферы и ее адаптивность как к новым научно-технологическим достижениям, так и к потребностям экономики и общества» [41, с. 3].

С учетом междисциплинарности исследований диссертационные работы, которые защищены в Российской Федерации, относятся к разнообразным научным специальностям. Работы, посвященные электроформованным нановолокнам, защищены по различным специальностям таких отраслей науки, как технические, химические, физико-математические, биологические, медицинские и фармацевтические.

Диссертационные работы по физико-математическим, химическим и техническим наукам включают в себя исследования, направленные на изучение свойств прядильных растворов, их влияния на структуру получаемых нано- и микроволокнистых нетканых материалов, а также разработку материалов конкретного назначения. Несмотря на существенные различия в областях исследований указанных специальностей, можно отметить схожесть постановки задач, решаемых в диссертационных работах, посвященных исследованию процесса электроформования и/или получаемых материалов. При этом среди выполненных диссертационных исследований выделяются работы, которые посвящены изучению в большей степени фундаментальных вопросов, и работы, направленные на решение прикладных задач.

Так, например, к специальности 02.00.04 «Физическая химия» относится диссертационное исследование Ю. Н. Филатова, одного из родоначальников российской школы электроформования, целью которого было «развитие теоретической базы процесса электроформования, как фундамента для совершенствования промышленной технологии получения волокнистых материалов, а также для систематизация накопленного в этой области научного и инженерного задела» [42], также диссертации [43, 44]. Особенностью данных работ является их сфокусированность на теоретических основах процесса, методологических проблемах исследования механизма электроформования волокнистых материалов, изучении физико-химических свойств полимеров и их растворителей и их взаимодействие.

Работа [45], выполненная по специальности 01.04.17 «Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва», рассматривает общие вопросы параметров и закономерностей процессов электроформования и электрораспыления, изучает применяемые при этом виды полимеров и растворителей. Основной фокус исследований направлен на анализ полученных материалов, влияния примесей на специфические свойства, такие как электропроводность, скорость растворения, скорость биodeградации, гистологические свойства.

Диссертационное исследование [46] посвящено созданию материалов на основе наночастиц и нановолокон для практического применения. Большое внимание уделяется синтезу полимеров в различных фор-

мах с включениями и без них, получению и характеристике тест-систем на основе нановолокон, полученных методом электроформования, оптимизации разработанных систем.

По специальности 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)» также имеется исследование [47], посвященное вопросам электроформования. Оно сфокусировано на разработке способов получения наноструктурных композитных керамик нового поколения с улучшенными трибологическими и механическими свойствами, изучению их морфологии и используемой полимерной композиции, а также их влияния на основные свойства.

В диссертационных работах [48, 49, 50] по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» наиболее широко описываются и исследуются физико-химические свойства растворов полимеров, на основе чего предлагается получение нановолокнистых материалов со специфическими свойствами, проводится анализ этих свойств на основе изучения структуры, морфологии и геометрии материалов, их физико-механических и других свойств. Вопросы установления влияния основных параметров процесса электроформования на структуру и свойства получаемых нановолокнистых материалов хотя и встречаются, однако описываются более кратко и носят прикладной характер, выступая в качестве одного из инструментов для получения требуемого специфического эффекта.

В работе [51] по специальности 03.01.06 «Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)» широко исследовалось влияние химического состава растворов для проведения процесса электроформования на свойства получаемых нетканых материалов.

Для работ [52, 53, 54] по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» также характерно исследование физико-химических свойств полимеров, растворителей и получаемых растворов на свойства получаемого нановолокнистого материала, покрытия или структуры. Однако в работах по данной специальности в большей степени, чем в описанных ранее, изучается влияние параметров процесса электроформования на структуру, морфологию и геометрию, физико-механические и другие свойства материалов. Аналогичные вопросы рассматривались в работе [55], выполненной по специальности 05.19.02 «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья».

По специальности 03.01.02 «Биофизика» выполнены работы [56, 57, 58]. В данных работах непосредственно процесс электроформования описан кратко и служит методом получения нановолокнистого материала, покрытия или структуры, которые непосредственно являются объектами исследований и предназначены для решения специфических задач.

В диссертационных работах [59, 60, 61] по специальности 05.11.17 «Приборы, системы и изделия медицинского назначения», метод элек-

троформования применяется для получения нановолокнистых покрытий, материалов или структур для дальнейшего использования в медицине. Широко описываются особенности разработки с точки зрения конечного применения получаемого электроформованного продукта, при этом сам метод выступает лишь в качестве способа производства, без углубления в происходящие при этом физико-химические процессы.

Значительное количество работ, посвященных возможным способам применения нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования, выполнено по медицинским специальностям [62 – 66]. Эти работы отличаются тем, что метод электроформования используется непосредственно для получения специфического лекарственного средства, после чего оно исследуется и описывается с точки зрения конечного применения. Подробно особенности процессов, происходящих при электроформовании, не описываются, однако встречается анализ используемых полимеров и растворителей с точки зрения медицины, описание структуры, морфологии и геометрии, физико-механических и других свойств получаемого электроформованного материала, покрытия или структуры.

Таким образом, можно заключить, что исследования, посвященные разработке и использованию различных нановолокнистых материалов, покрытий и структур могут относиться к разным сферам знания. Чаще всего они проводятся на стыке наук и характеризуются большой вариативностью областей знания, к которым принадлежат в зависимости от конечного назначения получаемого материала, покрытия или структуры, технологии производства и других свойств, определяемых спецификой используемого полимера и особенностями морфологии и структуры вырабатываемых из него нановолокон. В проанализированных работах выявлено значительное количество близких задач, для решения которых использовались одинаковые или схожие подходы.

Как указывалось в разделе 1.2, материалы, полученные методом электроформования, являются разновидностью нетканых текстильных материалов. Следовательно, с учетом выполнения данной работы по специальности 05.19.02 решаемые в ней задачи должны соответствовать п. 2 области исследований «Технологические процессы (в том числе, с использованием нанотехнологий) производства волокон, нитей, тканей, трикотажа, нетканых текстильных материалов и композиционных материалов на их основе».

1.7 Анализ ассортимента электроформованных нановолокнистых материалов для медицины и косметологии

В настоящее время интерес к производству электроформованных нетканых нановолокнистых материалов, покрытий и структур всё больше растет, что связано с их уникальными свойствами и характеристиками. Ряд необходимых характеристик, таких как высокое отношение площади поверхности к объему, гибкость в функциональных возможностях поверхности и превосходные механические свойства, может быть достигнут лишь тогда, когда диаметр полимерного волокна снижен до нанодиапазона.

Известно, что нановолокнистые материалы имеют большую значимость для разнообразных видов применения, включая биотехнологию, доставку лекарств, заживление ран, тканевую инженерию, микроэлектронику, защиту окружающей среды, сбор и хранение энергии из-за их очень большого отношения площади поверхности к объему, гибкости в назначениях поверхности и превосходных механических характеристиках [67, с. 21].

Также весьма примечательны свойства нетканого материала, обеспечивающие медленное и постепенное выделение добавленного в полимер активного вещества (таргет-компонента), что обуславливает его хорошую впитываемость и позволяет точно рассчитать дозировку.

Данная работа посвящена созданию водорастворимых нановолокнистых материалов для нужд медицины и косметологии, в связи с чем рассмотрим подробнее некоторые примеры нетканых нановолокнистых материалов, покрытий и структур, производимых для данных видов применения.

Широкий спектр биodeградирующих и биорастворимых полимеров может быть электроформован в материалы, покрытия, сетки и другие нановолоконные структуры с определенным расположением волокон и структурной целостностью. Поверхность нановолокна может быть спроектирована таким образом, чтобы отвечать конкретным биохимическим характеристикам. Метод электроформования очень удобен для производства нетканых материалов, покрытий и структур из натуральных полимеров и синтетических биосовместимых или биоабсорбируемых полимеров для медицинских нужд [2, с. 147; 68; 69; 70].

Тканевая инженерия является одной из наиболее многообещающих и активно изучаемых областей применения нановолокон. Целью тканевой инженерии является восстановление, замена, поддержание или усиление функции конкретной ткани или органа при помощи основного принципа, показанного на рисунке 1.8. Исследователями было предложено использовать электроформованные нановолокна в протезировании мягких тканей, таких как кровеносные сосуды, васкулярные сосуды,

грудные железы, а также для нанесения на твердые тканевые протезы в виде пористой пленки.

Проектирование конструкций, имитирующих структуру и биологические функции естественного внеклеточного матрикса, является важной задачей в тканевой инженерии [1, с. 2223; 71; 72].

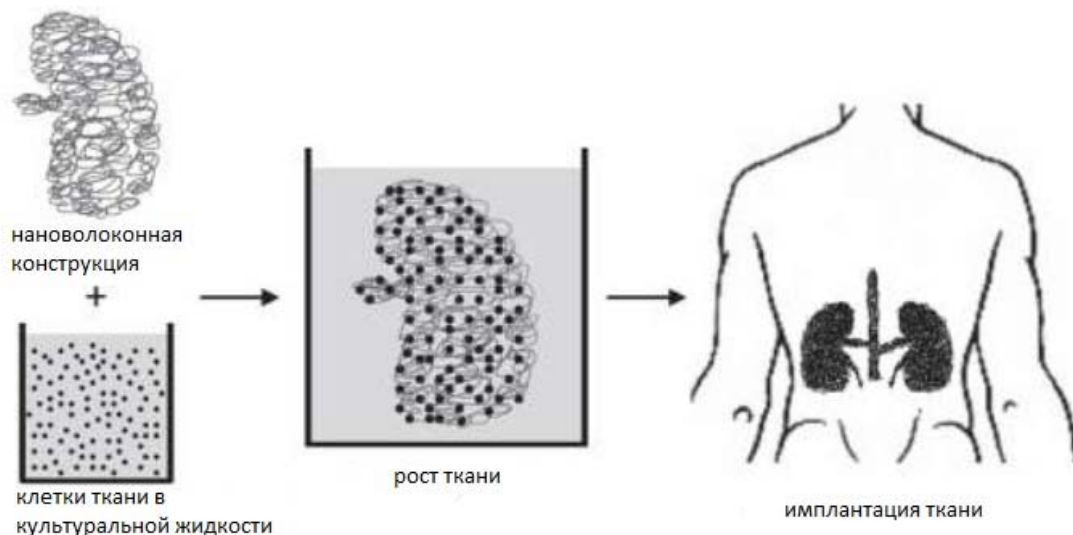


Рисунок 1.8 – Иллюстрация тканевой инженерии [73, с. 291]

Электроформованные структуры прекрасно продемонстрировали себя при прикреплении, пролиферации и приживлении клеток при проведении испытаний как вне, так и внутри организма. Существует широкий спектр материалов для изготовления электроформованных нановолоконных конструкций для применения в тканевой инженерии, они могут быть выработаны как из природных, так и из синтетических полимеров. В основном предпочтительны электроформованные волокнистые каркасы, изготовленные из натуральных полимеров, например из коллагена, альгината, белка шелка, гиалуроновой кислоты, фибриногена, хитозана, крахмала [74, с. 6087; 75; 76]. Среди синтетических полимеров наиболее широко используются поликапролактон, полилактид, полигликолевая кислота и их сополимеры, что объясняется их биосовместимостью и биоразлагаемостью [3, с. 1259]. Биodeградирующие структуры используются в качестве временных тканевых протезов для посева, инвазии, пролиферации и дифференцировки клеток до регенерации биологически функциональной ткани или естественного внеклеточного матрикса [4, с. 325].

Электроформованные нановолокна также эффективны в качестве опорных подложек для восстановления нервной ткани. Были проведены исследования влияния диаметра волокна на культивирование клеток.

Учеными Техасского университета в Остине проведено исследование, посвященное культивации полипиролола на случайных и выровненных полилактогликолевоокисидных нановолокнах, применяя

электрическую стимуляцию во время роста клеток. Получены проводящие нановолоконные конструкции. Подвергнутые воздействию электричества нановолокна обеспечивают лучшее образование аксонов нервной ткани, чем без электрического воздействия [77, с. 4325]. Нановолокна из поликапролактона были широко изучены для использования в целях инжиниринга костной ткани [78, с. 2077].

Кроме того, электроформованные полимерные нановолокна производятся для использования в качестве косметических масок для ухода за кожей, для лечения, очищения кожи и других терапевтических нужд [1, с. 2223].

Исследователями Израильской академии наук описано формирование нановолокон с конструкцией «ядро-оболочка», вырабатываемых путем коаксиального электроформования. Этот метод доказал свою универсальность для инкапсуляции биорелевантных молекул и нанокompозитов [79, с. 1929]. Китайскими учеными инкапсулирован белок в нановолокно поликапролактона путем электроформования с использованием коаксиальной прядильной головки [80, с. 1049]. На рисунке 1.9 а показана схематическая иллюстрация коаксиальной прядильной головки, используемой для получения нановолокон вида «ядро – оболочка» из поликапролактона в качестве оболочки и белка внутри. На рисунке 1.9 б представлено изображение электроформованного коаксиального нановолокна поликапролактона с сердечником из белка, полученное с помощью трансмиссионного электронного микроскопа [80, с. 1050].

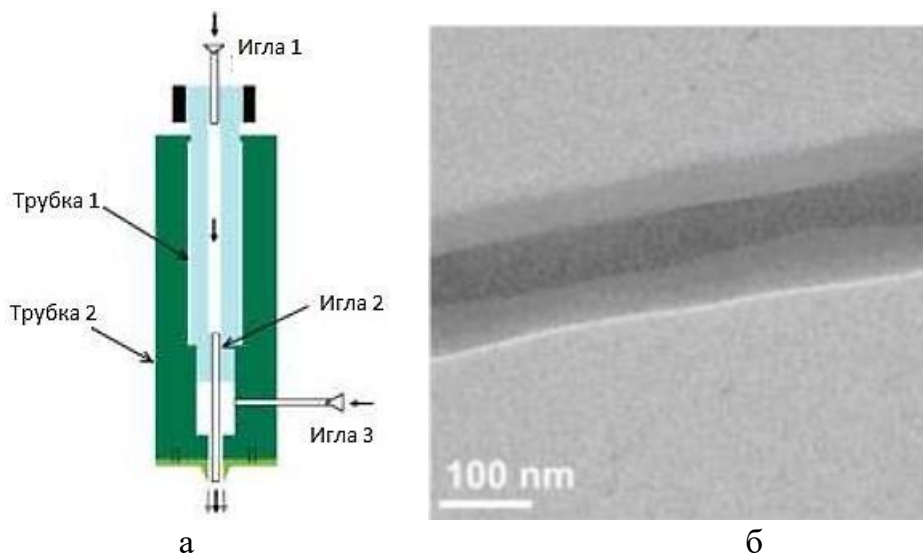


Рисунок 1.9 – Получение нановолокон с использованием коаксиальной прядильной головки

Полипропиленовая нановолоконная сетка также весьма эффективна для использования в качестве перевязочного нетканого материала благодаря высокопористой структуре и хорошей взаимосвязи пор (в ре-

зультате чего обеспечивается выделение жидкости из пор), высокой удельной площади поверхности для предотвращения проникновения экзогенных микроорганизмов. Проверка электроформованного коллагенового нановолокна для лечения открытой раны показала, что заживление на ранней стадии было быстрее, чем при использовании обычной хлопковой марли. Нановолокна биodeградирующего полимера могут быть непосредственно распылены на поврежденный участок кожи (рис. 1.10) [73, с. 287].

Нановолокна также обладают многими преимуществами при использовании в медицине в качестве потенциального носителя для доставки лекарств, поскольку включение лекарственного средства в нановолокно может быть осуществлено посредством электроформования [73, с. 287].



Рисунок 1.10 – Нановолокна, используемые в качестве перевязочного материала

Абсолютное большинство публикаций, касающихся исследований в области электроформования, посвящено созданию и изучению структуры и свойств однокомпонентных или многокомпонентных однослойных нетканых материалов. Такие материалы могут быть получены на установках самых разных конструкций, что в значительной степени определяет интерес исследователей к работам в данном направлении. Однако создание многослойных нановолокнистых материалов открывает ряд возможностей, существенно расширяя ассортимент продукции.

Например, интерес представляют исследования, проведенные учеными Федерального университета Сан-Карлоса [81], где описана разработка двухслойной асимметричной мембраны для заживления ран, состоящая из двух слоев электроформованных нановолокон с инкапсуляцией куркумина, поскольку данный элемент не только обладает фармакологическими и антибактериальными свойствами, но и подвержен фотодеградации. Нижний слой данного электроформованного материала состоит из биоразлагаемой смеси микроволокон полимолочной кислоты и натурального каучука, содержащего куркумин. Верхний слой

получен исключительно из нановолокон полимолочной кислоты, чтобы одновременно защитить куркумин от фотодегградации и избежать проникновения бактерий.

Получение инновационных неоднородных материалов на основе смеси поли ϵ -капролактона и полиэтиленоксида с инкапсулированной гиалуроновой кислотой и кератином методом коаксиального электроформования описано учеными Турции [82]. Данный материал не обладает цитотоксическим действием, а гиалуроновая кислота и кератин, включенные в структуру волокна, синергетически повышают жизнеспособность клеток и их пролиферацию, что делает данный материал эффективным для заживления ран.

Интерес представляют исследования, проведенные испанскими исследователями по получению электроформованных мембран с активным ответом [83]. Ими были разработаны мембраны, состоящие из нановолокон поливинилиденфторида, покрытых полианилином и полипирролом, и имитирующие клеточное микроокружение во время культивирования клеток для регенерации тканей.

Биоактивный каркас из электроформованного фиброина шелка и поли ϵ -капролактона, в котором в качестве таргет-компонента были заключены небольшие внеклеточные везикулы, полученные из мезенхимальных стволовых клеток, был разработан группой ученых Китая [84]. Эта модификация наделила инновационный каркас высокой эффективностью взаимодействия таргет-компонента и профилем его замедленного высвобождения. Кроме того, изготовленный композитный каркас демонстрирует хорошие физико-химические, механические и биосовместимые свойства.

В Белорусском государственном технологическом университете проводились исследования по разработке электроформованных нановолоконных покрытий на основе хитозана. Получен материал медицинского назначения «Покрытие раневое с нановолокнами хитозана», разработанный на подложке из нетканого материала Спанлейс, в качестве волокнообразующего полимера использовался грибной и животный хитозан. Раневые покрытия показали эффективность при использовании для лечения кожных дефектов различного генеза (ожоги, трофические язвы, травматические раны) [36; 37, с. 115].

Анализ литературы позволил выделить целый блок исследований, посвященных созданию нановолокнистых материалов, покрытий и структур из водорастворимых полимеров. Интерес к их использованию связан с повышенными требованиями к безопасности, предъявляемыми медициной к используемым средствам, среди которых можно выделить следующие: биосовместимость, нетоксичность, водорастворимость, химическая стабильность и др. Использование водорастворимых полимеров позволяет создавать материалы с различным профилем растворения, что позволяет управлять его биодегградацией или скоростью раство-

ния, обеспечить последовательное выделение веществ в соответствии с принципом таргетной доставки. Необходимо отметить, что использование водорастворимых полимеров накладывает определенные ограничения, описанные в главе 2, на процесс электроформования нановолокон из них, поскольку растворителем в таком случае выступает дистиллированная вода, обладающая крайне низкой электрической проводимостью и затрудняющая процесс волокнообразования. Однако, несмотря на столь существенные сложности, создание водорастворимых нановолокнистых материалов, покрытий и структур имеет свои несомненные преимущества, широко описанные в литературе.

Так, группой китайских ученых был разработан новый нетканый ранозаживляющий перевязочный материал с благоприятными механическими свойствами, гемостазом, антибактериальной функцией и биосовместимостью для облегчения заживления кожных ран. Он представлял собой частично водорастворимую двухслойную нановолокнистую мембрану, изготовленную путем электроформования поли-ε-капролактона с добавлением кватернизованного силикона в качестве внешнего слоя и смеси водорастворимого ПВС, коллагена и кватернизованного хитозана в качестве внутреннего слоя [85].

Получение неоднородного электроформованного нановолокнистого материала было описано индийскими учеными [86]. Ими разработан многофункциональный двухслойный пластырь с антибактериальными, антиоксидантными и противовоспалительными свойствами. Верхний слой состоял из смеси поликапролактона и хитозана, а нижний слой – из водорастворимого ПВС с наночастицами куркумина и растворимым мембранным белком яичной скорлупы в качестве средств для заживления ран.

Инновационные неоднородные материалы широко применяются для регенерации костной ткани. Китайскими учеными было описано получение каркасов для костной инженерии с использованием стабилизированных цитратом наночастиц золота, инкапсулированных в водорастворимые каркасы из смеси поливинилпирролидона и этилцеллюлозы, изготовленных методом коаксиального электроформования [87]. Исследования *in vitro* показали, что данные каркасы демонстрируют превосходную биосовместимость и остеогенную биоактивность. Также в Китае велись исследования по производству коаксиального электроформованного каркаса с таргет-компонентом байкалином, регулирующим воспаление и дифференциацию остеокластов для регенерации васкуляризированной кости [88, с. 559].

Коаксиальное электроформование широко используется для получения нановолокнистых нетканых материалов с инкапсулированным таргет-компонентом. В Иране исследователи создали частично водорастворимые комплексные нановолокна из смеси поливинилпирролидона, полимолочной кислоты и оксида полиэтилена с инкапсулированными

коллагеном и цефазолином [89, с. 143]. Полученные материалы отличались отличными механическими свойствами, адгезионной прочностью и антимикробной активностью.

Также в Китае были проведены исследования, посвященные получению инновационных каналов с биомиметическими структурами для восстановления периферических нервов [90]. Водорастворимая имитация сложной структуры периферической нервной системы для применений в регенеративной медицине с участием седалищного нерва была изготовлена при применении метода электроформования из перфузируемой желатином полимолочно-гликолевой кислоты и биомиметического канала на основе коллагена.

Бехбуд и др. создали водорастворимую мукоадгезивную систему пероральной таргет-доставки, состоящую из смешанных волокна хитозана и желатина, содержащих ванкомицин и гликопептидный антибиотик [91, с. 150]. Она обладала тремя основными преимуществами, такими как улучшенное всасывание и биодоступность, предсказуемый характер высвобождения таргет-компонентов и предотвращение метаболизма первого прохождения через печень. Поскольку ванкомицин плохо всасывается в желудочно-кишечном тракте и имеет серьезные побочные эффекты, его контролируемое высвобождение является инновационным подходом к максимизации дозировки и положительного воздействия препарата. Волокна, созданные путем смешанного электроформования, были соединены глутаральдегидом для улучшения водостойкости и механических свойств нановолоконного материала.

В Московском государственном университете дизайна и технологий проводилась разработка материалов на основе комплексообразующих водорастворимых полимеров методом электроформования. В рамках исследования разработана технология получения изделий санитарно-гигиенического, косметологического и лечебного назначения, а именно нетканых материалов для производства распределительных слоев средств детской гигиены. Исследования проводились на электроформовочной установке, работающей по технологии Nanospider, и в качестве полимеров для получения нановолокон использовали полиакриловую кислоту, а в качестве водорастворимых полимеров ПВС и полиэтиленоксид. Диаметр нановолокон в бездефектных образцах составил 300 – 400 нм, при этом все образцы полученных материалов с различным составом были растворимы, и получаемые из них электроформованные материалы обладали высокой гигроскопичностью [92].

Таким образом, можно заключить, что в настоящее время рядом исследовательских центров активно ведутся разработки водорастворимых нетканых нановолокнистых материалов, покрытий и структур для различных нужд медицины, поскольку это позволяет решить ряд специфических задач, что невозможно без применения нановолокон. Исследования проводятся с использованием микро- и нановолокон и ча-

стиц, и их результатом становятся разнообразные нетканые материалы и вещества для медицинских целей, таких как лечение раковых опухолей, воспалений кишечника, опухолей головного мозга, защиты раневых поверхностей от экзогенных организмов, доставки специфических лекарственных средств к пораженным внутренним органам и системам организма.

Белорусскими учеными до настоящего времени не велось исследований по производству водорастворимых материалов различной структуры для нужд медицины и косметологии, не отработаны технологии их производства, а также не исследованы зависимости основных факторов процесса электроформования, влияющих на структуру получаемого материала.

Таким образом, в процессе анализа литературных источников определены следующие задачи исследования:

- произвести выбор волокнообразующих полимеров и таргет-компонентов для получения прядильных растворов для электроформования водорастворимых неоднородных нановолокнистых материалов;
- разработать рецептуры приготовления прядильных растворов для обеспечения стабильного процесса электроформования нановолокнистых материалов;
- установить математические зависимости и закономерности, описывающие влияние составов прядильных растворов и режимов электроформования на структуру и свойства электроформованных материалов;
- разработать технологические рекомендации по производству неоднородных водорастворимых нановолокнистых материалов медицинского и косметологического назначения.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

2.1 Выбор состава прядильных растворов, обеспечивающих стабильное электроформование неоднородного нановолокнистого материала

Как отмечалось в разделе 1.4, свойства полимерного раствора играют существенную роль в процессе волокнообразования. Состав раствора необходимо оптимизировать для каждого конкретного вида применяемого полимера. Одним из важнейших критериев рациональности применяемого раствора является достижение растворения полимера в течение определенного времени без установления слишком жестких требований к процессу подготовки растворов (температура и давление).

С учетом особенностей процесса электроформования для получения качественного нановолокнистого материала к используемым растворам полимеров, а также непосредственно к растворителям предъявляется ряд специфических требований.

Температура кипения растворителя должна находиться в диапазоне от 80 до 200 °С. Давление паров жидкости при нормальном давлении повышается с увеличением температуры кипения. Давление насыщенных паров растворителя – 0,35 – 10 кПа при температуре 20 °С. Растворители с более низким давлением паров не рекомендуется использовать в связи с тем, что их медленное испарение может способствовать образованию дефектов в нановолокнистом слое. С другой стороны, повышенная летучесть растворителя не обеспечит формирование волокон с поверхности жидкости [13, с. 22]. Давление насыщенных паров воды при температуре 20 °С составляет 2,3388 кПа, что входит в диапазон рекомендуемых значений для проведения процесса электроформования.

Из литературных данных известно, что основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение растворов, значения которых, согласно теоретическим предпосылкам, должны находиться в определенных интервалах. Также при разработке состава растворов необходимо стремиться к максимальной стабильности их свойств в течение длительного времени для обеспечения постоянства характеристик нановолокнистых материалов. В течение времени вязкость раствора может меняться, а также может происходить структурирование полимерных цепочек, деградация полимера или разделение фаз.

В медицине и косметологии применяется огромное количество полимеров различного назначения. Создание концентрированных растворов полимеров с лекарственными веществами различной природы приводит к получению эффективных лечебных средств для внутреннего

и наружного применения. При этом в ряде случаев физиологическая активность полимеров проявляется в активизации процессов всасывания и проникновения лекарственных средств через слизистые оболочки, кожу и др. [93]. Однако ко всем ним предъявляется ряд специфических требований, обусловленных медицинской направленностью данных полимеров. Так, основными требованиями, предъявляемыми к нановолокнистым полимерным материалам, покрытиям и структурам, можно назвать следующие:

- биосовместимость;
- отсутствие токсической нагрузки на организм пациента и иммунного ответа;
- специфический характер и скорость растворения;
- способность выведения из организма пациента и ненакопление в тканях и органах;
- отсутствие или сведение к минимуму побочных эффектов.

Всё это накладывает ограничения на использование полимеров при производстве медицинских материалов, так как соблюдение всех данных требований является обязательным, и ни одним из них нельзя пренебречь. В некоторых случаях, если электроформованный материал или покрытие предполагает использование на коже пациента, а не внутри (при производстве перевязочных средств, ожоговой терапии, терапии диабетических ран и др.), требования к токсичности применяемого полимера могут быть снижены. Однако не только особенности полимера влияют на возможность применения его для нужд медицины. Нередко желаемый с точки зрения медицины полимер не может быть использован для получения электроформованных материалов, так как разрушается в процессе воздействия электрическим током или меняет свои свойства, или для приготовления прядильного раствора требует смешения с растворителем, не отвечающим всем требованиям безопасности.

В рамках исследования был составлен перечень наиболее востребованных медициной полимеров, отвечающих всем предъявляемым требованиям со стороны безопасности использования, применяемых при их растворении растворителей и времени растворения вырабатываемых нановолокон (табл. 2.1).

Таким образом, очевидно, что одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для получения материалов медицинского назначения методом электроформования, является ПВС, что обусловлено его относительно низкой стоимостью и уникальными свойствами [94, с. 136].

Благодаря нетоксичности ПВС может применяться в медицине в качестве клеев, пластырей, стерильных салфеток, хирургических нитей, фармацевтических препаратов, для изготовления плазмозаменяющих растворов [95]. Поэтому в данной работе в качестве волокнообразующе-

го полимера при проведении исследований было принято решение использовать именно ПВС.

Таблица 2.1 – Полимеры, применяемые в электроформовании для получения изделий медицинского назначения

Полимер	Растворитель	Время растворения	Источник
1	2	3	4
Поливиниловый спирт	Вода	Практически мгновенно	[87; 96; 97; 98, с. 730]
Коллаген I типа	Гексафтор-2-пропанол	14–70 дней	[85; 89, с. 143; 99, с. 119; 100, с. 195; 101, с. 601]
Декстран	Метилсульфид, формамид, этиленгликоль, глицерин	3 дня	[102, с. 7436]
Желатин	Ледяная уксусная кислота в чистом виде или в смеси с трифторэтанолом, диметил сульфоксидом, этиленгликолем, формамидом.	35 дней	[91, с. 150; 103, с. 4856; 104, с. 256]
Шелковый фиброин	Хлорид кальция с метанолом	17–30 дней	[84; 105, с. 1987; 106, с. 379; 107, с. 528]
Крахмал	Горячая вода, хлороформ (до 60 градусов)	21 день	[108, с. 983; 109, с. 465]
Альгинат морских водорослей	Спирты и кетоны	18 дней	[110, с. 1; 111, с. 5983]
Хитозан	Закисленная вода с метанолом. Органические кислоты (уксусная, лимонная, щавелевая, янтарная)	Больше 30 дней	[36; 85; 86; 112, с. 5983]
Полигликолевая кислота	Метанол, гексафтор-2-пропанол, хлороформ, спирты, эфиры, кетоны	От нескольких недель до 5 лет	[113, с. 876; 114, с. 386]
Полилактидная кислота			[77, с. 4325; 115, с. 804; 116, с. 1195]
Поликапролактон	Метанол, гексафтор-2-пропанол, хлороформ, спирты, эфиры, кетоны	От 42 недель	[79, с. 1929; 84; 117; 118, с. 440]
Полипропилен	Дихлорметан + Раствор метанола с водой	От 12 недель	[119, с. 1999]
Поливинилпирролидон	Вода, спирты, большинство органических растворителей	Практически мгновенно	[87; 89, с. 143; 120, с. 428]

Продолжение таблицы 2.1.

1	2	3	4
Полигидроксibuтират	Уксусная кислота, хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, анилин	От 10 дней	[121, с. 494; 122, с. 793; 123, с. 101]
Полигидроксиалканоат	Диметил карбонат	1,5–3,5 года	[124, с. 6565; 125, с. 4049; 126, с. 1041]

В таблице 2.2 приведены основные свойства, которыми обладает ПВС, как сырье для производства волокон.

Таблица 2.2 – Основные свойства ПВС [127]

Наименование показателя	Значение
Температура стеклования, °С	85
Температура плавления, °С	220–232
Температура деструкции, °С	около 230
Степень полимеризации	1200–1700
Содержание ацетатных групп, %	≤ 0,2
Летучие фракции	≤ 3
Низкомолекулярные фракции, отмываемые водой при 20 °С	≤ 3
Степень набухания в воде при 20 °С, %	≤ 150–200
Вид набухшего полимера	мелкие кусочки
Вязкость 15%-ного раствора в воде при 50 °С, Н·с/м ² (пз)	2–4 (20–40)
Прозрачность 4%-ного раствора в воде, %	≥ 90 %
Растворимость в воде при 95 °С, %	≥ 99,9

ПВС – твердый полимер белого цвета без вкуса и запаха, нетоксичен. ПВС может кристаллизоваться при термообработке в интервале 80 – 225 °С, достигая степени кристалличности 68 %. Макромолекулы обычного ПВС содержат 1,0–2,5 % звеньев, присоединенных по типу «голова к голове», и имеют атактическое строение (рис. 2.1).

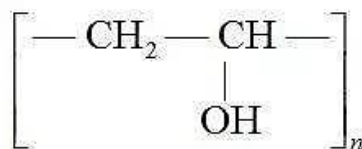


Рисунок 2.1 – Химическая формула ПВС

ПВС гигроскопичен, растворяется в холодной воде крайне медленно, но при повышенных температурах (около 90 °С) достаточно быстро переходит в раствор. Растворение поливинилового спирта происходит экзотермически, что является следствием образования водородных связей между водой и гидроксильными группами полимера.

Водные растворы поливинилового спирта, полученные его растворением при повышенной температуре, могут сохранять длительно устойчивость при температуре 25 °С.

При нагревании растворим в водных растворах роданидов, моно-, ди- и триэтанолaminaх, этилендиаминах, диэтилентриамине, триэтилентетраамине, полиэтиленполиамине, гидразингидрате, мочеvine, феноле, формамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пирролидоне, этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоле, глицерине. При длительном хранении водные растворы структурируются вследствие постепенного нарастания числа водородных связей между макромолекулами и увеличения надмолекулярных образований [128, с. 32; 129, с. 787].

Молекулярная масса ПВС в зависимости от способа получения лежит в пределах 5000–1000000. Зависимость между средневязкостной молекулярной массой M_w и характеристической вязкостью $[\eta]$ ПВС в воде при 20 °С выражается соотношением:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}.$$

При комнатной температуре в связанном состоянии находится около 70 % гидроксильных групп. Практически полное разрушение водородных связей наступает при 150 °С. Ввиду наличия большого числа водородных связей ПВС растворяется лишь в горячей воде (при температуре 80–100 °С) при перемешивании в течение 2–4 ч. Водные растворы ПВС нестабильны при хранении: через несколько часов после приготовления начинается гелеобразование.

С увеличением в ПВС количества остаточных ацетатных групп от 5 до 30 % (масс.) в связи с уменьшением плотности упаковки макромолекул скорость растворения полимера повышается, а температура растворения понижается. ПВС, содержащий 8–10 % остаточных ацетатных групп, уже растворяется в воде при комнатной температуре. Растворы ПВС с увеличением содержания в нем ацетатных групп становятся более стабильными, а при содержании более ~16 % остаточных ацетатных групп гель вообще не образуется.

Вид таргет-компонента, добавляемого в нановолокно определяется сферой применения получаемого материала. Одним из веществ, которые могут быть добавлены в прядильный раствор для получения материалов медицинского или косметологического применения, является глицерин (рис. 2.2). Трехатомный спирт, при стандартных условиях 25 °С, 100 кПа, представляет собой бесцветную, маслянистую жидкость, не имеющую запаха и цвета.

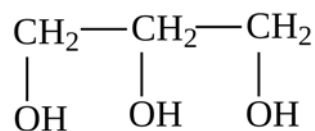


Рисунок 2.2 – Химическая формула трехатомного спирта

Известно, что глицерин – один из важных компонентов в косметологии и медицине. Его можно назвать одним из самых дешевых увлажняющих средств. Он входит в состав многих кремов, мазей, мыла. Глицерин выполняет защитную функцию, так как увлажняет кожу. В медицине его используют в качестве антисептика при комплексном лечении многих заболеваний, особенно кожных (способствует заживлению ран, препятствует заражению и гноению) [130]. Водопоглощающий эффект провоцирует дегидратацию и гибель болезнетворных бактерий. Глицерин в медицине является эффективным растворителем таких химических веществ, как йод, фенол, тимол, бром [131].

Группой индонезийских ученых было описано получение электроформованных нановолокон из ПВС и меда с добавлением глицерина в качестве пластификатора [132, с. 3408]. Установлено, что глицерин препятствует набуханию волокон при погружении в жидкость фосфатного буферного раствора.

Способность имитировать внеклеточный матрикс с помощью электроформованных волокон открыла новые практические пути в инженерии нервной ткани. Учеными Ирана было описано получение нановолоконной конструкции из поликапролактона в смеси с полиглицерин себацинатом и частицами гидроксиапатита для инженерии нервной ткани [133, с. 172]. Модуль Юнга всех волокон составлял около 0,16–0,3 МПа, что подходит для создания структур, имитирующих нервную ткань. Частицы гидроксиапатита оказали положительное влияние на жизнеспособность и адгезию полученной нановолоконной конструкции, она может быть рекомендована для использования в качестве препарата, имитирующего нервную ткань.

Учеными из Китая были проведены исследования по получению нановолоконных электроформованных пленок из глютена, содержащих монолаурат глицерина [134]. С увеличением концентрации монолаурата глицерина поверхностное натяжение раствора глютена непрерывно снижалось, в то время как вязкость уменьшалась при более низкой концентрации монолаурата глицерина, но затем значительно увеличивалась. Включение монолаурат глицерина в прядильный раствор вызвало более гидрофильную поверхность получаемой пленки, о чем свидетельствует ускоренное уменьшение краевого угла её смачивания, при этом полученные нановолокнистые пленки отличались повышенной водостойкостью и превосходной антимикробной активностью против золотистого стафилококка и кишечной палочки.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности использования глицерина в качестве таргет-компонента, так как он применяется в инновационной медицине, где выступает не только активным компонентом различных терапевтических средств, но и широко используется при производстве нановолокнистых материалов и покрытий в качестве вспомогательного вещества. Основные свойства глицерина представлены в таблице 2.3.

Необходимо отметить, что марка используемого для получения нановолокнистых материалов ПВС оказывает существенное влияние на протекание процесса электроформования и его параметры, а также свойства полимерного раствора. Так, имеются исследования по получению нановолокон из ПВС производства «ЛенРеактив» марки 16/1 (тех) ГОСТ 10779–78, где расстояние от эмиттера до коллектора варьировалось в пределах от 10 до 15 см, и расход прядильного раствора составил 0,1–0,2 мл/ч, при этом вязкость прядильных растворов составляла от 23,868 до 176,35 мПа·с при концентрации от 5 до 9 % [135, с. 210].

Таблица 2.3 – Основные свойства глицерина [130]

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса	92,1
Температура кипения, °C	290
Температура плавления, °C	17,9
Температура деструкции, °C	около 290
Динамическая вязкость при температуре 20 °C, мПа·с	1,48
Плотность при температуре 20 °C, кг/м ³	1260
Поверхностное натяжение при температуре 20 °C, Н/м 10 ³	59,4
Гигроскопичность, %	до 40
Вид	прозрачная жидкость
Растворимость в воде при 95 °C, %	смешивается в любых пропорциях

Для проведения исследований был использован ПВС марки Selvol 205 компании Sekisui Specialty Chemicals Europe S.L. (США) и ПВС марки Arkofil компании Archroma (Швейцария). Сравнение основных свойств данных марок ПВС приведено в таблице 2.4.

Обоснование выбора марки волокнообразующего полимера основано на сравнении результатов экспериментальных исследований по оптимизации процесса электроформования, описанных в разделе 3.3 [136, с. 81; 137, с. 78–79]. При этом выбор полимера целесообразно осуществлять с учетом максимального расхода прядильного раствора при стабильном процессе электроформования.

Таблица 2.4 – Основные свойства ПВС

Свойства	Марка поливинилового спирта	
	Selvol 205	Arkofil
Степень гидролиза, %	87,0–89,0	-
Вязкость 4%-ного раствора, мПа с	5,2–6,2	15
pH	4,5–6,5	5,0–7,0
Летучесть, %	5,0	-
Зола, %	0,70	0,50

В результате исследований, описанных в главе 3, установлено, что максимальный расход прядильного раствора из полимера марки Selvol 205 при проведении электроформования составляет 0,6–0,8 мл/ч [138, с. 15; 139, с. 137], а максимальный расход прядильного раствора из полимера марки Arkofil – 1,6 мл/ч. Таким образом, для получения нановолокнистых материалов и покрытий было принято решение использовать ПВС марки Arkofil.

2.2 Определение свойств прядильных растворов для электроформования нановолокнистого материала

Из литературных данных известно, что основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение растворов, значения которых, согласно теоретическим предпосылкам, должны находиться в определенных интервалах значений [4]:

- динамическая вязкость от 0,05 до 1 Па·с;
- электропроводность $4,3 \cdot 10^{-4}$ См/м;
- поверхностное натяжение ~ 50 мН/м.

В работах [140, с. 632; 141, с. 89; 142, с. 6823; 143; 144, с. 4789] отмечено, что снижение указанных характеристик до критического уровня может являться причиной образования дефектов в виде веретенообразных утолщений. Тем не менее, эти показатели установлены для ограниченного круга полимеров и требовали уточнения для исследуемых в работе композиций.

Для исследования приготовлены различные варианты прядильных растворов ПВС с добавлением 85%-ного раствора глицерина (далее – глицерин). Приготовление растворов осуществлялось следующим образом: вначале на водяной бане готовился раствор ПВС с различной концентрацией полимера – 10, 12 и 14 %. Далее к нему добавлялось 10, 20 и 30 % 85%-ного раствора глицерина.

Для выбора рациональных прядильных композиций выбраны следующие свойства растворов:

- плотность, кг/м³;
- динамическая вязкость, м²/с;
- поверхностное натяжение, Дж/м²;
- электропроводность, мкСм/см;
- интенсивность испарения растворителя, г/м².

Плотность ρ , (кг/м³) прядильных растворов определяли с помощью пикнометра. Метод заключается в определении массы полимерного раствора, находящегося в пикнометре известной емкости при 20 °С.

Массу раствора полимерной композиции термостатировали при 20±1 °С. Пикнометр взвешивали с точностью до 0,0002 г, помещали в термостат, имеющий температуру 20±1 °С, и заполняли раствором до метки без образования пузырьков с помощью воронки. Выдерживали раствор в термостате 30 минут и взвешивали. Плотность полимерной композиции вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V} + \rho_v, \quad (2.1)$$

где m_1 и m_0 – массы наполненного и пустого пикнометра, г; V – объем пикнометра, мл; ρ_v – плотность воздуха, равная примерно 0,0012 г/мл.

Для измерения **динамической вязкости η , (Па·с)** использовался вискозиметр ротационного типа RM 100 Plus фирмы Lamy Rheology Instruments (Франция). Данный вискозиметр позволяет измерять вязкость веществ в диапазоне от 1 до 540 000 000 мПа·с в зависимости от измерительной системы.

Результаты измерений плотности и вязкости прядильных растворов индивидуального полимера ПВС и композиций с глицерином, полученные по двум повторностям, представлены в таблице 2.5.

Анализ полученных данных показал, что увеличение содержания ПВС в прядильном растворе существенно повышает его динамическую вязкость независимо от содержания в нем глицерина. Имеет место постепенное снижение значений динамической вязкости по мере увеличения концентрации глицерина в растворе до 20 %. При дальнейшем увеличении доли данного компонента наблюдается незначительное возрастание вязкости, что может быть объяснено образованием ассоциатов между молекулами глицерина в растворе за счет межмолекулярных водородных связей. Наиболее ярко данная тенденция повышения вязкости растворов проявляет себя в диапазоне концентраций ПВС от 12 до 14 %. Зависимость динамической вязкости прядильных растворов от содержания компонентов представлена на рисунке 2.3.

Таблица 2.5 – Результаты измерения характеристик прядильных растворов

Состав прядильного раствора	Плотность, кг/м ³	Динамическая вязкость, Па·с
10 % ПВС	1033	0,567
12 % ПВС	1046	1,313
14 % ПВС	1038	1,776
глицерин (85%-ный)	1247	0,120
90 % ПВС (10 %) + 10 % глицерина	1052	0,518
80 % ПВС (10 %) + 20 % глицерина	1075	0,473
70 % ПВС (10 %) + 30 % глицерина	1088	0,400
90 % ПВС (12 %) + 10 % глицерина	1045	1,250
80 % ПВС (12 %) + 20 % глицерина	1086	1,030
70 % ПВС (12 %) + 30 % глицерина	1088	1,025
90 % ПВС (14 %) + 10 % глицерина	1071	1,356
80 % ПВС (14 %) + 20 % глицерина	1096	0,974
70 % ПВС (14 %) + 30 % глицерина	1102	1,021

Анализ полученных данных показал, что увеличение содержания ПВС в формовочном растворе существенно повышает его динамическую вязкость независимо от содержания в нем глицерина. Имеет место постепенное снижение значений динамической вязкости по мере увеличения концентрации глицерина в растворе до 20 %. При дальнейшем увеличении доли данного компонента наблюдается незначительное возрастание вязкости, что может быть объяснено образованием ассоциатов между молекулами глицерина в растворе за счет межмолекулярных водородных связей. Наиболее ярко данная тенденция повышения динамической вязкости растворов проявляет себя в диапазоне концентраций ПВС от 12 до 14 %.

Установлено, что динамическая вязкость растворов с содержанием 20–30 % глицерина соответствует приведенным в литературе рекомендациям. Однако необходимо отметить, что окончательное решение о выборе используемых композиций из ПВС и глицерина следует принимать после проведения процесса электроформования, так как для некоторых полимеров возможны более высокие значения данного показателя.

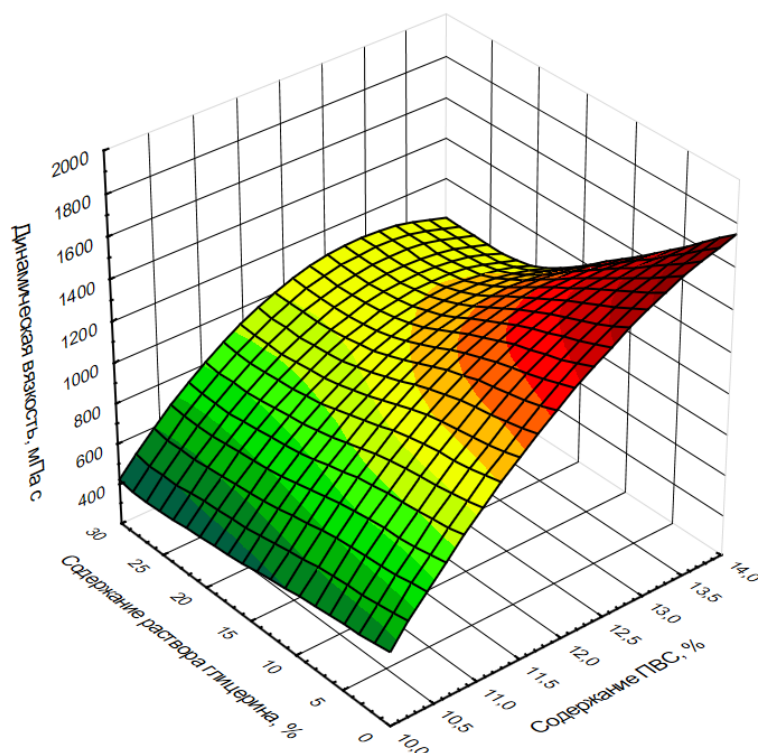


Рисунок 2.3 – Экспериментальная зависимость динамической вязкости раствора от содержания ПВС и глицерина

В результате статистической обработки экспериментальных данных была получена модель (2.2), описывающая влияние содержания ПВС в растворе данного полимера и раствора глицерина в прядильном растворе на его динамическую вязкость:

$$\eta = 1154,50 + 396,12 \cdot x_1 - 213,95 \cdot x_2 - 157,64 \cdot x_1 \cdot x_2 - 268,88 \cdot x_1^2, \quad (2.2)$$

где x_1 – содержание ПВС в растворе данного полимера; x_2 – содержание раствора глицерина в прядильном растворе.

Факторы x_1 и x_2 в модели (2.2) представлены в кодированных величинах с учетом исследованных диапазонов процентных содержаний компонентов. Коэффициент детерминации модели составил $R^2=0,957$. Оценка значимости коэффициентов представлена в таблице 2.6.

Поверхность отклика, соответствующая зависимости динамической вязкости прядильных растворов от содержания компонентов, представлена на рисунке 2.4.

Анализ поверхности отклика показал, что полученная модель (2.2) достаточно точно описывает выявленные тенденции, но не отражает повышение вязкости растворов при одновременном увеличении долей обоих компонентов прядильных растворов, описанной выше и нашедшей свое отражение в рисунке 2.3.

Таблица 2.6 – Оценка значимости коэффициентов регрессионной модели, описывающей влияние состава раствора на его динамическую вязкость

Коэффициент	Значение	Табличное значение критерия Стьюдента (t = 7)	Расчетное значение критерия Стьюдента t-значение
a ₀	1154,500	2,365	21,690
a ₁	396,125		10,525
a ₂	-213,952		-5,184
a ₁₂	-157,636		-3,119
a ₁₁	-268,875		-4,125

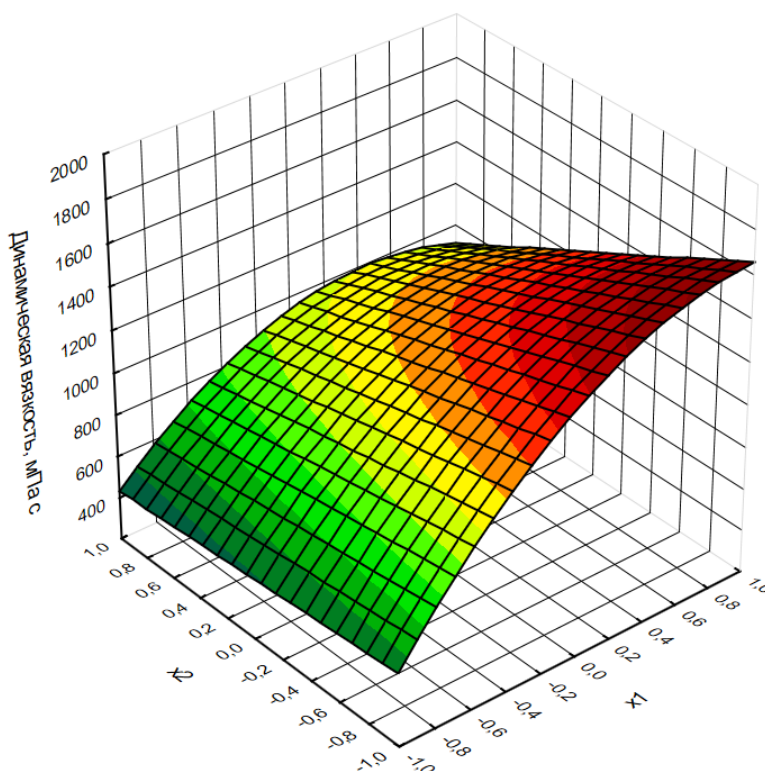


Рисунок 2.4 – Графическая интерпретация модели (2.2) зависимости динамической вязкости раствора от входных факторов эксперимента

Аналогично получена модель (2.3), описывающая влияние содержания ПВС x_1 в растворе данного полимера и раствора глицерина x_2 в прядильном растворе на его плотность:

$$\rho = 1068,28 + 7,46 \cdot x_1 + 28,61 \cdot x_2. \quad (2.3)$$

Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,905$. Оценка значимости коэффициентов представлена в таблице 2.7.

Зависимость плотности прядильных растворов от содержания компонентов представлена на рисунке 2.5.

Таблица 2.7 – Оценка значимости коэффициентов регрессионной модели, описывающей влияние состава раствора на его плотность

Коэффициент	Значение	Табличное значение критерия Стьюдента ($t = 9$)	Расчетное значение критерия Стьюдента t -значение
a_0	1068,278	2,262	446,322
a_1	7,458		2,544
a_2	28,612		8,901

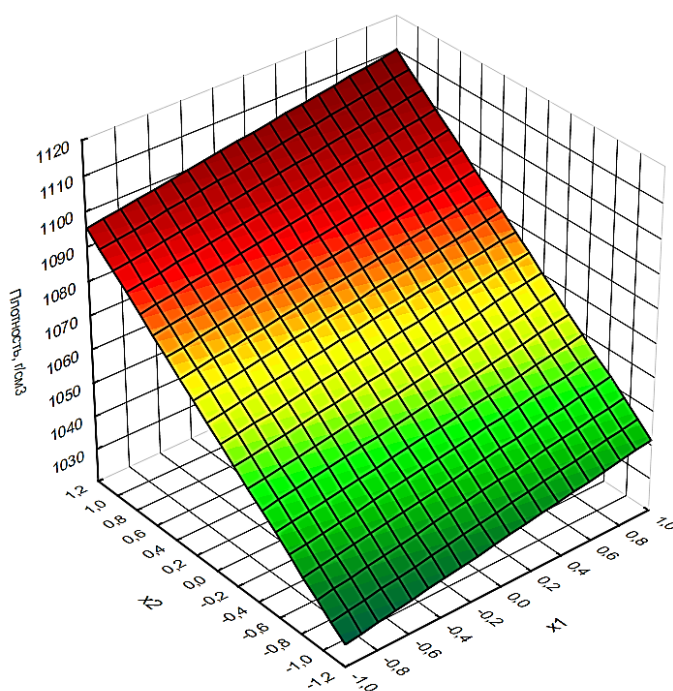


Рисунок 2.5 – Зависимость плотности раствора от входных факторов эксперимента

Анализ позволяет заключить, что увеличение содержания ПВС в исследуемом диапазоне незначительно влияет на плотность прядильных растворов, а концентрация глицерина в растворе существенно увеличивает плотность композиции, при этом наибольшим значениям данного показателя соответствуют максимальные концентрации обоих компонентов [145, с. 48].

Измерение **поверхностного натяжения σ , (мН/м)** раствора осуществлялось сталагмометрическим методом, который заключался в подсчете числа капель n , образуемых при вытекании определенного объема полимерного раствора из капилляра сталагмометра. Поверхностное натяжение рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}. \quad (2.4)$$

Для расчета σ определяют число капель n_0 и n , которые образуют, соответственно, стандартная жидкость (дистиллированная вода) и исследуемый полимерный раствор при вытекании от верхней до нижней метки капилляра сталагмометра.

Электропроводность прядильных растворов χ , (мкСм) измеряли с помощью кондуктометра HANNA 8733. Электрод-анализатор погружали в исследуемый раствор полимера. После установления на дисплее стабильного показания считывали значение электропроводности.

Для определения **интенсивности испарения** растворов полимерной композиции использовалась емкость, помещенная на платформу электронных аналитических весов.

Интенсивность испарения определялась по формуле:

$$W_{\text{и}} = \frac{4\Delta m}{\pi d^2 \tau}, \quad (2.5)$$

где Δm – разность масс раствора полимера до и после эксперимента, г; d – внутренний диаметр емкости, м; τ – время эксперимента, с.

Результаты измерения поверхностного натяжения, электропроводности и интенсивности испарения прядильных растворов представлены в таблице 2.8.

Установлено, что поверхностное натяжение с увеличением концентрации ПВС в чистом виде возрастает незначительно (на 7–10 %). Добавление глицерина оказывает наибольшее влияние на поверхностное натяжение раствора с концентрацией ПВС 12 %, и составляет 12–17 %. Для образцов растворов с содержанием ПВС 10 % и 14 % оно незначительно и составляет 0–5 % и 10–11 %, соответственно.

В исследуемом диапазоне концентраций интенсивность испарения раствора ПВС не зависит от концентрации. Для композиции из ПВС с глицерином интенсивность испарения снижается при концентрации ПВС от 10 % до 12 % и далее возрастает. Увеличение содержания в растворе гигроскопичного глицерина снижает интенсивность испарения [145, с. 49]. В ходе статистической обработки не удалось получить модели, адекватно отражающей наблюдаемые зависимости.

Таблица 2.8 – Результаты измерения поверхностного натяжения, электропроводности и интенсивности испарения прядильных растворов

Состав прядильного раствора	Поверхностное натяжение, Дж/м ²	Удельная объемная электропроводность, мкСм/см	Интенсивность испарения, г/(м ² ·с)
10 % ПВС	0,06475	418	0,00548
12 % ПВС	0,07152	457	0,00541
14 % ПВС	0,06954	497	0,00546
глицерин (85%-ный)	0,0647	0	-0,00470
90 % ПВС (10 %) + 10 % глицерина	0,06747	326	0,00712
80 % ПВС (10 %) + 20 % глицерина	0,06791	246	0,00675
70 % ПВС (10 %) + 30 % глицерина	0,07127	173	0,00594
90 % ПВС (12 %) + 10 % глицерина	0,05912	323	0,00463
80 % ПВС (12 %) + 20 % глицерина	0,06632	266	0,00455
70 % ПВС (12 %) + 30 % глицерина	0,06963	194	0,00396
90 % ПВС (14 %) + 10 % глицерина	0,06376	448	0,00540
80 % ПВС (14 %) + 20 % глицерина	0,07109	330	0,00454
70 % ПВС (14 %) + 30 % глицерина	0,07064	216	0,00458

В результате статистической обработки экспериментальных данных удельной объемной электропроводности в натуральных величинах была получена модель, описывающая влияние содержания ПВС x_1 в растворе данного полимера и раствора глицерина x_2 в прядильном растворе на данный показатель:

$$\eta = 324,500 + 41,000 \cdot x_1 - 131,234 \cdot x_2. \quad (2.6)$$

Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,965$. Оценка значимости коэффициентов представлена в таблице 2.9. Поверхность удельной объемной электропроводности прядильных растворов представлена на рисунке 2.6.

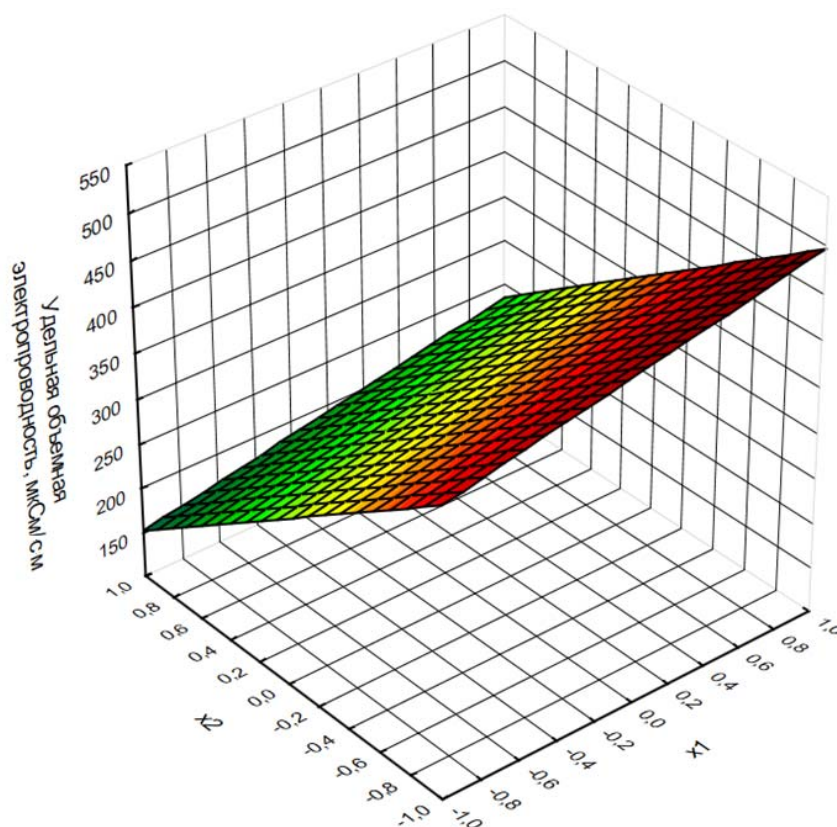


Рисунок 2.6 – Зависимость удельной объемной электропроводности раствора от входных факторов эксперимента

Таблица 2.9 – Оценка значимости коэффициентов регрессионной модели, описывающей влияние состава раствора на его удельную объемную электропроводность

Коэффициент	Значение	Табличное значение критерия Стьюдента ($t = 9$)	Расчетное значение критерия Стьюдента t -значение
a_0	324,500	2,262	49,473
a_1	41,000		5,104
a_2	-131,234		-14,898

Анализ полученной зависимости показал, что с увеличением содержания ПВС в прядильном растворе электропроводность его повышается. Связано это с тем фактом, что дистиллированная вода, выступающая в данном случае растворителем, не является электролитом. Добавление в неё веществ, обладающих значительной электропроводностью, повышает значения данного показателя для раствора. Электропроводность раствора повышается пропорционально количеству добавленного в него ПВС. Влияние глицерина на показатель удельной объемной электропроводности прядильных растворов противоположно: при увеличении его концентрации в растворах электропроводность их пропорционально снижается [145, с. 50].

2.3 Старение растворов поливинилового спирта

2.3.1 Факторы, влияющие на скорость старения

Старение растворов полимеров – процесс химических и физических изменений, вызванных воздействием внешних факторов, таких как температура, свет, кислород и влага, которые приводят к деградации макромолекул. При старении происходит необратимое изменение структуры и свойств раствора ПВС во времени, проявляющееся в основном в увеличении вязкости (загустевании), образовании геля (желатинировании) и, в конечном итоге, выпадении осадка. Свежеприготовленный раствор ПВС обычно представляет собой прозрачную, слегка опалесцирующую жидкость. Со временем он может превратиться в плотный, упругий гель или расслоиться.

При старении растворов полимеров возможно протекание процессов деструкции (распада макромолекул полимера на более короткие фрагменты) и сшивания (образование новых связей между макромолекулами, что приводит к образованию трехмерной сетки).

Основным механизмом старения является физическое структурирование. Это процесс образования физических узлов сетки геля за счет водородных связей. Механизм процесса состоит в следующем. Молекулы ПВС несут огромное количество гидроксильных групп ($-OH$). В растворе эти группы стремятся образовать водородные связи друг с другом. Со временем, из-за броуновского движения, макромолекулы «находят» оптимальное положение, и между ними возникает все больше и больше таких связей. Водородные связи действуют как временные узлы, связывая цепи полимера в единую трехмерную сетку. Эта сетка обездвиживает растворитель, и система теряет текучесть – превращается в гель.

Вторым механизмом является химическое структурирование. Этот процесс протекает медленнее, но его последствия необратимы:

- окисление: под действием кислорода воздуха в щелочной или нейтральной среде может происходить окисление цепей ПВС с образованием карбонильных групп ($>C=O$). Эти группы могут вступать в дальнейшие реакции, приводя к сшиванию макромолекул через химические (ковалентные) связи;

- ацетализация: в присутствии альдегидов (которые могут содержаться в воздухе или как примесь) может происходить реакция образования ацеталей между гидроксильными группами соседних цепей, что также приводит к необратимому сшиванию.

Скорость процесса старения сильно зависит от нескольких факторов:

1. Концентрация раствора. Чем выше концентрация ПВС, тем ближе друг к другу находятся макромолекулы и тем легче им образовать

вать водородные связи. Высококонцентрированные растворы стареют гораздо быстрее.

2. Степень гидролиза ПВС:

– полностью гидролизированный ПВС (степень гидролиза более 98 %) содержит максимальное количество гидроксильных групп и склонен к быстрому старению и гелеобразованию;

– частично гидролизированный ПВС (степень гидролиза 87–89 %) содержит ацетатные группы ($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$), которые стерически мешают образованию водородных связей. Растворы такого ПВС значительно более стабильны при хранении.

3. Температура. Высокая температура ($> 50\text{--}60^\circ\text{C}$) разрушает водородные связи и предотвращает гелеобразование. Поэтому растворы часто хранят и используют в подогретом виде. Низкая температура (комнатная и ниже) ускоряет физическое старение, так как тепловой энергии недостаточно для разрыва водородных связей. Циклы замораживания – оттаивания катастрофически ускоряют старение, приводя к быстрому и необратимому гелеобразованию.

4. Наличие добавок. Вода – единственный стабильный растворитель. Добавление спиртов, ацетона, электролитов (солей) вызывает коагуляцию полимера и резко ускоряет старение. Пластификаторы (глицерин, этиленгликоль) добавляют для повышения стабильности, так они «разбавляют» систему и мешают прямым контактам между цепями ПВС. Консерванты (например, тиомочевина) добавляют для предотвращения биоразложения, которое также можно считать видом старения.

5. Время хранения: чем дольше хранится раствор, тем более выраженными становятся эффекты старения.

2.3.2 Исследование изменения динамической вязкости прядильных растворов ПВС при хранении

Такие свойства прядильных растворов, как поверхностное натяжение, электропроводность и интенсивность испарения растворителя связаны с характеристиками используемого полимера и растворителя, введением в прядильный раствор улучшающих процесс электроформования добавок, изменяются с течением времени в незначительной мере. При этом показатель динамической вязкости растворов может существенно снижаться или возрастать, тем самым оказывая влияние на проведение процесса электроформования.

В связи с этим исследователями проводится изучение изменения динамической вязкости прядильных растворов в течение времени [36].

Для определения изменения динамической вязкости при хранении были приготовлены растворы 14 % ПВС в чистом виде и 14 % ПВС с добавлением 8 % глицерина. Измерение вязкости осуществлялось с использованием ротационного вискозиметра. Растворы хранились в за-

крытой герметичной банке. В таблице 2.10 представлены полученные данные, характеризующие изменение динамической вязкости исследуемых растворов от времени хранения.

Таблица 2.10 – Изменение динамической вязкости прядильных растворов во времени

Период хранения раствора	Динамическая вязкость, мПа с	
	14 % ПВС	14 % ПВС + 8 % глицерина
0 (день приготовления)	1321,2	1025,2
1 день	1330,5	1030,3
2 день	1344,4	1059,4
3 день	1364,8	1073,2
4 день	1382,0	1116,8
7 день	1405,2	1134,6
10 день	1416,2	1167,6

Установлено, что вязкость обоих исследованных растворов с течением времени монотонно повышается. В среднем рост динамической вязкости раствора из ПВС за 10 дней составил 7 %, из ПВС с добавлением глицерина – 14 %. Связано подобное различие в росте вязкостей с тем, что ПВС является искусственным полимером и обладает повышенной стабильностью свойств, а при смешивании с глицерином (органическим соединением) подвергается большему их изменению со временем.

Несмотря на это, данный показатель всё еще находится в рекомендованном для проведения электроформования диапазоне значений, что свидетельствует о том, что с использованием данных растворов возможно осуществлять получение нановолокнистых материалов.

Однако необходимо отметить, что возрастание динамической вязкости более чем на 5 % нежелательно, поскольку это может оказывать влияние на протекание процесса электроформования и требовать корректировки режимов процесса, а также в некоторых случаях влиять на плотность нанесения нановолокнистого материала и структуру получаемых нановолокон. Так, исследования [36] показали, что средний диаметр нановолокнистого покрытия из хитозана растет с увеличением времени хранения прядильного раствора с 230 нм на первые сутки до 340 нм на четырнадцатые сутки.

Таким образом, рекомендуется использовать прядильные растворы на основе ПВС в течение трех дней с момента приготовления.

Аналогичные исследования проведены и с ПВС других марок, в результате чего выработаны аналогичные рекомендации [146, с. 168].

В результате проведенных исследований установлено, что свойства прядильных растворов полимеров значительно изменяются в зависимости от концентрации индивидуальных компонентов и их содержания в композиции. Поэтому следующей задачей исследований является

анализ влияния состава прядильного раствора и его характеристик на протекание процесса электроформования с целью определения рациональных композиций, обеспечивающих устойчивость процесса и бездефектность получаемых нановолокнистых материалов, покрытий и структур.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Сравнительная характеристика установок для формирования нановолокнистых материалов

В настоящее время в Республике Беларусь имеются две установки для производства нановолокнистых материалов:

- NS Lab-500 (Elmarco, Чехия) на ОАО «Завод горного воска»;
- Fluidnatek LE-50 (Bionicia, Испания) в лаборатории кафедры «Технология текстильных материалов» УО «Витебский государственный технологический университет».

Работа обеих установок основана на одном и том же принципе, при этом реализован он по-разному.

Принцип работы установки NS Lab-500, функционирующей по технологии Nanospider, основывается на том, что процесс формирования волокон осуществляется с поверхности цилиндрического электрода, частично погруженного в прядильный состав. При вращении цилиндра из раствора выносится тонкий слой полимера, из которого вытягиваются струи, преобразующиеся в электрическом поле в нановолокна. Затем они захватываются текстильной подложкой, формируя тонкий непрерывный слой. Текстильная подложка с нанесенным слоем нановолокон наматывается на цилиндрический коллектор, который находится в верхней части устройства [147].

Технология Nanospider характеризуется простотой, масштабируемостью, модульностью и универсальностью при производстве нановолокон. Достоинством данной установки является значительная по размерам область нанесения нановолокнистого материала и, соответственно, высокая производительность. Недостатком является то, что процесс происходит нерегулируемо, так как невозможно точно дозировать расход прядильного раствора. Кроме того, данная установка не позволяет получать волокна со структурой «ядро-оболочка», а управление ориентацией волокон в нановолокнистом материале требует установки дополнительных элементов.

Внешний вид установки представлен на рисунке 3.1. В таблице 3.1 представлены технические характеристики данной установки.

При работе на установке Fluidnatek LE-50 (рисунки 3.2–3.3) раствор находится в шприце, который помещается в насос. Далее по капилляру раствор поступает к электроформовочной головке, электрический потенциал которой положителен. Расход раствора можно регулировать скоростью опускания поршня насосом. Нановолокна наносятся на подложку, закреплённую на барабане (осадительный электрод), или

непосредственно на сам коллектор, имеющий отрицательный электрический потенциал. Данная установка обладает достаточным количеством регулировок для изучения процесса нанесения нановолокон, но имеет относительно небольшую производительность.



Рисунок 3.1 – Внешний вид установки NS Lab-500

Таблица 3.1 – Технические характеристики установки NS Lab-500

Наименование параметра	Значение
Общее количество формующих электродов	1
Ширина формующего электрода	300 мм
Напряжение электроформования	0–80 кВ
Линейная скорость подложки	0–5000 мм/мин.
Расстояние от эмиттера до коллектора	120–140 мм
Максимальная ширина подложки	500 мм
Возможные варианты состава подложки	Целлюлозные или синтетические волокна, стекловолотно, пленка
Диаметр получаемого волокна	80–700 нм
Отклонение диаметра волокна	$\pm 30 \%$
Производительность	Зависит от полимера, подложки, параметров процесса и диаметра волокна
Ширина нановолокнистого слоя	250–350 мм (зависит от процесса)
Рабочая температура	20–30 °C
Объем раствора при одной загрузке	40 мл
Габаритные размеры	1276 × 1193 × 820 мм

Технические характеристики данной установки представлены в таблице 3.2.



Рисунок 3.2 – Внешний вид установки Fluidnatek LE-50

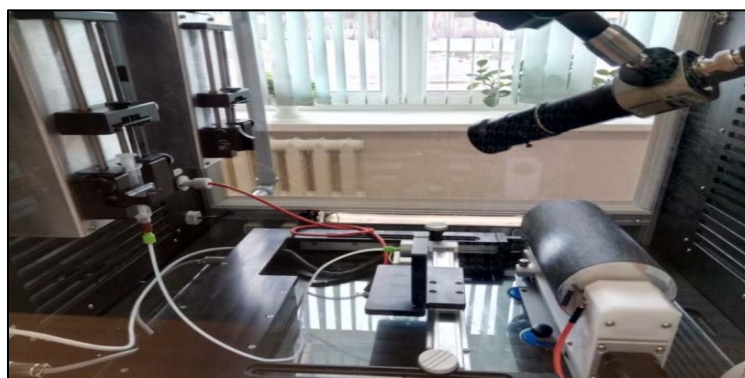


Рисунок 3.3 – Рабочая зона установки Fluidnatek LE-50

Система Fluidnatek LE-50 включает в себя корпус, изготовленный из материалов, которые химически устойчивы к воздействию органических растворителей, что позволяет обеспечить надлежащую очистку поверхностей от растворителя, высокочастотный источник напряжения для поляризации излучателя, высокочастотный источник напряжения, подключенный к коллектору для повышения эффективности сбора волокон, защищенный от дуги и короткого замыкания, два шприцевых насоса, эмиттер, универсальную вращающуюся коллекторную платформу, индикаторы температуры и влажности. Установка обладает значительным количеством регулировок управления электроформованием и может делать процесс получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур наиболее гибким.

Таблица 3.2 – Технические характеристики установки Fluidnatek LE-50

Наименование параметра	Значение параметра
Ширина наносимого материала	до 200 мм
Частота вращения коллектора	от 100 до 2000 мин ⁻¹
Длина зоны формирования нановолокон	0–290 мм
Сила тока	до 0,75 мА
Электрический потенциал эмиттера	0 – +30 кВ
Электрический потенциал коллектора	0 – -9 кВ
Объем емкости для прядильного раствора	до 140 мл
Расход прядильного раствора	0,1–1000 мл/ч
Габаритные размеры	850 × 850 × 570 мм

Сопоставляя оборудование для получения нановолокнистых материалов описанных марок, можно отметить следующее:

1. Установка NS Lab-500 обладает большей производительностью, а недостатками её являются отсутствие возможности устанавливать расход формовочного раствора, а также возможности получать волокна со структурой «ядро – оболочка» и ориентированных волокон.

2. Преимуществом установки Fluidnatek LE-50 являются достаточное количество регулировок управления процессом, что делает возможным производство нановолокнистого материала с заданными свойствами. Установка предусматривает возможность доукомплектации элементами и модулями, которые позволят обеспечить дополнительную функциональность и адаптацию системы к требованиям исследователя. С помощью коаксиальной прядильной головки возможно вырабатывать двухслойные нановолокна из различных полимеров, а также инкапсулировать внутри нановолокна различные таргет-вещества. Недостатком данной установки в классической комплектации является низкая производительность, повышение ее может быть достигнуто за счет установления мультиэмиттерных прядильных головок.

Для проведения исследований в данной работе использована установка Fluidnatek LE-50. При этом основные полученные результаты могут быть использованы и при реализации процесса электроформования и на более производительных установках, в том числе на модификациях установок Fluidnatek и Nanospider промышленного типа.

3.2 Определение рациональных параметров электроформования неоднородных нановолокнистых материалов

Для получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур из различных прядильных растворов необходимо установление рациональных параметров работы установки, поскольку они позволят

производить электроформование наиболее эффективно. В литературе описано, что для получения неориентированных нановолокон, нанопористых сеток и пленок из хаотично расположенных нановолокон оптимальная частота вращения коллектора находится в диапазоне 200–400 мин⁻¹, в связи с чем при проведении эксперимента значение данного показателя было установлено на уровне 250 мин⁻¹. Для определения рациональных параметров электроформования неоднородных нановолокнистых материалов необходимо установить такие значения параметров электроформования, при которых процесс протекает стабильно. Эксперимент проводился при трех различных расстояниях между электродами – 8, 10 и 12 см.

Поиск оптимального сочетания потенциалов на эмиттере и коллекторе при определенном межэлектродном расстоянии осуществлялся следующим образом. Первоначально устанавливался расход раствора ПВС на уровне 0,1 мл/ч при минимальных значениях потенциалов и регистрировалось поведение капли раствора на кончике иглы: образование конуса Тейлора, его стабильность, рост или уменьшение размера капли. В процессе наблюдения определялось, происходило ли формирование волокон; выявлялся характер полимерной струи: её прерывистость или стабильность, наличие или отсутствие её расщепления на несколько более мелких струй. Затем напряжение в межэлектродном пространстве повышалось, и когда формирование струи прерывалось, что свидетельствовало о недостаточности подачи прядильного раствора, его расход увеличивали.

Таким образом, находили такое сочетание параметров процесса, при котором стабильное электроформование протекало бы при максимальном расходе. Также можно отметить, что для сохранения стабильности процесса повышение потенциала эмиттера приходилось сопровождать повышением абсолютного значения потенциала коллектора.

Для проведения исследований были приготовлены 14%-ные растворы из ПВС Arkofil компании Arhroma и Selvol 205 компании Sekisui Specialty Chemicals Europe S.L. (США).

В ходе эксперимента было установлено, что для ПВС марки Arkofil при всех трех расстояниях формирование конуса Тейлора начинается при значениях электрического потенциала эмиттера +20 кВ, коллектора -5 кВ. Такое сочетание параметров обеспечивает нестабильный процесс электроформования с расходом раствора не более 0,4 мл/ч. Форма и размеры конуса Тейлора нестабильны, его размер относительно прядильной иглы небольшой. С течением времени размер капли не изменяется, процесс формирования нановолокон происходит прерывисто, полимерная струя крайне тонкая, полимерные нановолокна наносятся на подложку с разбросом по ширине в 1–2 см.

При повышении напряжения в зоне электроформования уровень стабильности процесса растет, для устойчивого формирования капли на

кончике прядильной иглы необходимо повышение расхода прядильного раствора до 1,1 мл/ч. При электрическом потенциале эмиттера +24–+26 кВ и коллектора -7– -8 кВ на всех трех заданных расстояниях процесс стабилен, конус Тейлора неподвижен, его размер относительно прядильной иглы увеличивается. Процесс формирования нановолокон происходит непрерывно, полимерная струя утолщается, полимерные нановолокна наносятся на подложку с разбросом по ширине в 2–3 см.

При дальнейшем повышении значений электрического потенциала эмиттера до пороговых значений +28–+29 кВ и коллектора -9 кВ на расстоянии 8 см стабильность процесса нарушается. Конус Тейлора под действием электричества хаотично изменяет свой размер, происходит срыв капли жидкого раствора вместо вытягивания, вследствие чего процесс формирования нановолокон становится прерывистым. Полимерная струя формируется нестабильно, хотя остается такой же утолщенной, при этом зона неустойчивости извивания сохраняет свои размеры, полимерные нановолокна наносятся на подложку с разбросом по ширине в 2–3 см. Дальнейшее повышение расхода прядильного раствора приводит к оседанию на поверхности коллектора мелкодисперсной пыли из не успевших застыть капель раствора, поскольку расстояния в 8 см становится недостаточно для того, чтобы растворитель успел полностью испариться.

В случае установки эмиттера на расстояниях 10 и 12 см от коллектора при пороговых значениях напряжения процесс электроформования стабилизируется при повышении расхода прядильного раствора до 1,6 мл/ч. Капля полимерного раствора при этом сохраняет форму и размеры (рис. 3.4). Полимерная струя формируется устойчиво, она утолщенная, а зона неустойчивости извивания остается широкой, нановолокна наносятся на подложку с разбросом по ширине в 2–3 см.

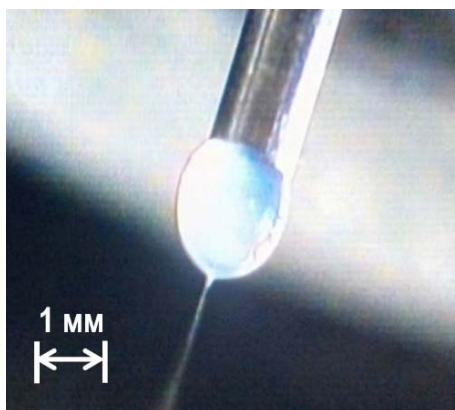


Рисунок 3.4 – Внешний вид капли раствора на конце иглы при стабильном процессе электроформования

При дальнейшем повышении расхода прядильного раствора процесс электроформования теряет стабильность. Капля, формируемая на

кончике прядильной иглы, растет, формирование конуса Тейлора нарушается, из-за чего становится невозможным сохранение устойчивости формирования полимерной струи. Когда размер капли достигает критических размеров, под действием электрических сил она переносится на подложку в виде мелкодисперсной пыли и агломератов полужидких нановолокон, образуя дефекты на поверхности нановолокнистого материала.

Для ПВС марки Selvol 205 при всех трех межэлектродных расстояниях формирование конуса Тейлора начинается при значениях электрического потенциала эмиттера +20 кВ и коллектора -5 кВ, при этом расход раствора не превышает 0,2 мл/ч, что в два раза меньше минимального расхода для ПВС марки Arkofil. Стабильность процесса при этом достигается только при расстоянии от эмиттера до коллектора равном 8 см, для расстояний 10 и 12 см процесс нестабилен, и формирование конуса Тейлора прерывистое, оно нарушается неустойчивостью извивания полимерной струи. С течением времени размер капли не изменяется, полимерная струя крайне тонкая и при расщеплении зона неустойчивости извивания неширокая, полимерные нановолокна наносятся на подложку с разбросом по ширине в 1–2 см.

Далее при повышении значений электрического потенциала уровень стабильности процесса растет, при этом для устойчивого формирования капли на кончике прядильной иглы требуется повышение расхода прядильного раствора. Максимальный расход раствора при стабильном процессе электроформования для всех трех расстояний составляет 0,55 мл/ч, он достигается при значениях электрического потенциала эмиттера +26 кВ и коллектора -8 кВ. При этом конус Тейлора неподвижен, и с течением времени размер капли не изменяется, процесс формирования нановолокон происходит непрерывно, полимерная струя слегка утолщается, при расщеплении зона неустойчивости извивания расширяется. Полимерные нановолокна наносятся на подложку с разбросом по ширине в 2 – 3 см.

При дальнейшем повышении значений напряжения, соответствующих электрическому потенциалу эмиттера +28 и коллектора -9 кВ, на расстоянии 12 см при расходе 0,55 мл/ч процесс стабильного электроформования нарушается. Конус Тейлора становится нестабилен, капля прядильного раствора под действием электричества хаотично изменяет свой размер, и процесс формирования нановолокон становится прерывистым. Подобная картина наблюдается и при расстоянии 10 см, когда электрический потенциал эмиттера составляет +29 кВ и коллектора -9, что соответствует расходу прядильного раствора 0,65 мл/ч. При данных параметрах электроформования стабильным процесс остается при расстоянии от эмиттера до коллектора 8 см. При дальнейшем увеличении напряжения и расхода прядильного раствора стабильности не удалось добиться, поведение конуса Тейлора, а также полимерной струи стано-

вится схожим с поведением прядильного раствора из ПВС марки Arkofil при его пороговых значениях параметров электроформования [138, с. 15; 148, с. 11; 149, с. 151].

Аналогичный порядок поиска описан в исследовании [135], проведенном учеными Центра химической инженерии (Санкт-Петербург).

Таблицы параметров процесса электроформования для различных марок ПВС представлены ниже (табл. 3.3–3.4).

Таблица 3.3 – Параметры процесса электроформования ПВС марки Arkofil [150, с. 291; 151, с. 9].

Электрический потенциал, кВ	эмиттера	+20	+22	+24	+26	+28	+29	+29
	коллектора	-5	-6	-7	-8	-9	-9	-9
Максимальный расход полимера, мл/ч		0,4	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,8
Расстояние от эмиттера до коллектора, см	8	-	+	+	+	-	-	-
	10	-	+	+	+	+	+	-
	12	-	-	+	+	+	+	-

*+ – стабильно, - – нестабильно.

Таблица 3.4 – Параметры процесса электроформования ПВС марки Selvol 205 [138, с. 15].

Электрический потенциал, кВ	эмиттера	+20	+22	+24	+26	+28	+29	+29
	коллектора	-5	-6	-7	-8	-9	-9	-9
Максимальный расход полимера, мл/ч		0,2	0,25	0,4	0,55	0,6	0,65	0,7
Расстояние от эмиттера до коллектора, см	8	+	+	+	+	+	+	-
	10	-	+	+	+	+	-	-
	12	-	+	+	+	-	-	-

*+ – стабильно, - – нестабильно.

Критерием эффективности процесса электроформования при условии стабильности его протекания и получения бездефектных нановолокон или волокон с прогнозируемым и контролируемым дефектом может быть принят расход прядильного раствора. Данный показатель часто упоминается в литературе в качестве критерия, так как он однозначно характеризует производительность электроформовочной установки, и его значение достаточно легко определить [4, с. 325; 12, с. 151; 13, с. 23; 26, с. 147].

Также в литературе для оценки производительности электроформовочной установки описано использование плотности нанесения материала или покрытия, которое применяется в случае, когда электроформование осуществляется из ванны с прядильным раствором, поскольку в таком случае невозможно оценить его расход [36]. Однако практика показывает, что применение данного критерия возможно только в том случае, если материал хорошо снимается с подложки без миграции фрагментов нановолокнистого материала на подложку. Затруднения при снятии материала с подложки могут возникнуть при повышенной их адгезии, а также в случае получения экстратонких материалов.

Кроме того, оценка поверхностной плотности материала, полученного из водного раствора полимера, не является достаточно точной, так как при электроформовании возможно неполное испарение растворителя, то есть на массу взвешиваемого участка материала оказывает влияние его остаточная влажность, на которую воздействует влажность воздуха в помещении.

Порядок поиска рационального режима электроформования из раствора ПВС марки Arkofil представлен на рисунке 3.5. Черными точками обозначены значения расхода прядильного раствора при таких параметрах работы установки, при которых процесс электроформования оказался нестабильным, белыми – при которых процесс стабилизировался. Общее количество исследованных сочетаний параметров электроформования составило 111, из которых 36 вариантов позволяли достигнуть высокой стабильности процесса.

В результате статистической обработки экспериментальных данных в натуральных величинах была получена модель, описывающая влияние электрического потенциала эмиттера и расстояния от эмиттера до коллектора на расход прядильного раствора, мл/ч:

$$Q = 1,043527 - 0,136596 \cdot P_э - 0,006654 \cdot L^2 + 0,004382 \cdot P_э^2 + 0,005097 \cdot L \cdot P_э, \quad (3.1)$$

где $P_э$ – электрический потенциал эмиттера, кВ; L – расстояние от эмиттера до коллектора, см.

Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,992$.

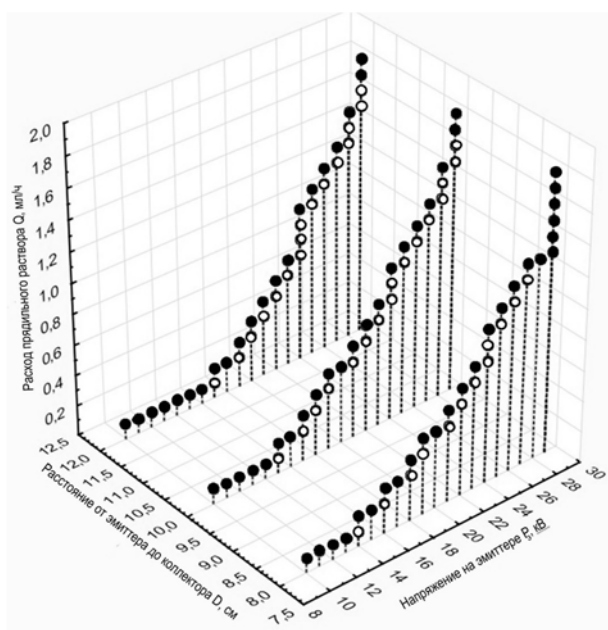


Рисунок 3.5 – Оценка стабильности процесса электроформования нановолокнистых материалов

Показатель электрического потенциала коллектора был исключен из модели, так как он коррелирует с показателем электрического потенциала эмиттера, что связано с тем фактом, что при процессе электроформования для обеспечения его стабильности требуется одновременное повышение их значений. Экспериментально установлено, что оптимальные значения электрических потенциалов эмиттера $P_э$ и коллектора $P_к$ связаны следующим соотношением:

$$P_к = 26 - 11,5 \cdot \sqrt[3]{P_э}. \quad (3.2)$$

Зависимость расхода прядильного раствора от электрического потенциала эмиттера и межэлектродного расстояния представлена на рисунке 3.6.

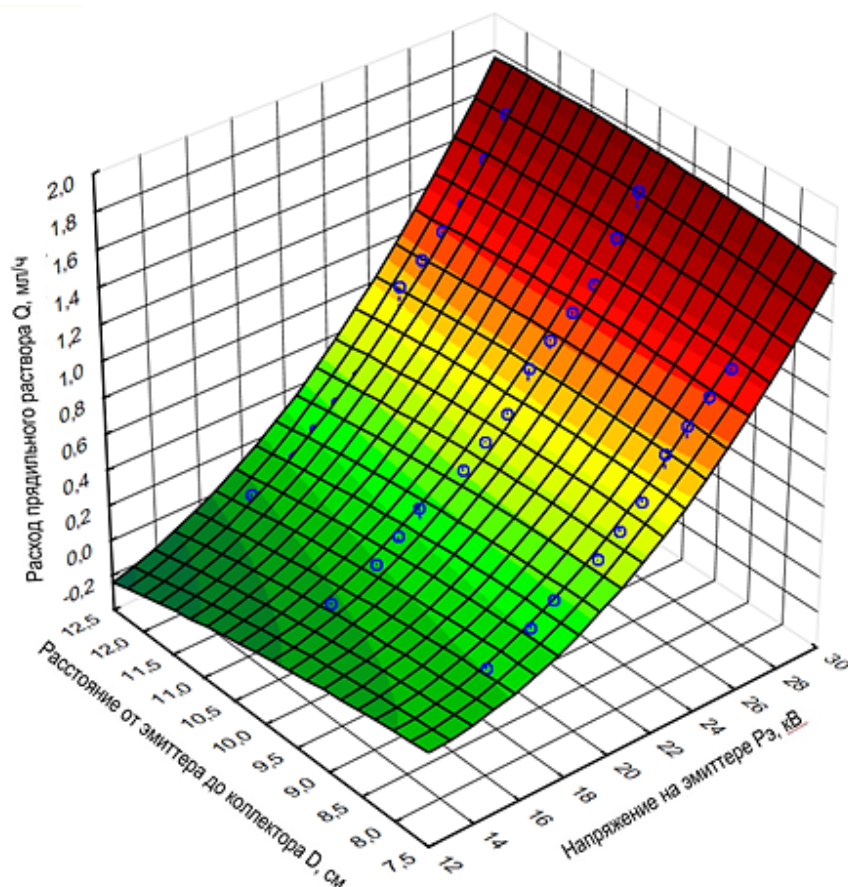


Рисунок 3.6 – Зависимость расхода прядильного раствора от электрического потенциала эмиттера и расстояния от эмиттера до коллектора

Оценка значимости коэффициентов модели (3.1) представлена в таблице 3.5:

Таблица 3.5 – Оценка значимости коэффициентов регрессионной модели расхода прядильного раствора

Коэффициент	Оценка	Табличное значение критерия Стьюдента (t = 9)	Расчетное значение критерия Стьюдента t-значение
a ₀	1,043527	2,040	5,180
a ₂	-0,136596		-7,350
a ₁₁	-0,006654		-4,585
a ₂₂	0,004382		9,313
a ₁₂	0,005097		3,986

Для упрощенных расчетов, позволяющих определить значения расхода прядильного раствора, предложена модель, описывающая влияние на него электрического потенциала эмиттера, поскольку фактор расстояния от эмиттера до коллектора влияет на значения расхода в незначительной степени:

$$Q = 0,85115 - 0,12926 \cdot P_3 + 0,00533 \cdot P_3^2. \quad (3.3)$$

Коэффициент детерминации модели (3.3) составил $R^2 = 0,984$. Оценка значимости коэффициентов представлена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Оценка значимости коэффициентов регрессионной модели расхода прядильного раствора

Коэффициент	Оценка	Табличное значение критерия Стьюдента (t = 9)	Расчетное значение критерия Стьюдента t-значение
a ₀	0,85115	2,035	3,08285
a ₂	-0,12926		-5,04169
a ₂₂	0,00533		9,17734

Полученные модели позволяют с достаточной для практических целей точностью прогнозировать расход прядильного раствора ПВС в чистом виде при проведении процесса электроформования нановолокнистых материалов в зависимости от параметров процесса. Исследования показали, что при электроформовании нановолокнистых материалов, покрытий и структур с добавлением таргет-компонентов данные зависимости поведения расхода прядильного раствора от расстояния от эмиттера до коллектора и электрического потенциала эмиттера сохраняются, при этом наблюдается снижение расхода раствора на 20 – 40 % [152, с. 030002-7]. Конкретные данные о снижении расхода прядильного раствора в зависимости от вида используемого таргет-компонента [153, с. 150] приведены в главе 5.

Аналогичным образом осуществлен поиск рациональных параметров процесса электроформования материалов из раствора ПВС мар-

ки Selvol 205, при которых процесс протекает стабильно. Установлено, что максимальный расход прядильного раствора при стабильном процессе электроформования составил 0,65–0,8 мл/ч [138, с. 18; 154, с. 15].

В качестве пути повышения расхода прядильного раствора предложено добавление в раствор этилового спирта для повышения электропроводности раствора и снижения его поверхностного натяжения.

В результате проведения эксперимента установлено, что наибольший расход прядильного раствора наблюдался при электроформовании материала из раствора, содержащего 20 % этилового спирта, что является предельной концентрацией данного компонента. Максимальный расход прядильного раствора при стабильном процессе, который достигается при расстоянии между формирующими электродами 12 см и разности потенциалов 29 кВ, равен 2,0 мл/ч, что сопоставимо с максимальным расходом раствора на основе ПВС Arkofil. [155, с. 45]. Экспериментальные зависимости расхода раствора от напряжения на эмиттере и соответствующие им сглаженные кривые представлены на рисунке 3.7.

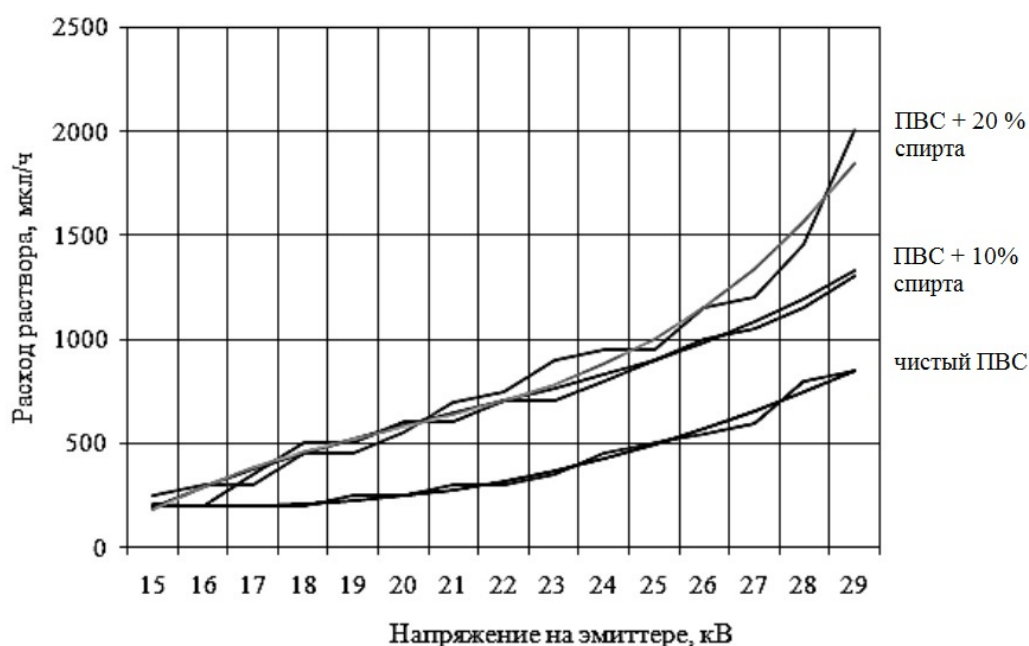


Рисунок 3.7 – Зависимость расхода раствора ПВС марки Selvol 205 от напряжения на эмиттере

Важно отметить, что добавление этилового спирта повышает стоимость прядильного раствора, а также накладывает ограничения на проведение процесса электроформования с точки зрения пожарной безопасности, так как пары этилового спирта являются легко воспламеняемыми.

Таким образом, было принято решение для производства водорастворимых нановолокнистых материалов использовать ПВС марки Arko-

fil. При этом наиболее эффективными являются следующие параметры процесса:

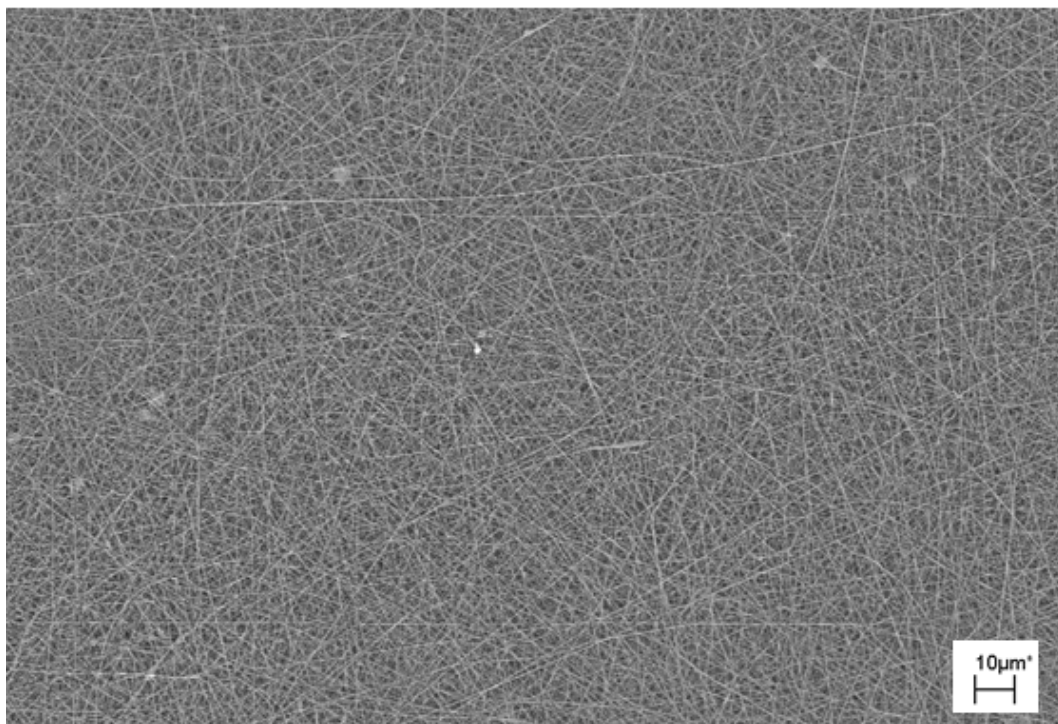
- расстояние от эмиттера до коллектора 10–12 см,
- электрический потенциал эмиттера +28–+29 кВ,
- электрический потенциал коллектора -9 кВ.

3.3 Определение влияния состава растворов и параметров процесса электроформования на структуру и морфологию получаемых неоднородных нановолокнистых материалов

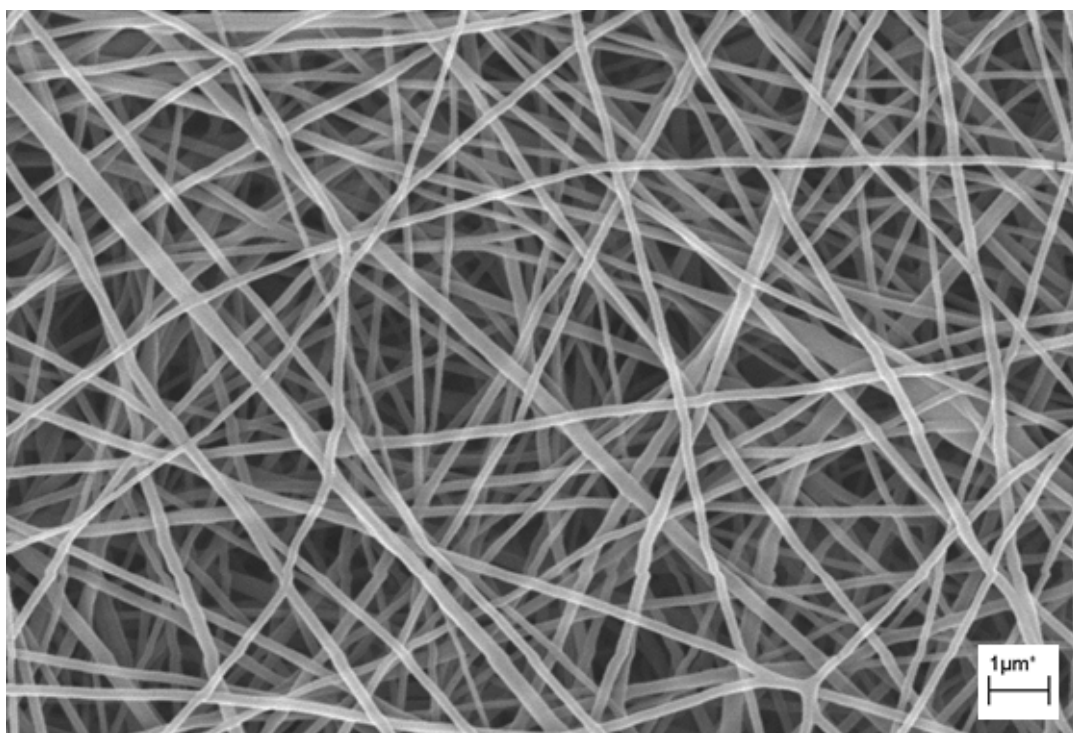
В ходе работы были проведены исследования образцов нановолокнистых материалов с различным содержанием глицерина (0, 4, 7 и 10 %), для которых удалось добиться стабильного процесса электроформования. Для установления структуры полученных образцов использован метод сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Изображения поверхности волокнистого материала при разном увеличении приведены на рисунках 3.8, 3.9, 3.10 и 3.11, соответственно.

Установлено, что в случае, когда требуется получить материал с нановолокнистой структурой и четкими границами нановолокон, рекомендуемое содержание глицерина в растворе не должно превышать 8 %. Однако, если стоит цель наработать материал, состоящий из плотной сетки или пленки, содержащих наноразмерные поры, то рекомендуется производить электроформование из раствора, содержащего от 8 до 10 % глицерина – превышение данных пороговых значений существенно влияет на структуру и морфологию получаемых нановолокнистых материалов, а также на сам процесс электроформования.

Следовательно, для получения нанопористой сетки с механизмом таргет-доставки лекарства может быть рекомендовано добавление в прядильный раствор 8–10 % таргет-компонента. Также отмечено, что во всех образцах, полученных с добавлением глицерина, данный компонент фактически не формирует отдельные волокна, а обволакивает волокна, сформированные из ПВС.

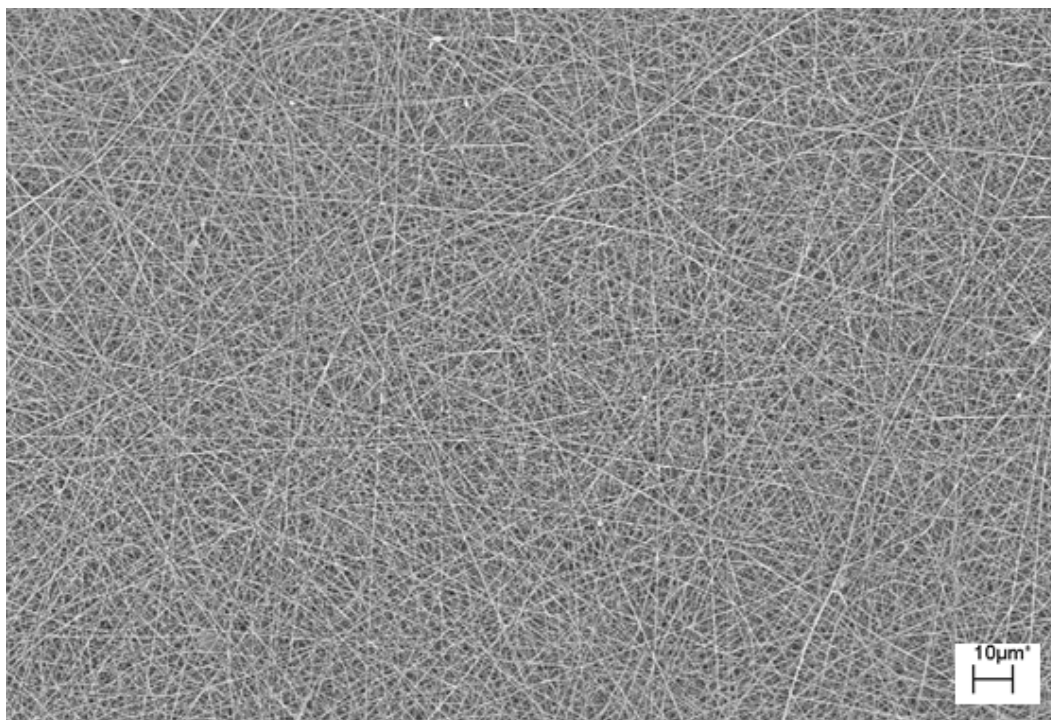


а

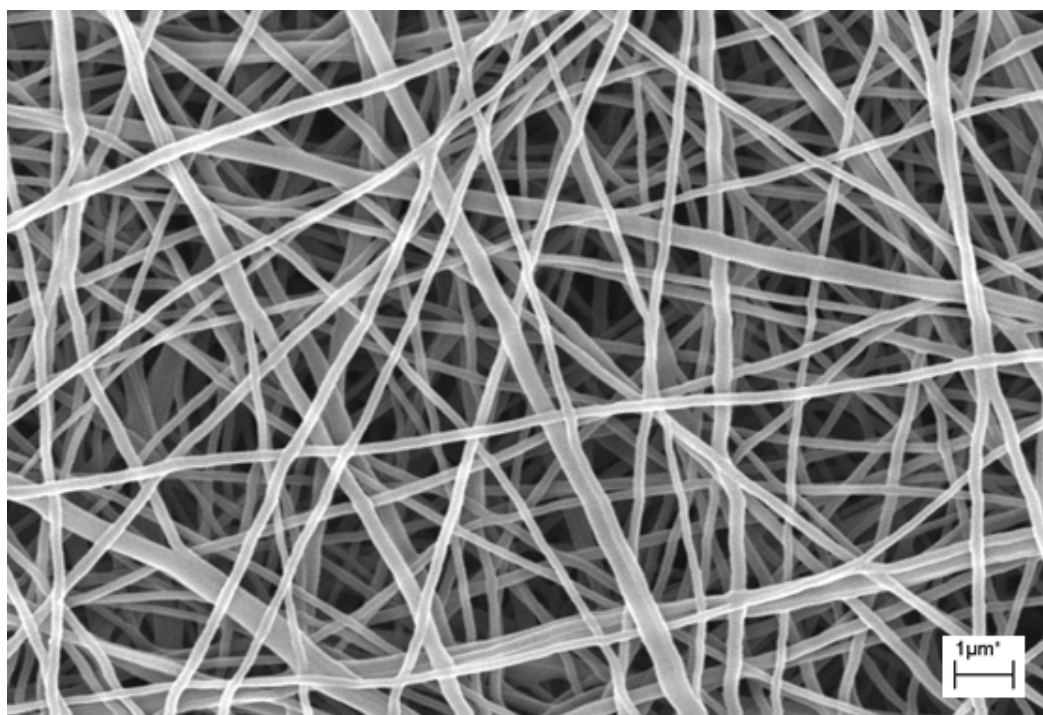


б

Рисунок 3.8 – Изображения нановолокнистого материала, полученного при электроформовании 14%-ного раствора ПВС, при увеличении в:
а – 1000 раз; б – 15000 раз

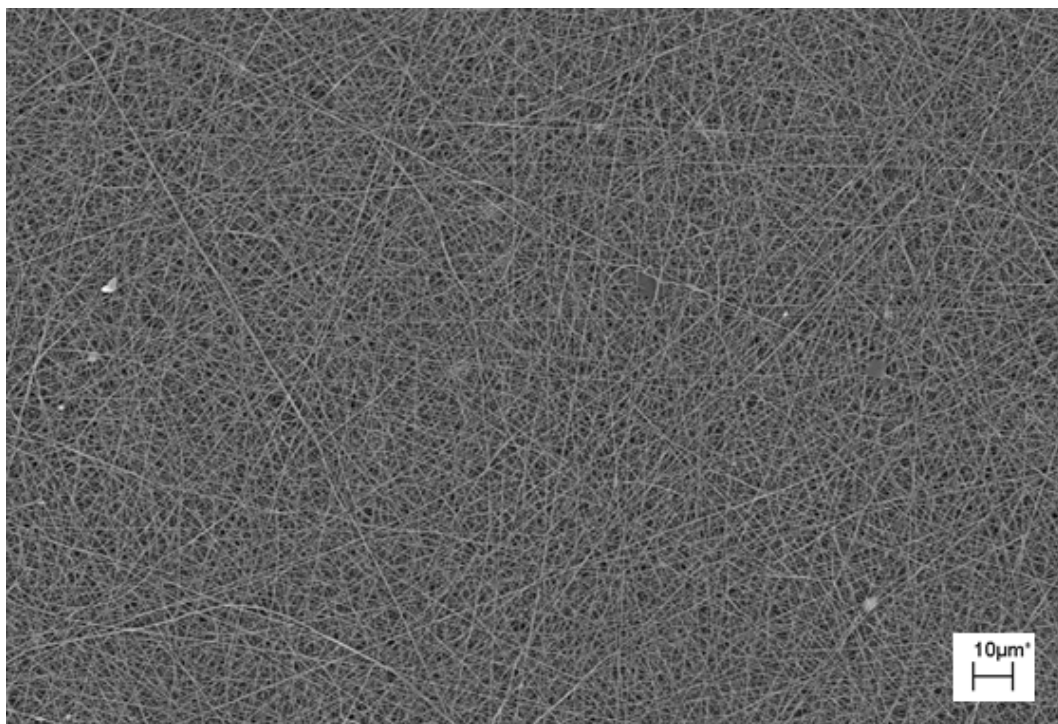


а

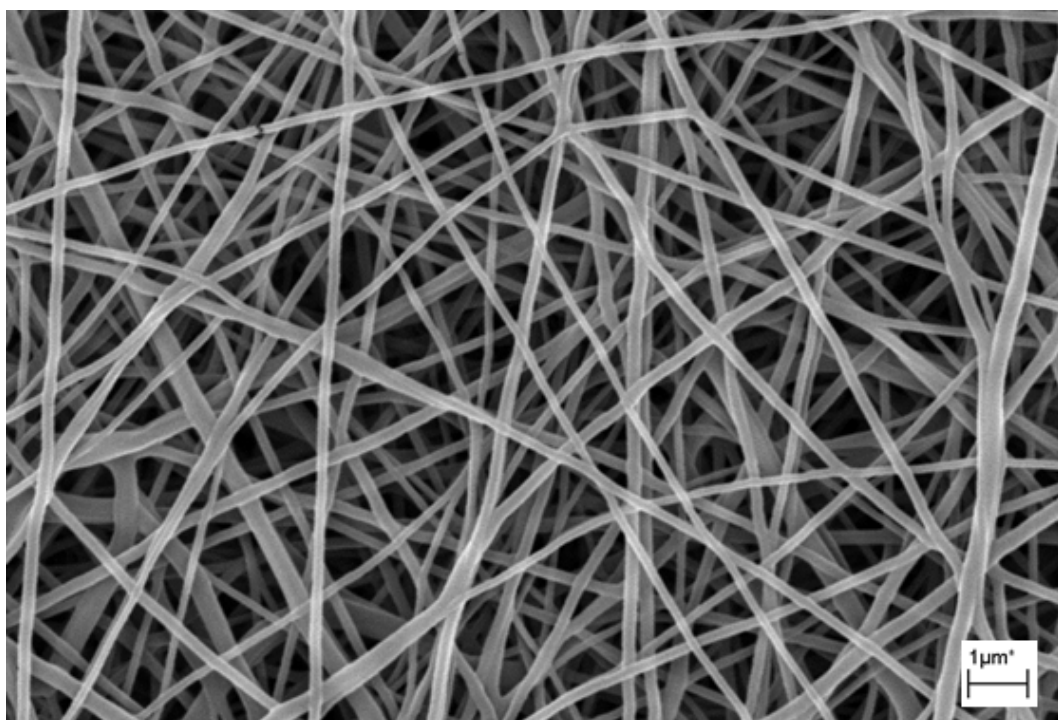


б

Рисунок 3.9 – Изображения нановолокнистого материала, полученного при электроформовании 14%-ного раствора ПВС с добавлением 4 % глицерина, при увеличении в: а – 1000 раз, б – 15000 раз

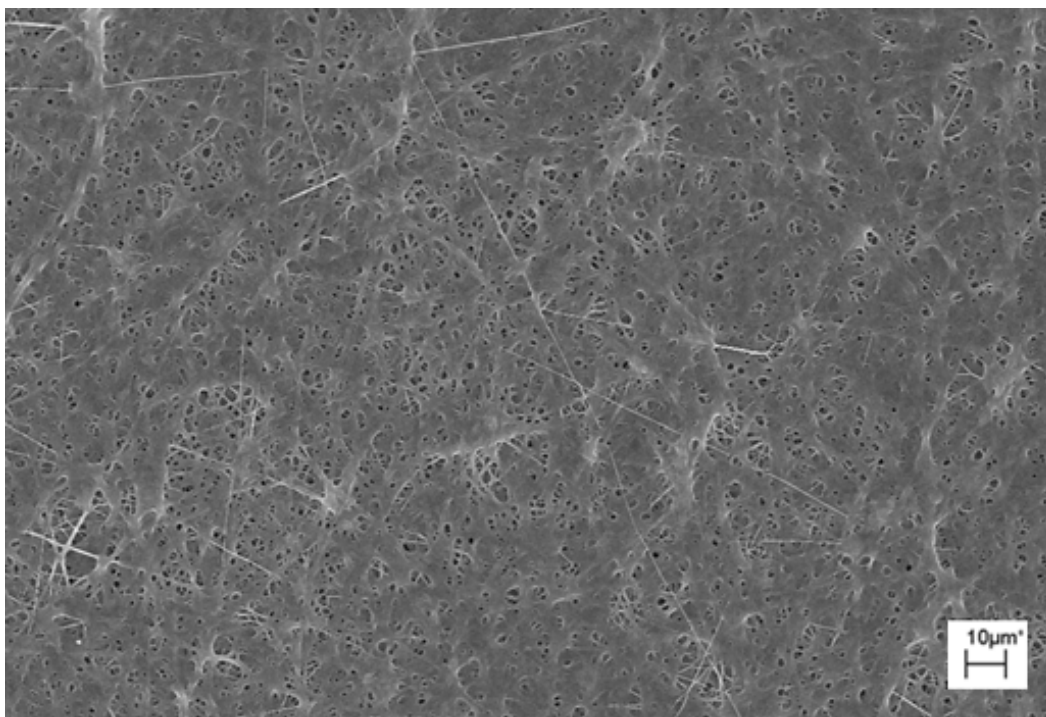


а

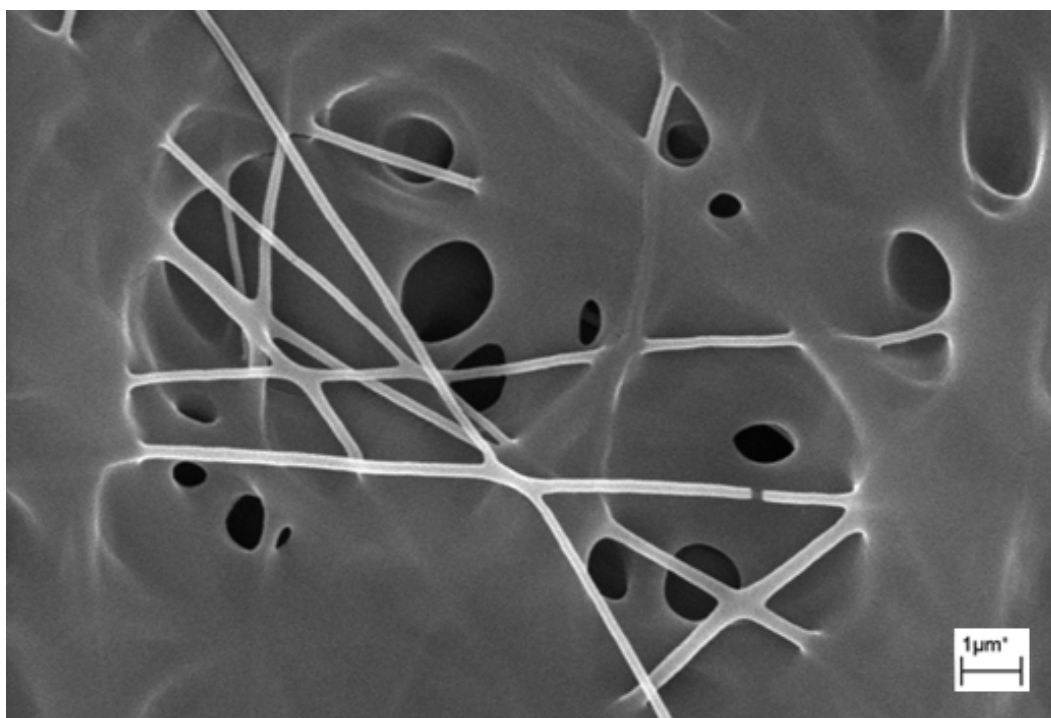


б

Рисунок 3.10 – Изображения нановолокнистого материала, полученного при электроформовании 14%-ного раствора ПВС с добавлением 7 % глицерина, при увеличении в: а – 1000 раз; б – 15000 раз



а



б

Рисунок 3.11 – Изображения нановолокнистого материала, полученного при электроформовании 14%-ного раствора ПВС с добавлением 10 % глицерина, при увеличении в: а – 1000 раз; б – 15000 раз

Для дальнейших исследований при получении образцов нановолокнистых материалов использованы те варианты растворов, при электроформовании которых получаемый нановолокнистый материал имел

четкую структуру. С их использованием в различном сочетании расходов осуществлена наработка 9 образцов материалов. Расход прядильного раствора задавался в трех значениях: 1,0, 1,3, 1,6 мл/ч, расстояние от эмиттера до коллектора составляло 10 см, электрический потенциал эмиттера +29 кВ, электрический потенциал коллектора -9 кВ, частота вращения коллектора 250 мин⁻¹. В качестве подложки использовалась бумага с нанесенным на принтере слоем черной краски. Изображения поверхности волокнистого материала при разном увеличении приведены на рисунках 3.12, 3.13 и 3.14, соответственно.

Анализ экспериментальных данных показал, что изменение диаметров электроформованных нановолокон при росте расхода прядильного раствора полимера в чистом виде составляет 2–9 %, при этом для растворов, содержащих таргет-компонент глицерин, диаметры нановолокон несущественно снижаются (табл. 3.7) [156, с. 45].

Таблица 3.7 – Характеристики электроформованных нановолокон

Концентрация компонентов раствора	Расход прядильного раствора, мл/ч	Среднее значение диаметра волокна, нм	Коэффициент вариации, %
14 % ПВС	1,0	157,45	29,92
	1,3	171,77	21,86
	1,6	175,60	23,54
14 % ПВС + 4 % глицерин	1,0	212,44	16,10
	1,3	185,73	24,21
	1,6	186,39	28,29
14 % ПВС + 7 % глицерин	1,0	198,36	24,46
	1,3	197,76	21,61
	1,6	182,19	24,28

В результате статистической обработки экспериментальных данных в натуральных величинах получена модель (3.4), описывающая влияние расхода прядильного раствора на диаметр волокна без добавления таргет-компонента глицерина:

$$d = 138 + 24 \cdot Q, \quad (3.4)$$

где d – диаметр волокна без добавления таргет-компонента глицерина, нм; Q – расход прядильного раствора, мл/ч.

Установлено, что изменение диаметра волокна за счет добавления таргет-компонента глицерина в прядильный раствор описывается следующей моделью (3.5):

$$\Delta d = \frac{270}{Q^3} \cdot \frac{\beta}{12 + \beta^2}, \quad (3.5)$$

где Δd – изменение диаметра волокна за счет добавления таргет-компонента глицерина в прядильный раствор, нм; β – процент глицерина в прядильном растворе, %.

На основании вышеуказанных моделей была построена следующая модель (3.6), описывающая влияние расхода прядильного раствора и содержание в нем таргет-компонента глицерина на среднее значение диаметра получаемых волокон:

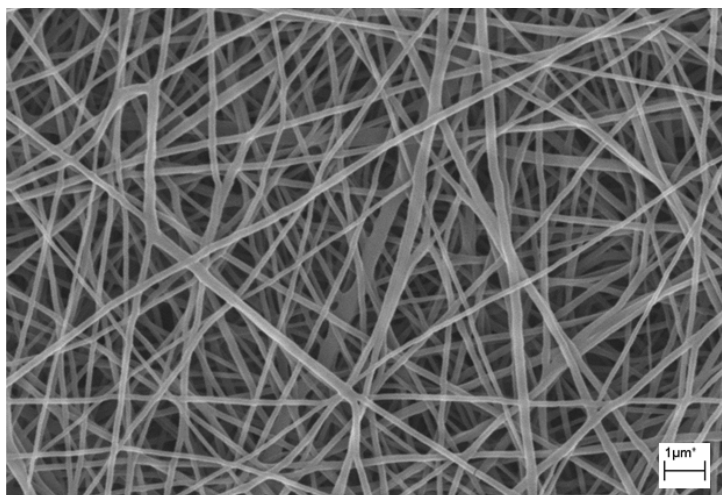
$$D = d + \Delta d = 138 + 24 \cdot Q + \frac{270}{Q^3} \cdot \frac{\beta}{12 + \beta^2}, \quad (3.6)$$

где D – диаметр волокна, нм.

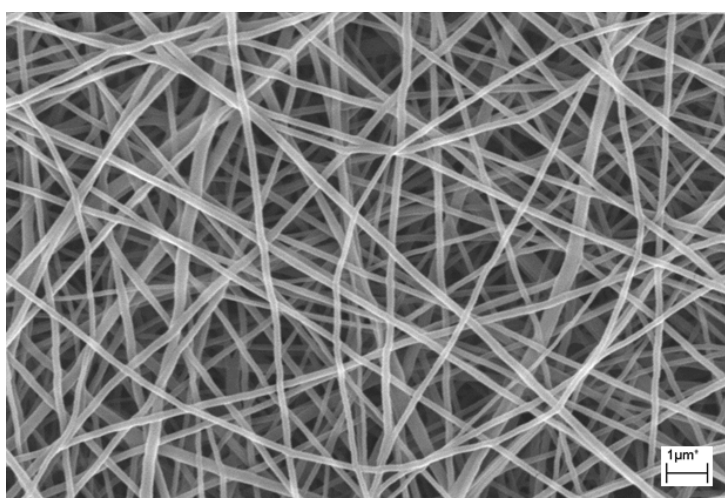
Отклонение расчетных данных от фактических не превышает 8 %, что является приемлемым для инженерных расчетов с учетом достаточно высокой вариативности значений прогнозируемого показателя (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Расчетные и фактические значения диаметров электроформованных нановолокон

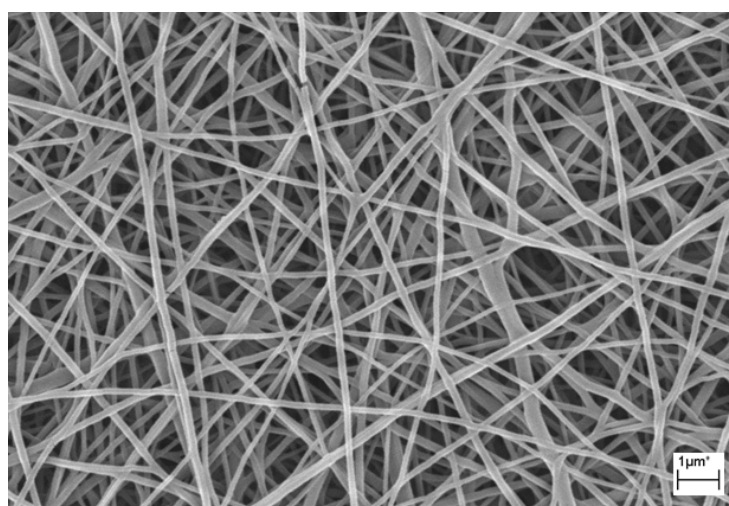
Концентрация компонентов раствора	Расход прядильного раствора, мл/ч	Фактическое среднее значение диаметра волокна, нм	Расчетное среднее значение диаметра волокна, нм
14 % ПВС	1,0	157,45	162,00
	1,3	171,77	169,20
	1,6	175,60	176,40
14 % ПВС + 4 % глицерин	1,0	212,44	200,57
	1,3	185,73	186,76
	1,6	186,39	185,82
14 % ПВС + 7 % глицерин	1,0	198,36	192,98
	1,3	197,76	183,30
	1,6	182,19	183,96



а

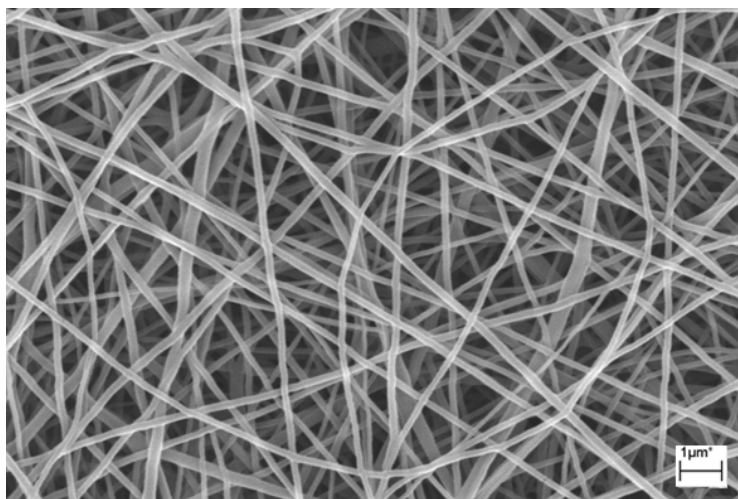


б

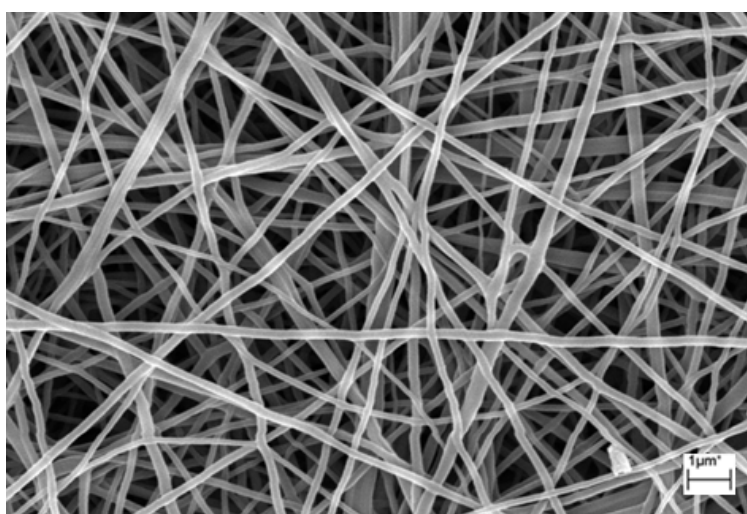


в

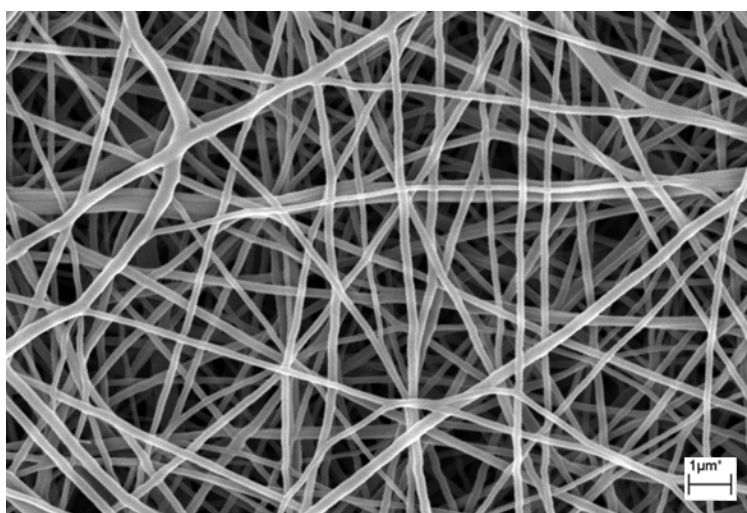
Рисунок 3.12 – Изображения нановолокнистого материала ($\times 15000$)
из 14%-ного раствора ПВС при расходе:
а – 1,0 мл/ч; б – 1,3 мл/ч; в – 1,6 мл/ч



а

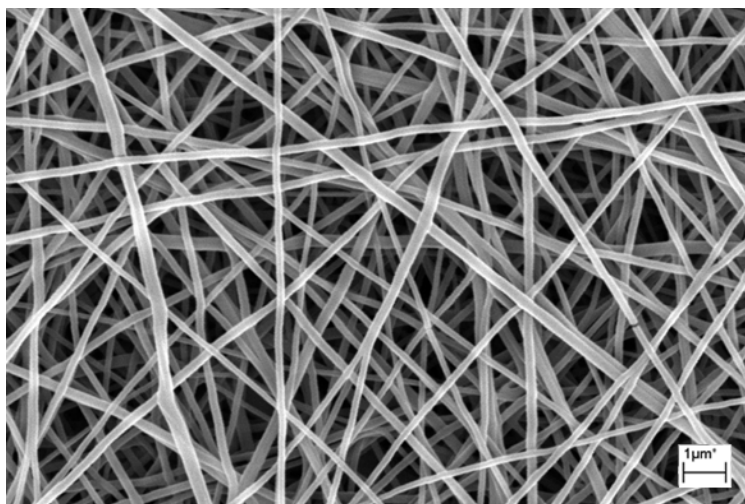


б

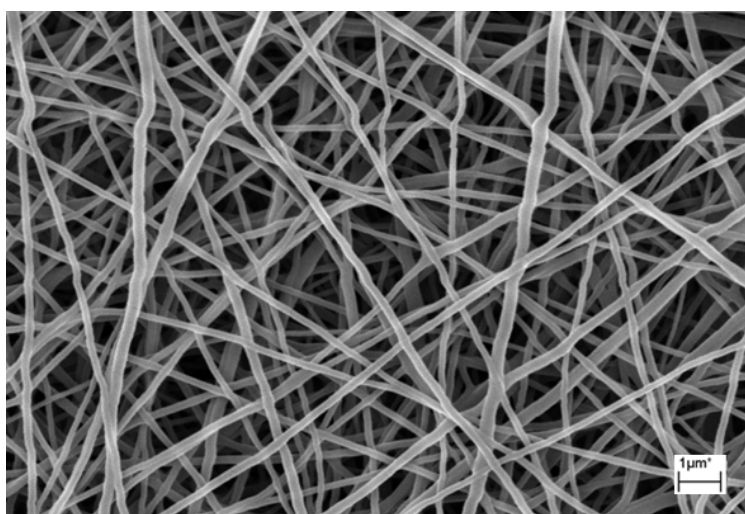


в

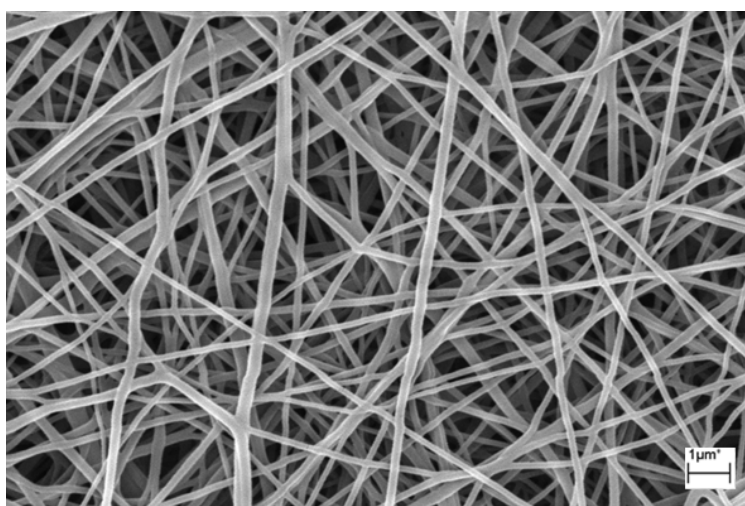
Рисунок 3.13 – Изображения нановолокнистого материала ($\times 15000$) из 14%-ного раствора ПВС с добавлением 4 % глицерина при расходе:
а – 1,0 мл/ч; б – 1,3 мл/ч; в – 1,6 мл/ч



а



б



в

Рисунок 3.14 – Изображения нановолокнистого материала ($\times 15000$) из 14%-ного раствора ПВС с добавлением 7 % глицерина при расходе:
а – 1,0 мл/ч; б – 1,3 мл/ч; в – 1,6 мл/ч

Таким образом, для производства медицинских материалов с механизмом таргет-доставки лекарств может быть рекомендовано использовать глицерин. При этом, если целью стоит создание нанопористой сетки с механизмом таргет-доставки, рекомендовано добавление в прядильный раствор 8–10 % таргет-компонента глицерина. В том случае, если требуется получение материала с четкой структурой, содержание таргет-компонента глицерина в прядильном растворе не должно превышать 8 % [157, с. 79]. Анализ экспериментальных данных и математических моделей позволяет заранее спрогнозировать морфологические и структурные характеристики электроформованного нановолокнистого материала, получаемого из ПВС и таргет-компонента глицерина.

3.4 Сравнительный анализ использования прядильных головок разных конструкций для электроформования нановолокнистых материалов

Процесс электроформования на установке Fluidnatek LE-50 может осуществляться с использованием прядильных головок двух основных конструкций:

- стандартная головка, содержащая одну иглу;
- коаксиальная головка, содержащая две иглы, одна из которых располагается концентрично внутри другой.

В литературе отмечается, что применение коаксиальной головки позволяет вырабатывать двухслойные нановолоконные конструкции со структурой «ядро – оболочка» [79, с. 1929]. В связи с этим проведено исследование по определению влияния конструкции прядильной головки на структуру электроформованных волокон.

Для проведения исследований приготовлены три варианта растворов, составы которых приведены в таблице 3.9. С использованием трех растворов в различном сочетании (табл. 3.10) осуществлена наработка четырех нановолокнистых материалов. Суммарный расход растворов при наработке составил 1,5 мл/ч. При использовании коаксиальной головки устанавливались равные расходы растворов, подаваемых через каждую иглу.

Таблица 3.9 – Составы растворов, использованных при проведении исследований

№ раствора	Состав, %
1	Вода – 86 %, ПВС – 14 %
2	Водный раствор ПВС (14 %) – 90 %, раствор глицерина (85 %) – 10 %
3	Водный раствор ПВС (16 %) – 90 %, раствор глицерина (85 %) – 10 %

В процессе электроформования при использовании коаксиальной прядильной головки наблюдалось смешивание растворов из внутренней и внешней иглы на выходе из прядильной головки в конусе Тейлора до начала формирования полимерной струи. В связи с этим представляет интерес оценка влияния содержания различных компонентов в смешанном растворе на структуру волокнистого покрытия. С учетом одинакового расхода растворов, истекающих из внешней и внутренней игл коаксиальной головки, содержание каждого компонента в смешанном растворе может быть определено, как средневзвешенное значение для двух растворов, подаваемых в зону электроформования отдельно (табл. 3.10). При добавлении глицерина возникают два вида дефектов – застывшие капли формовочного раствора на поверхности материала, а также пряди (агломераты), состоящие из слипшихся при осаждении волокон, наличие которых часто объясняют как неполным высыханием волокон, так и с наличием в прядильном растворе нерастворившихся остатков волокнообразующего полимера и твердых добавок, а также воздушных пузырьков [158, с. 93].

Таблица 3.10 – Среднее содержание компонентов в растворах

№ образца	Стандартная головка	Коаксиальная головка		Среднее содержание компонента в растворах, %		
		Внутренний капилляр	Внешний капилляр	ПВС	глицерин	вода
1	Раствор 1	-	-	14,0	-	86,0
2	Раствор 3	-	-	14,4	8,5	77,1
3	-	Раствор 3	Раствор 2	13,7	8,5	77,8
4	-	Раствор 3	Раствор 1	14,2	4,3	81,5

В случае добавления в раствор глицерина наличие агломератов объясняется первой причиной, так как глицерин хорошо растворяется в воде, но медленнее высыхает при движении струи от прядильной головки до коллектора. Следовательно, можно сделать вывод о том, что данные дефекты в основном представляют собой сгустки глицерина. Размер сгустков не превышает 20 мкм.

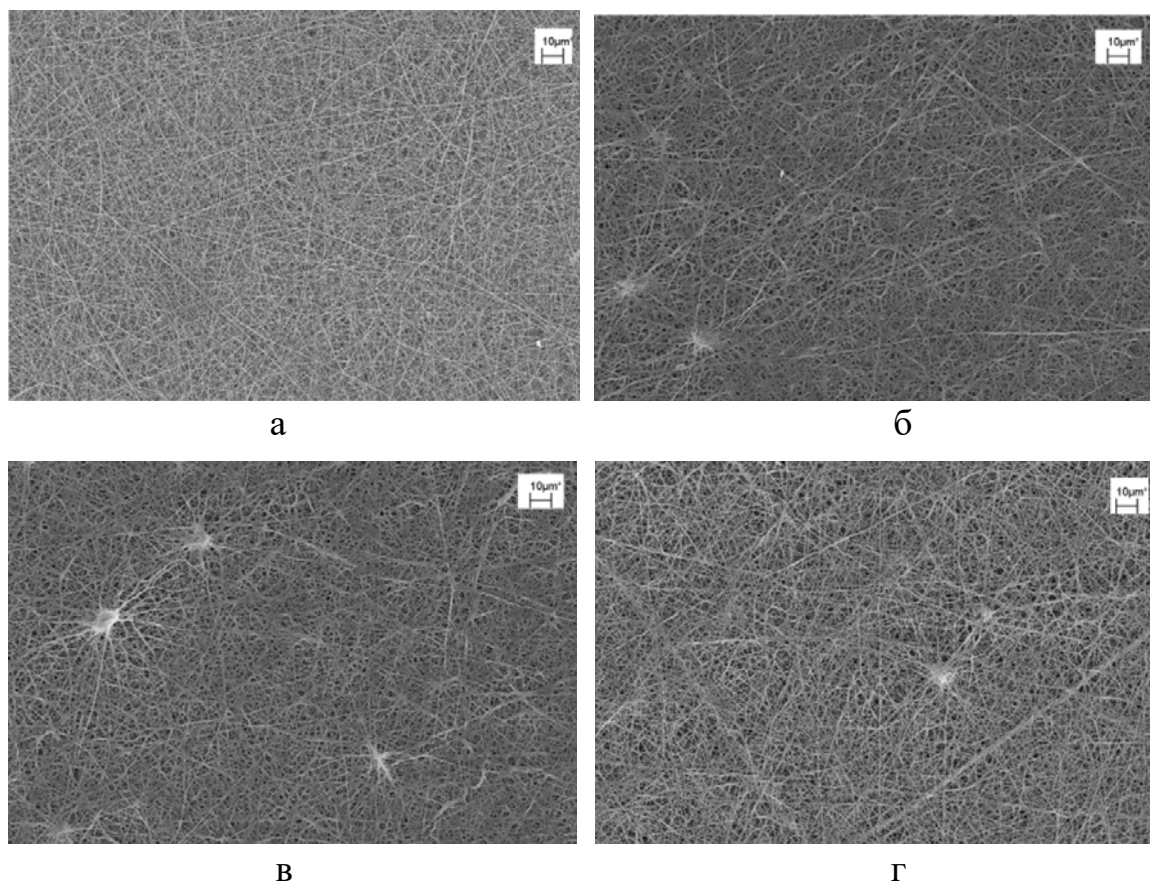


Рисунок 3.15 – Изображения электроформованных материалов разного состава, полученные при увеличении в 1000 раз:
а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4

Анализируя изображения волокнистых покрытий (рис. 3.16), полученные при увеличении в 15000 раз, можно отметить, что во всех образцах с добавлением глицерина, данный компонент фактически не формирует отдельных волокон, а обволакивает волокна, сформированные из ПВС. Особенно наглядно это видно на тех участках, на которых пересекаются отдельные волокна. Некоторые участки волокон из ПВС не покрываются глицерином, о чем свидетельствует тот факт, что по диаметру и внешнему виду они соответствуют волокнам образца 1.

По равномерности структуры участки покрытия образцов 2, 3 и 4, на которых отсутствует скопление глицерина, визуально отличаются друг от друга незначительно. Установлено, что для минимизации количества дефектов электроформование из растворов ПВС с добавлением глицерина целесообразно осуществлять с использованием стандартной прядительной головки, а содержание глицерина не должно превышать 8 %, что подтверждает вывод, полученный в результате исследований, описанных в разделе 3.3.

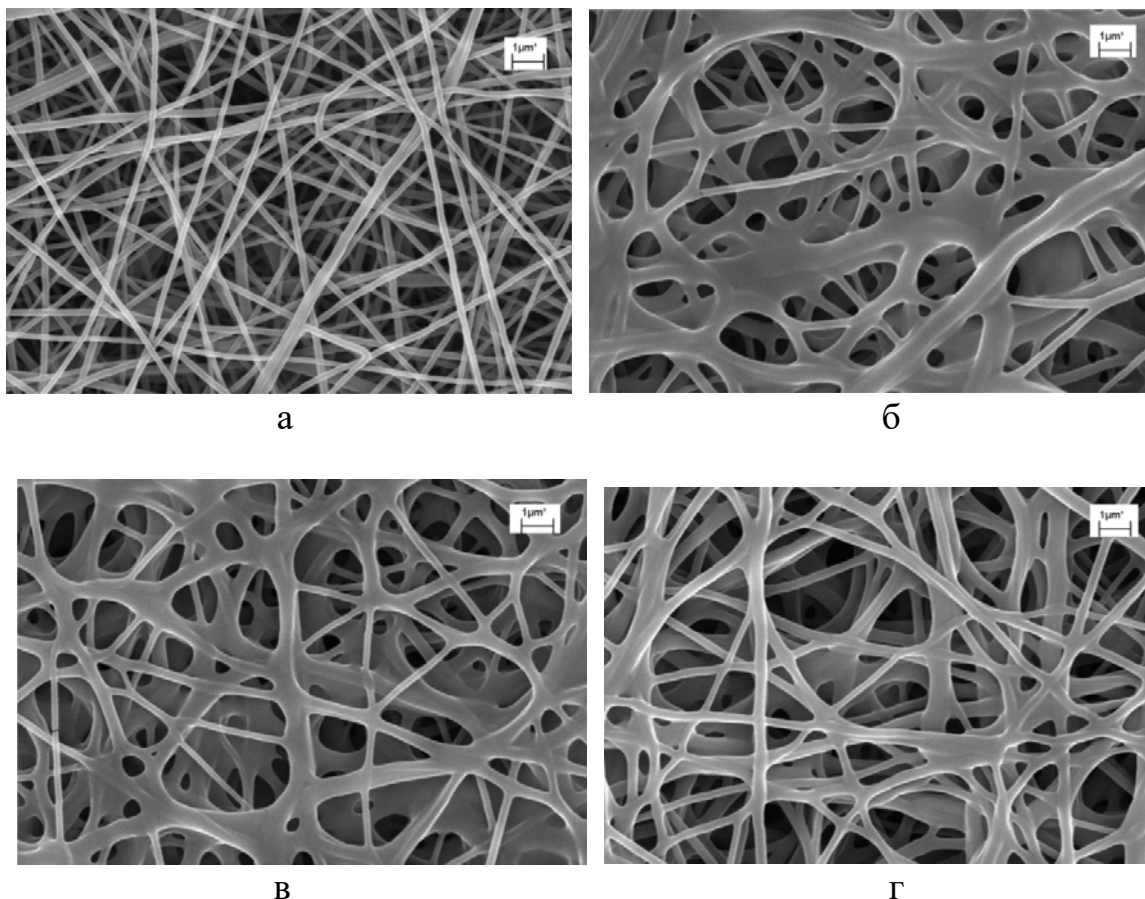


Рисунок 3.16 – Изображения электроформованных материалов разного состава, полученные при увеличении в 15000 раз:
а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4

3.5 Обоснование закона распределения нановолокон по диаметру в материалах, полученных методом электроформования

Попытки математически описать структуру и морфологию нановолокон, полученных из различных полимеров, предпринимались неоднократно. При этом единой точки зрения о законе распределение нановолокон по диаметру на данный момент не сформировалось.

Анализ литературных источников показал, что распределение нановолокон по диаметру описывается разными законами [24, с. 29; 147; 159, с. 3306; 160, с. 1123; 161, с. 892; 162, с. 4226; 163, с. 128], в связи с чем сравнение средних величин диаметров нановолокон будет не совсем корректным. При этом важно обращать внимание не только на изменение среднего значения, но и на асимметрию закона и поле рассеяния значений диаметра. Поэтому возникает необходимость в математическом описании морфологии электроформованных материалов и оценке формы распределения диаметров нановолокон в них.

В литературе распределение диаметра достаточно часто описывается логарифмически нормальным законом [159, с. 3306; 160, с. 1123; 161, с. 892; 162, с. 4226; 163, с. 128]. Однако в публикациях встречается и точка зрения о том, что значения диаметров волокон различных текстильных материалов распределены по нормальному (гауссовскому) закону. Авторы объясняют свое мнение тем фактом, что все нановолокна в материале изготавливаются одновременно [164, с. 23]. При этом сторонниками теории о нормальном распределении диаметров нановолокон признается тот факт, что очень часто гистограммы распределения диаметров волокна далеки от нормального распределения, и могут быть описаны крайне сложными законами распределения. Представляется некорректным описывать данные распределения как подчиненные нормальному закону, и в связи с этим некоторыми сторонниками данной теории было предложено комбинировать несколько распределений для приближения вида их комбинации к реальной форме [164, с. 23].

Разработка обоснования закона распределения диаметров нановолокон должна основываться на анализе самого процесса электроформования. Известно, что электроформование нановолокон происходит за счет воздействия электрического поля на раствор или расплав полимера, удерживаемый за счет его собственного поверхностного натяжения на конце капилляра. При процессе электроформования можно выделить четыре области (рис. 3.17) [26, с. 147]: базовая область – заряженная поверхность раствора на конце капилляра; область струи, где раствор движется вдоль прямой линии; область формирования, где струи многократно расщепляются; область сбора оседающих на поверхность подложки или коллектора нановолокон.

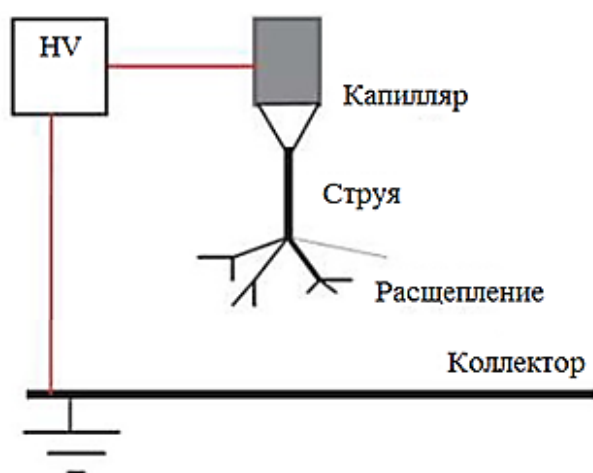


Рисунок 3.17 – Различные области электроформовочной экструзии [26]

Очевидно, что формирование нановолокна происходит в области, где полимерная струя расщепляется. Значения диаметров электроформованных волокон будут зависеть от двух основных факторов: расщеп-

ления и вытягивания. Если принять допущение о том, что процесс вытягивания на всех этапах формирования нановолокна происходит одинаково, то основное влияние на характер морфологии волокон, а именно закон распределения их диаметров, оказывает именно процесс расщепления.

Поскольку в области электроформования не выявлено исследований, математически описывающих углубленно процесс расщепления и поведение полученных нановолокон, в ходе исследования были проанализированы схожие процессы расщепления или дробления частиц, описанные в других областях знания.

Академик А. Н. Колмогоров предложил математическую модель, аналитически объясняющую возникновение логнормального распределения размеров частиц при дроблении [165]. Впоследствии профессором А. Ф. Филипповым было внесено уточнение, что логарифмически нормальный закон распределения будет справедлив, если масса частицы будет заменена какой-либо иной характеристикой частицы, например, энергией, а механическое дробление – любым другим способом порождения одной частицей нескольких [166, с. 299]. В текстильной промышленности подтверждение данному закону распределения находится в исследовании процессов разрыхления и очистки волокон. Процессы деления частиц в материальных потоках, которые происходят при обработке клочков барабанными колковыми очистителями-рыхлителями, подчинены математическим зависимостям, и было установлено, что массы клочков подчиняются логарифмически нормальному распределению после 4–6 этапов разрыхления независимо от того, какому распределению они подчинялись вначале [167]. При этом скорость перехода распределения массы клочков к предельному логарифмически нормальному распределению зависит от соотношения вероятностей рыхления и разделения клочков. В дальнейшем тип распределения сохраняется, и изменяются лишь его параметры. При изменении вероятностных характеристик процесса по мере роста степени разрыхленности клочков переход к предельному закону распределения массы может либо замедлиться, либо привести к другим предельным законам распределения [168, с. 147].

Применение логнормального закона распределения для описания процесса дробления частиц справедливо при допущении о том, что скорость дробления (уменьшения размеров частиц) постоянна, то есть не зависит от размеров дробящихся частиц. В случае дробления твердых частиц, вызванного их соударением, очевидно, что с уменьшением размера частицы интенсивность ее соударений с другими частицами или деталями дробильного агрегата может уменьшаться в силу того, что вероятность столкновения с другими частицами снижается. А. Н. Колмогоровым высказано предположение о том, что зависимость скорости дробления от размеров частиц приводит к неприемлемости применения

логарифмически нормального закона распределения их размеров, что доказано математически в работе [169, с. 60]. Однако при анализе процесса формирования нановолокон расщепление струи прядильного раствора осуществляется не за счет взаимодействия с отдельных струй, а вследствие воздействия на них электрического поля. Таким образом, можно считать процесс расщепления струи стационарным при условии постоянства скорости расщепления струй на всем пути от эмиттера до коллектора. То есть если рассматривать процесс расщепления струи прядильного раствора по аналогии с процессом дробления частиц, то стабильным этот процесс можно считать в случае доказанного соответствия распределения диаметров нановолокон логнормальному закону.

Гипотеза о том, что распределение значений диаметров волокон в образце соответствует распределению, принимается при условии, что расчетное значение критерия Пирсона χ^2 меньше критического значения, определяемого с учетом доверительной вероятности и числа степеней свободы. Обработка результатов измерений осуществлялась с использованием программы Statistica for Windows. Значения критерия χ^2 сопоставлялись с критическими значениями $\chi^2_{кр}$ при заданной доверительной вероятности 0,99 и скорректированных значениях числа степеней свободы $f_{корр}$, установленных для каждого конкретного образца.

Анализ данных, представленных в таблице 3.11, показал, что распределение диаметров нановолокон образцов 1, 3 и 6 не соответствует нормальному закону. При этом в составе прядильных растворов для получения образцов 1 и 3 не был добавлен глицерин, а в образце 6 содержалось 4 % глицерина. Все образцы получены при стабильном процессе электроформования, и являются практически бездефектными. Таким образом, очевидно, что применение нормального закона для описания распределения нановолокон по диаметру в материалах, полученных методом электроформования, некорректно.

Таблица 3.11 – Характеристики электроформованных волокон

Номер образца	Содержание глицерина, %	Расход прядильного раствора, мл/ч	Нормальное распределение			Логнормальное распределение		
			χ^2	$\chi^2_{кр}$	$f_{корр}$	χ^2	$\chi^2_{кр}$	$f_{корр}$
1	0	1,0	18,23	9,21	2	4,76	9,21	2
2	0	1,3	4,81	9,21	2	0,33	9,21	2
3	0	1,6	27,80	9,21	2	8,31	9,21	2
4	4	1,0	4,00	9,21	2	2,59	11,36	3
5	4	1,3	6,81	11,36	3	1,67	11,36	3
6	4	1,6	13,47	6,64	1	3,22	6,64	1
7	7	1,0	5,47	13,28	4	1,38	11,36	3
8	7	1,3	4,38	9,21	2	0,56	9,21	2
9	7	1,6	6,77	11,36	3	1,56	9,21	2

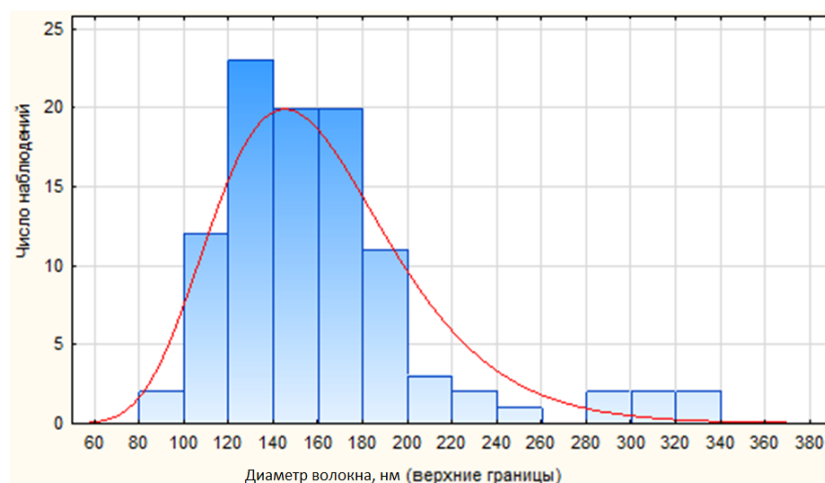
Далее было проверено соответствие закона распределения диаметров электроформованных волокон логнормальному закону. Анализ данных показал, что распределение диаметров электроформованных волокон для всех полученных образцов соответствует логарифмически нормальному. При этом для всех них наблюдалась правосторонняя асимметрия.

Для образцов рассчитаны основные параметры распределения: математическое ожидание диаметра волокна D , коэффициент вариации CV_d и коэффициент асимметрии закона распределения A , представленные в таблице 3.12. Гистограммы логнормального распределения образцов представлены на рисунках 3.18–3.20. Отклонения расчетных значений средней величины диаметра волокна от фактических не превышает 6%, а в восьми опытах из девяти – составляет менее 3 %.

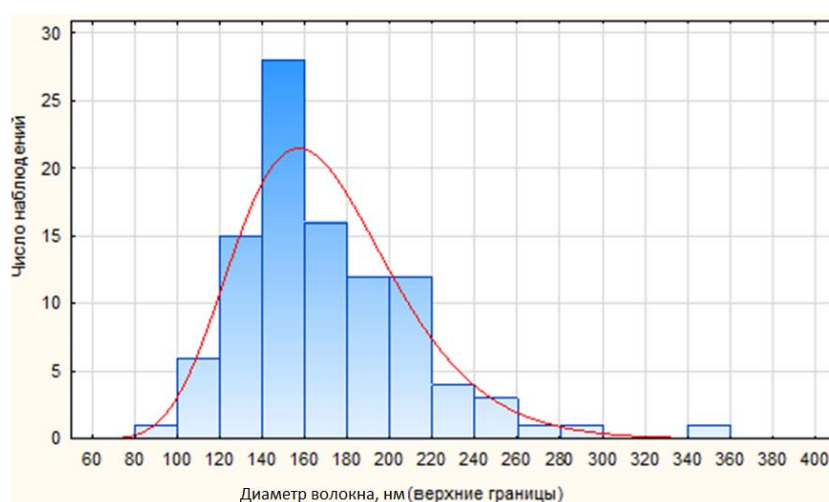
Таблица 3.12 – Характеристики электроформованных волокон

Номер образца	Параметры закона распределения		D , нм	CV_d , %	A
	M	Σ			
1	5,08	-0,096	161,78	30,23	0,29
2	5,13	-0,062	170,18	24,50	0,19
3	5,18	-0,110	178,29	32,27	0,33
4	5,31	-0,045	202,41	20,93	0,13
5	5,23	-0,071	186,63	26,23	0,21
6	5,23	-0,095	187,30	30,11	0,29
7	5,27	-0,048	194,71	21,69	0,14
8	5,21	-0,068	183,32	25,71	0,21
9	5,20	-0,067	180,79	25,44	0,20

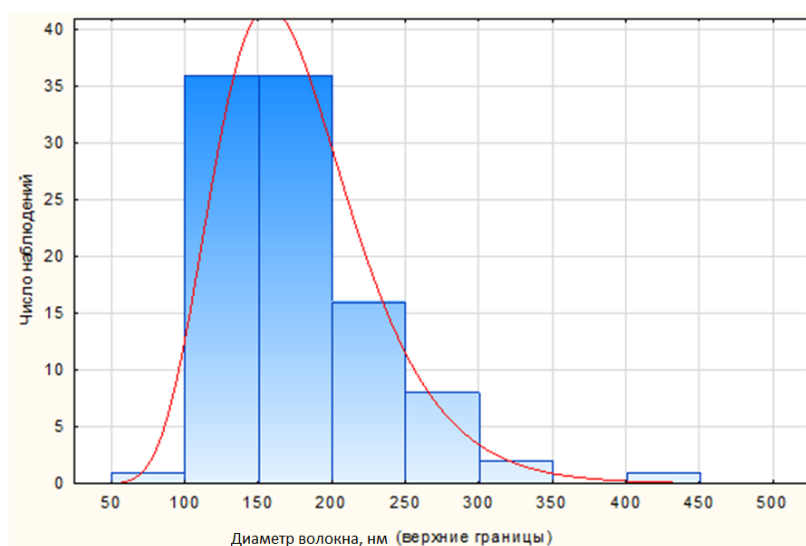
Установлено, что при добавлении таргет-компонента (глицерина) диаметр волокна увеличивается на 20–25 % при расходе прядильного раствора 1 мл/ч. Однако при расходе прядильного раствора полимера 1,3 мл/ч и более диаметр повышается в меньшей степени. Асимметрия полученных логнормальных распределений значений диаметров нановолокон в большинстве образцов является незначительной и в большинстве случаев не превышает 0,25 [170, с. 126].



а

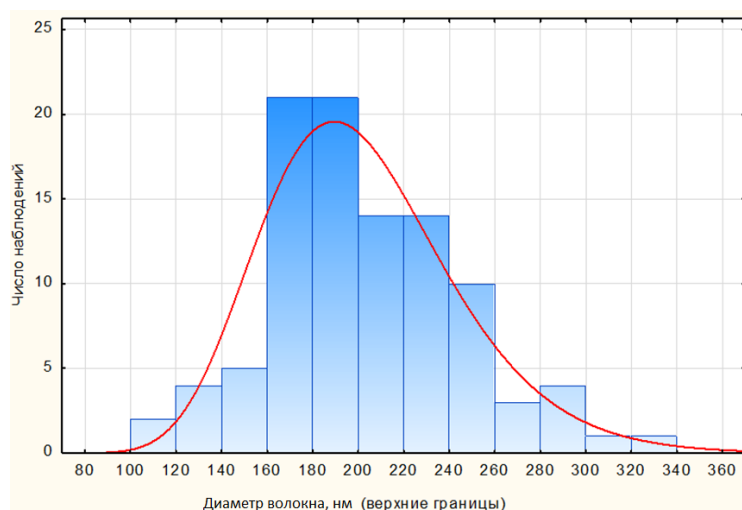


б

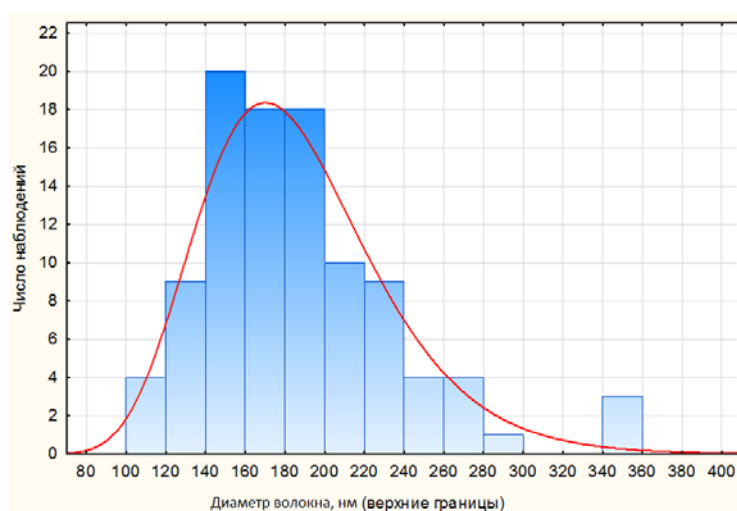


в

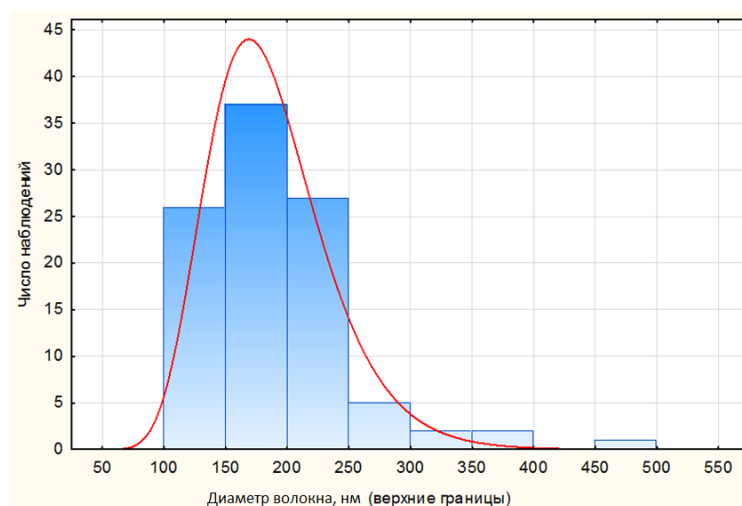
Рисунок 3.18 – Гистограммы логнормального распределения диаметров волокон образцов материалов из раствора ПВС образцов:
а – 1; б – 2; в – 3



а

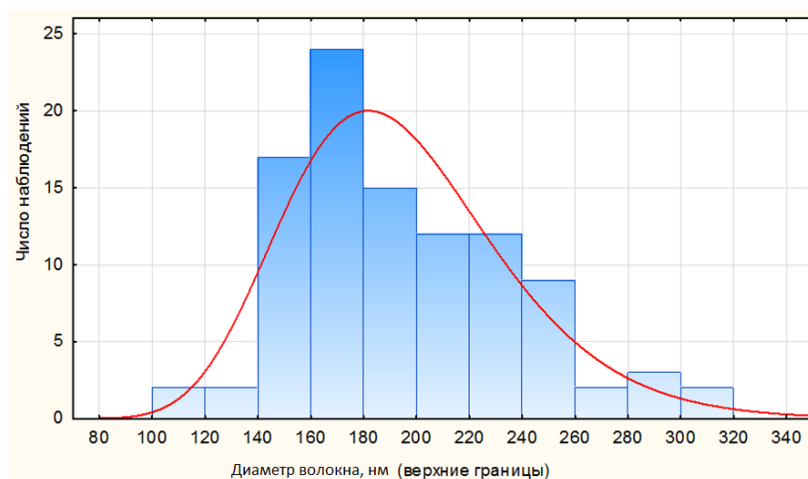


б

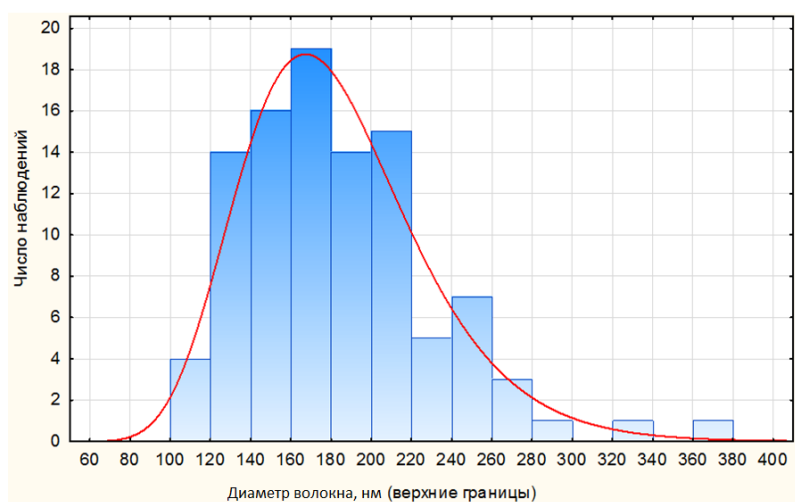


в

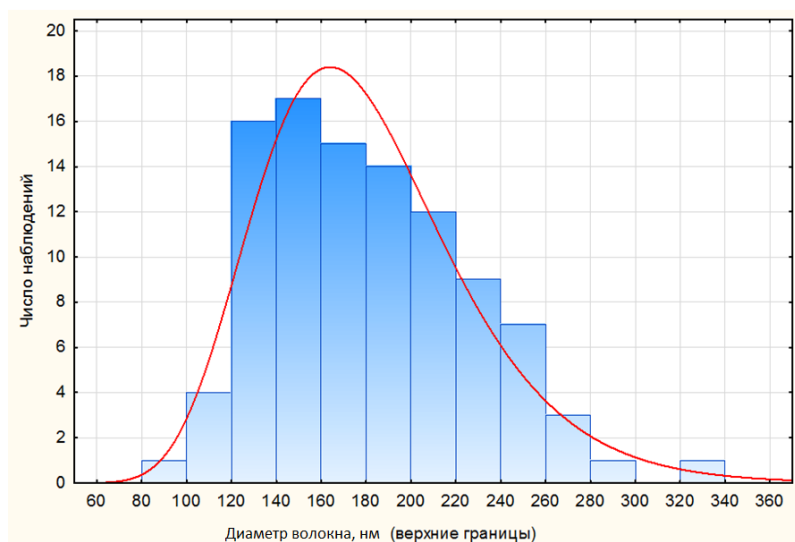
Рисунок 3.19 – Гистограммы логнормального распределения диаметров волокон образцов материалов из раствора ПВС с добавлением 4 % глицерина образца: а – 4; б – 5; в – 6



а



б



в

Рисунок 3.20 – Гистограммы логнормального распределения диаметров волокон образцов материалов из раствора ПВС с добавлением 7 % глицерина образца: а – 7; б – 8; в – 9

Можно заключить, что в результате анализа структуры нановолокнистых материалов разного состава доказано, что распределение волокон по диаметру в образцах, полученных при стабильном протекании процесса электроформования, соответствует логнормальному закону. Таким образом, подтверждена гипотеза о том, что расщепление струи прядильного раствора в зоне между эмиттером и коллектором установки может рассматриваться по аналогии с процессом дробления частиц в других отраслях производства. При этом соответствие распределения логнормальному закону может использоваться в качестве одного из критериев стабильности процесса электроформования.

4. ОЦЕНКА СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1 Анализ материалов, используемых в качестве подложки для электроформования нановолокнистых материалов

Как отмечалось в главе 1, нановолокна обладают специфическими свойствами, не характерными для материалов аналогичного состава, размеры которых находятся в пределах микро- и макродиапазонов. Кроме свойств, определяемых функцией материалов, интерес представляют следующие свойства: разрывная нагрузка и удлинение, адгезионная прочность соединения с подложкой, а также профиль растворения, оцениваемый для биodeградируемых и растворимых медицинских материалов, который определяется в основном составом прядильного раствора. На адгезионную прочность непосредственное влияние оказывает вид подложки. Деформационные характеристики материала также косвенно зависят от выбора подложки, так как при отделении образца от подложки возможно образование дефектных участков, что приводит к снижению прочности материала и его преждевременному разрыву при растяжении. Следовательно, качество получаемых материалов в значительной степени определяется выбранным видом подложки.

При выборе материала подложки необходимо учитывать, как назначение формируемого материала с нановолокнистым покрытием, так и требования технологии электроформования. Подложки для медицинских материалов должны быть нетоксичны, удобны в эксплуатации, не должны оказывать влияния на процесс электроформования. Материалы, производство которых предполагает нанесение полимера на подложку, могут использоваться вместе с ней или сниматься предварительно перед использованием. В таком случае подложка выполняет роль транспортировочного средства, призванного сохранить полученный нановолокнистый материал и не допустить его повреждения и/или изменения его ключевых эксплуатационных характеристик. При этом важнейшим условием применения конкретной подложки является возможность снятия наработанного материала без повреждения и деформации, а также без миграции частиц подложки на нановолокнистый материал.

Анализ тканей и нетканых полотен, производимых предприятиями Республики Беларусь для нужд медицины, показал, что в качестве экспериментальных вариантов подложки могут быть использованы нетканые текстильные материалы, выпускаемые на ОАО «Светлогорск-Химволокно», например, СпанБел и Спанлейс. Данные материалы широко применяются в легкой промышленности для пошива медицинской

и специальной защитной одежды, различных предметов санитарно-гигиенического назначения. Основными достоинствами материалов являются доступные цены, возможность стерилизации, нетоксичность, отсутствие аллергических реакций, устойчивость к воздействию кислот и щелочей. Однако нетканые материалы обладают ворсистостью, что вызывает прилипание нанесенного нановолокнистого материала, из-за чего возникают проблемы с его снятием без повреждения. В случае получения изделий, которые используются без снятия материала с подложки, использование нетканых материалов является вполне приемлемым.

Также в качестве подложки при проведении процесса электроформования могут применяться ткани из синтетических монопнитей или комплексных нитей. Такие ткани пропускают воздух и не вызывают аллергии, они легкие и тонкие, при этом отличаются высокой прочностью, обладают низким уровнем гигроскопичности, износостойкие. В качестве экспериментального варианта подложки в данной работе была выбрана полиэфирная ткань, произведенная из комплексных нитей, основные характеристики которой представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технические показатели полиэфирной ткани

Наименование показателя	Значение показателя
Вид переплетения	полотняное
Линейная плотность, текс: по основе	7,2
по утку	8,4
Плотность нит./10 см: по основе	400
по утку	300
Поверхностная плотность, г/м ²	54,3

В качестве подложки при получении нановолокнистых материалов может использоваться офсетная бумага как в чистом виде, так и с нанесением краски для улучшения визуализации получаемого покрытия для оценки его характеристик, таких, как площадь нанесения покрытия и его равномерность. Для данных целей чаще всего применяется бумага с нанесением черной краски. Можно отметить, что офсетная бумага с краской при высоких механических свойствах, позволяющих в том числе оценить легкость снятия наработанного материала с подложки, обладает токсичностью, вследствие чего не может эксплуатироваться в медицине.

Проведенный анализ позволяет рекомендовать для проведения исследований процесса получения нановолокнистых материалов на основе ПВС использовать в качестве подложек полиэфирную ткань и черную офсетную бумагу.

4.2 Оценка адгезии нановолокнистого покрытия к подложке

4.2.1 Анализ существующих методов оценки адгезии покрытий

Нановолокнистый материал в процессе электроформования налипает на подложку и может необратимо с ней склеиваться и не сниматься. Отрыв материала при местном склеивании происходит с образованием микропор и дефектов, с миграцией на него частиц подложки, требует большого усилия для снятия. Также материал может иметь плохое сцепление с подложкой и отслаиваться, что вследствие чего вызывать проблемы с транспортировкой. На рисунке 4.1 а видно, что нановолокнистый материал отделяется от подложки неравномерно. В некоторых местах на подложке остаются крупные фрагменты покрытия (рис. 4.1 б), а на покрытии возникают перфорированные участки, что является недопустимым. При отслаивании покрытия часть волокон остается на подложке [171, с. 32].

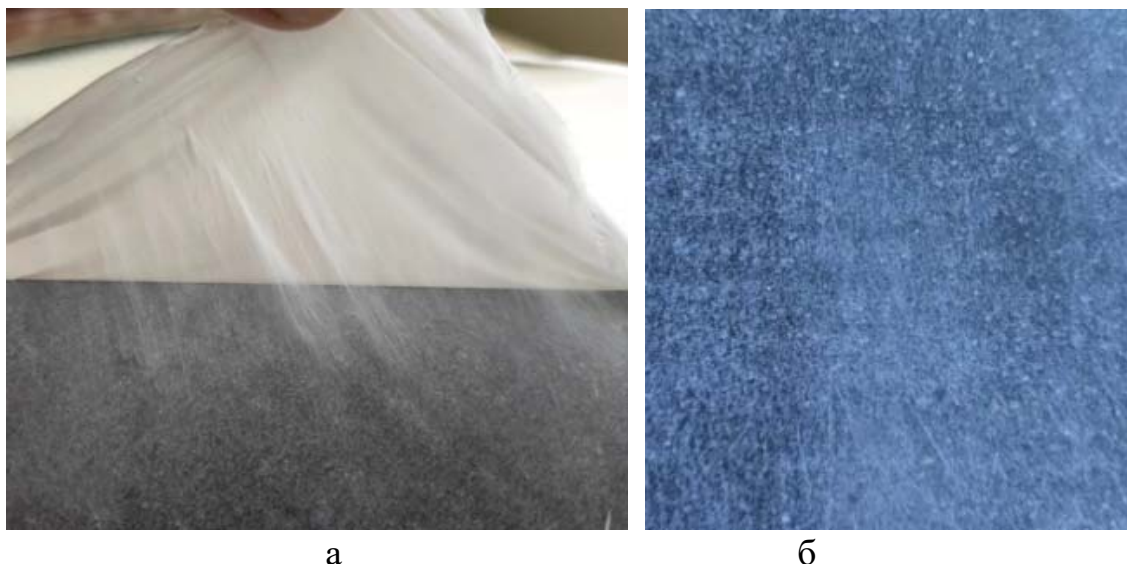


Рисунок 4.1 – Процесс снятия нановолокнистого материала с подложки

В связи с этим при производстве нановолокнистых материалов и покрытий особенное внимание необходимо уделить исследованию влияния вида подложки и состава прядильного раствора на адгезию покрытия к подложке, влияния режимов электроформования на адгезию.

Об адгезии, как правило, судят по результатам измерений адгезионной прочности соединения «адгезив-субстрат», которая определяется экспериментально различными методами [172, с. 7].

Важно отметить, что внешнее усилие, вызывающее отделение адгезива от субстрата, тратится не только на преодоление сил адгезии, но и на другие побочные процессы. Наиболее значительные из них – деформация адгезива вследствие одновременного отрыва от поверхно-

сти субстрата, преодоление механического зацепления адгезива и субстрата, возникшего из-за шероховатости поверхности или электрических сил в случае, если в результате контакта адгезива и субстрата возникает двойной электрический слой. Кроме того, сила сопротивления отслаиванию определяется случайным распределением дефектов на поверхности раздела «адгезив-субстрат» [172, с. 8].

Согласно литературным источникам [172, с. 8], адгезия покрытия количественно оценивается с помощью метода отрыва от поверхности, который может быть осуществлен путем одновременного разделения адгезива и субстрата по всей площади контакта нормальной силой, путем последовательного отрыва нормальной или тангенциальной силой отрыва.

Оценка адгезии применяется в различных областях знания, в том числе и в медицине для оценки соответствия техническим требованиям изделий медицинских (МИ) пластырного типа согласно ГОСТ Р 53498-2019 «Изделия медицинские пластырного типа. Общие технические требования. Методы испытаний», которые подвергаются тестированию по методике определения сопротивления отслаиванию клеевого слоя [173], которое проверяют методами отслаивания под углом 90° и 180° .

Сущность данных методов заключается в измерении усилия, необходимого для отделения клеевого слоя испытуемого образца МИ пластырного типа от металлической пластины, отнесенного к единице ширины пробы. Схемы реализации методов оценки адгезии представлены на рисунке 4.2, где a – направление усилия отрыва (зависит от модели испытательной машины), b – ширина образца.

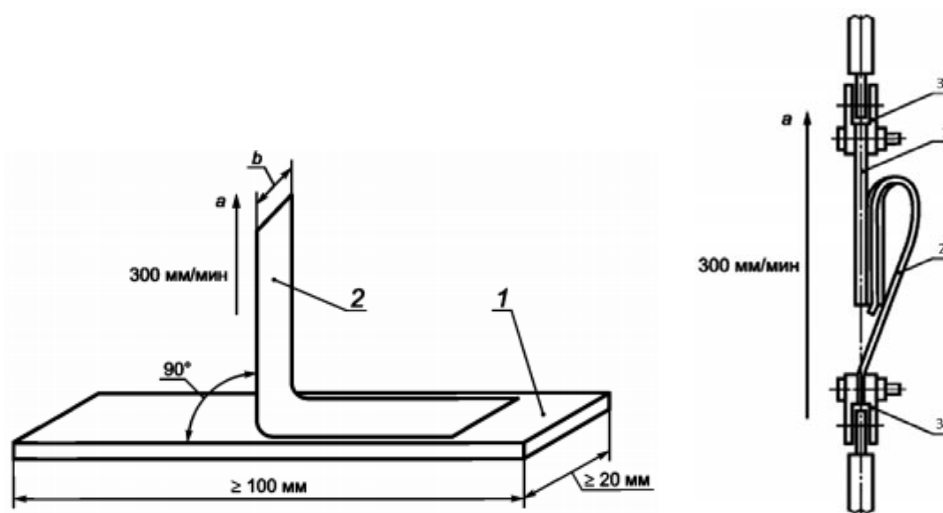


Рисунок 4.2 – Схема отслаивания клеевого слоя МИ пластырного типа под углом 90° [8], где 1 – металлическая пластина; 2 – образец для испытаний; 3 – зажимы

Для оценки сопротивления отслаиванию клеевого слоя МИ согласно ГОСТ Р 53498-2019 требуется машина испытательная по ГОСТ 28840, обеспечивающая необходимую предельную нагрузку, предел допускаемой погрешности измерения – ± 1 % от измеряемой нагрузки, скорость передвижная захвата – (300 ± 30) мм/мин, а также приспособление для сохранения постоянного угла отслаивания 90° .

В связи с этим для оценки адгезии нановолокнистых материалов к подложке было проведено испытание на устройстве, разработанном исследователями Белорусского национального технического университета [174, с. 40], обеспечивающем постоянство угла отслаивания. Данное устройство определяет усилие сопротивления отрыву гибкого материала с адгезивом от жесткой пластины, закрепляемой на подвижной в горизонтальном направлении каретке, установленной на направляющих качения, обеспечивающих, благодаря малой величине сил трения, саморегулируемое поддержание в процессе испытания угла отслаивания, равного 90° .

Для оценки возможности использования описанного устройства в качестве объектов исследования были выбраны два образца нановолокнистых материалов шириной 3 см (рис. 4.3). Для получения первого образца в качестве подложки использовалась бумага с нанесенным на принтере слоем черной краски. Для второго образца подложкой выступала полиэфирная ткань.



Рисунок 4.3 – Процесс снятия нановолокнистого материала с подложки

Наработка материалов осуществлялась при параметрах электроформования, представленных в таблице 4.2.

Анализ результатов эксперимента показал, что усилие сопротивления материала отслаиванию совершает ступенчатые скачки (рис. 4.4), что свидетельствует о недостаточной чувствительности прибора.

Таблица 4.2 – Параметры электроформования при наработке нановолокнистых материалов

Параметр	Значение
Концентрация полимера в прядильном растворе	14 %
Время наработки	30 мин
Частота вращения коллектора	250 мин ⁻¹
Расстояние от эмиттера до коллектора	10 см
Электрический потенциал эмиттера	+29 кВ
Электрический потенциал коллектора	-9 кВ
Расход прядильного раствора	1,3 мл/ч

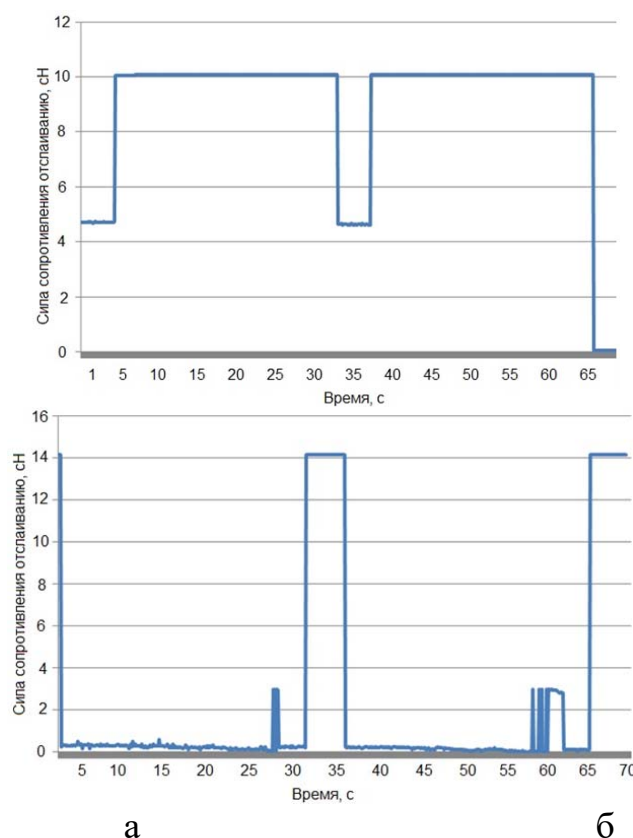


Рисунок 4.4 – Изменение силы отслаивания в процессе снятия нановолокнистого материала с подложки разного вида:
а – бумага; б – ткань

Адгезия нановолокнистых материалов к используемым подложкам мала. Полученные данные позволяют лишь ориентировочно оценить усилие сопротивления отслаиванию нановолокнистого материала к подложке, что свидетельствует о том, что использованный метод не может быть рекомендован для оценки адгезии нановолокнистых материалов к подложкам.

4.2.2 Обоснование возможности использования разрывной машины для оценки адгезии нановолокнистых материалов

Проведены исследования с целью определения возможности использования для оценки адгезии нановолокнистого покрытия к подложке автоматизированной разрывной машины серии Time WDW-20E, установленной на кафедре «Технология текстильных материалов» Витебского государственного технологического университета и предназначенной для статических испытаний на растяжение, сжатие и изгиб. Выбор подобного оборудования связан с его универсальностью и относительно высокой чувствительностью датчиков.

На начальном этапе принято решение об использовании экспериментального метода, предусматривающего отслаивание материала под углом 180° , так как проведение подобных испытаний не требовало проектирования дополнительных приспособлений. При таком методе в нижнем зажиме машины закреплялась подложка, а сам нановолокнистый материал фиксировался в верхнем зажиме (рис. 4.5 а).

В качестве объекта исследования выбран образец материала, подложкой для которого стала бумага с нанесенным слоем черной краски. Нарботка материалов осуществлялась при параметрах электроформования, представленных в таблице 4.2. Расстояние между зажимами составляло 5 см, ширина испытуемых образцов – 5 см.

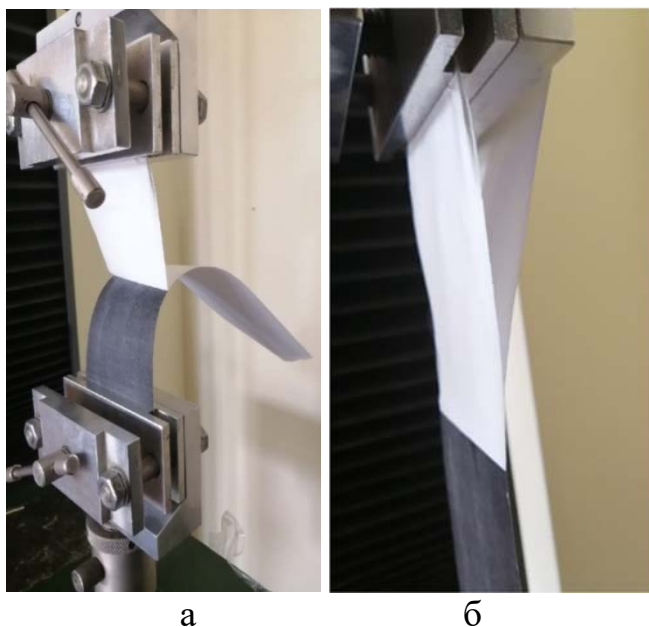


Рисунок 4.5 – Отслаивание нановолокнистого материала под углом 180°

При проведении испытаний выявлены следующие проблемы. Во-первых, фактический угол отслаивания изменялся в широком диапазоне

из-за низкой жесткости материала подложки, что хорошо видно на рисунке 4.5.

Во-вторых, в процессе отслаивания происходит «слипание» двух слоев материала – материала на подложке и снятого с нее (рис. 4.5 б). Это приводит к получению некорректных результатов измерения, так как устройство начинает фиксировать не только усилие сопротивления отслаиванию материала от подложки, но и усилие, которое требуется для разделения двух слоев нановолокнистого материала. В связи с этим датчик машины показывает резкое увеличение приложенного усилия (рис. 4.6).

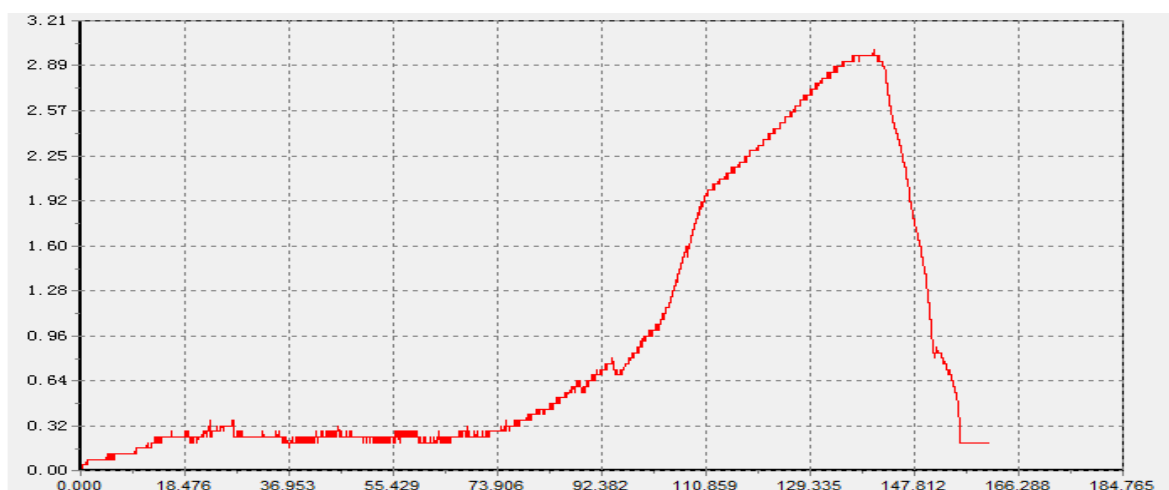


Рисунок 4.6 – Изменение усилия сопротивления отслаиванию в процессе снятия со слипанием нановолокнистого материала (по оси абсцисс – время в мин·10⁻³, по оси ординат – сила сопротивления отслаиванию материала в Н)

При оценке адгезии можно использовать тот отрезок получаемой зависимости приложенного усилия от времени, который соответствует процессу отслаивания до момента слипания. Однако при этом необходимо отметить, что невозможно оценить и контролировать ни угол, при котором происходит отслаивание, ни время, через которое произойдет слипание слоев. Таким образом, процесс является неконтролируемым, и потому данный метод неэффективен. Следовательно, описанный метод отслаивания при использовании универсального оборудования имеет существенные недостатки, ставящие под сомнение корректность получаемых данных. В связи с этим необходимо было установить возможность оценки усилия сопротивления отслаиванию нановолокнистого материала под углом 90°.

Для проведения исследований предложена Т-образная неподвижная горизонтальная пластина, которая устанавливается в нижнем зажиме. На пластине с помощью двухстороннего скотча закрепляется под-

ложка испытуемого образца, при этом один из концов нановолокнистого материала фиксируется в верхнем зажиме [175, с. 200; 176, с. 11].

В качестве объекта исследования выбрано два образца нановолокнистых материалов, в качестве подложки для которых использовались бумага с нанесенным слоем черной краски и полиэфирная ткань. Нарботка материалов осуществлялась при параметрах электроформования, представленных в таблице 4.2. Расстояние между зажимами составляло 5 см, ширина испытуемых образцов – 5 см [177, с. 32].

Процесс отслаивания покрытия происходил при скорости верхнего зажима 50 мм/мин и был равномерным. Анализ полученных результатов показал, что оба образца хорошо отслаиваются от подложки.

Поскольку значения датчика могут регистрировать не только силу отслаивания, но и усилие по деформации материала, необходимо было убедиться в том, что деформации материала при снятии его данным способом не происходит или она достаточно мала, чтобы ей можно было пренебречь. Для этого на материал до начала испытания были нанесены отметки через промежуток в 1 мм, после чего уже снятый отслоенный материал подвергался замерам по данным отметкам. Установлено, что деформация материала не выявлена, что позволяет заключить, что при использовании данного метода датчик прибора регистрирует усилие сопротивления отслаиванию.

Одним из выявленных недостатков образца, наработанного на бумаге, является частичная миграция нановолокон на подложку и частиц подложки на нановолокнистый материал во время его снятия. При этом для образца, в качестве подложки у которого выступает полиэфирная ткань, подобный дефект отсутствует. Однако образец на ткани отличается меньшей равномерностью нановолокнистого материала, что в дальнейшем может отрицательно сказаться на его эксплуатационных свойствах.

Одной из проблем, которые возникают при оценке результатов испытаний предложенным способом, является существенное изменение угла наклона снимаемого нановолокнистого материала относительно подложки, в то время как известные методы предполагают снятие образца при постоянном угле 90° или 180° .

Анализ получаемых графиков позволил выявить следующую тенденцию. Регистрируемое машиной усилие увеличивается на первом этапе снятия покрытия с подложки от нуля до некоторого значения, относительно которого оно варьируется в определенном диапазоне, а затем при положении покрытия, представленном на рисунке 4.7, происходит резкое увеличение усилия. В связи с этим целесообразно ограничить временной диапазон, в пределах которого возможно использовать данные для оценки усилия сопротивления отслаиванию и его неравномерности.



Рисунок 4.7 – Заправка разрывной машины при определении силы сопротивления отслаиванию нановолокнистых покрытий от подложки

При определении данной области предложено допущение, что при прочих равных условиях усилие сопротивления отслаиванию нановолокнистого материала не изменяется существенно, если угол его отклонения от нормали не превышает 5° , то есть для оценки адгезии материала выбирается диапазон данных испытаний, полученных при углах наклона снимаемого образца относительно подложки от 85° до 95° . Отсутствие существенной деформации покрытия до достижения данного диапазона и в его пределах подтверждено экспериментально с помощью замеров отслаиваемых материалов.

Определим интервал времени, в пределах которого фиксируются значения усилий, используемые для расчета статистических характеристик силы сопротивления отслаиванию материалов.

В момент начала испытания расстояние между Т-образной пластиной с закрепленной на ней подложкой составляет 50 мм, расстояние между плоскостью верхнего зажима и линией отрыва покрытия от подложки – 25 мм. Следовательно, длина предварительно отслоенного участка без учета его части, закрепленной в верхнем зажиме, равна 55,9 мм. Таким образом, получаем, что при вертикальном положении отслоенного покрытия расстояние между верхним зажимом и подложкой определяется как $25 + 55,9 = 80,9$ мм. Расчеты показали, что диапазону угла отслаивания от 85° до 95° соответствует интервал времени от 29,28 до 46,32 секунды, в пределах которого расстояние между зажимами изменяется от 74,4 до 88,6 мм. Среднее значение приложенного усилия и его среднее квадратическое отклонение, характеризующее неравномерность адгезии, определялось по данным, полученным на разрывной машине в пределах указанного временного интервала с дискретно-

стью 1000 значений в минуту. Следовательно, количество экспериментальных данных для каждого образца составило 285.

4.2.3 Определение влияния добавления таргет-компонента в прядильный раствор и вида подложки на адгезию нановолокнистого покрытия

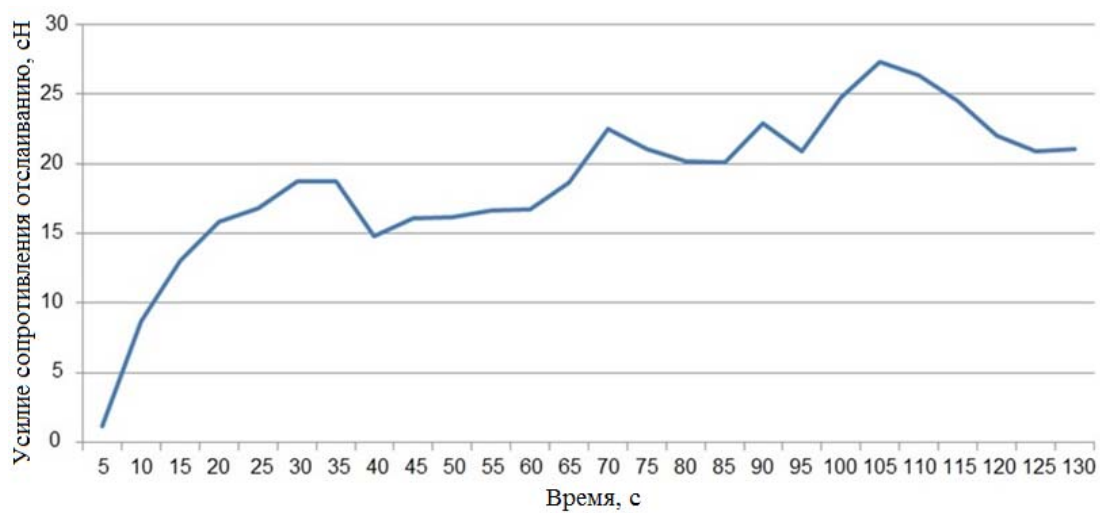
С учетом перспектив использования нановолокнистых материалов в медицине представляет интерес оценка влияния на их адгезию при добавлении в прядильный раствор функциональных добавок различного вида. Уже описанным выше актуальным для сферы медицины и косметологии таргет-компонентом является глицерин. Его свойства и структура получаемых с его добавлением нановолокнистых материалов подробно описаны в главах 2 и 3.

Ранее осуществлен анализ процессов снятия нановолокнистого материала с подложки разного вида, выявлены достоинства и недостатки подложек и разработаны рекомендации по их применению.

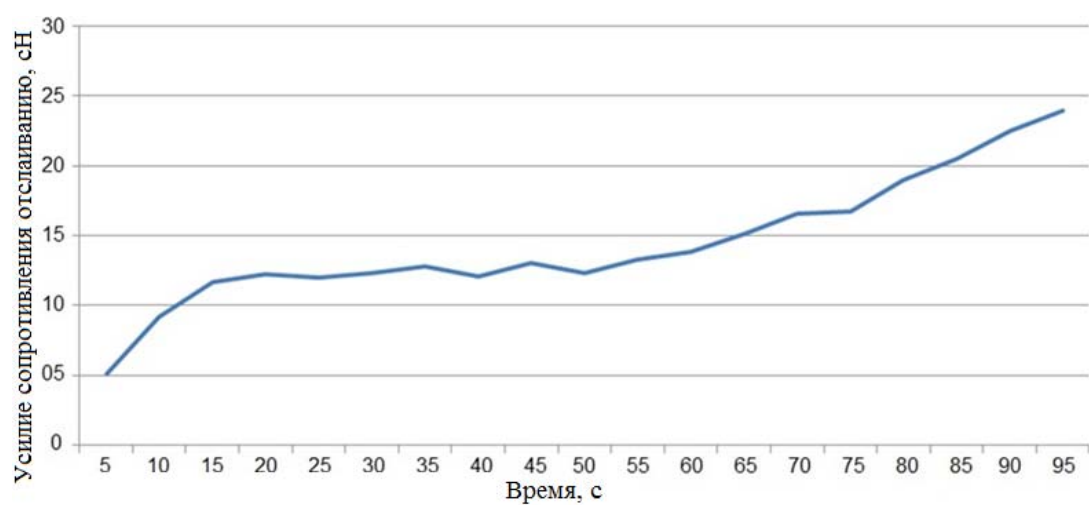
Для установления влияния добавления таргет-компонента в прядильный раствор на адгезию материала к подложке наработано два образца из 14 % ПВС с добавлением 8 % глицерина, в качестве подложки в которых выступали черная бумага и полиэфирная ткань. Получение материалов осуществлялось при параметрах электроформования, представленных в таблице 4.2.

Для оценки адгезии использовался описанный выше подход, реализованный на разрывной машины серии Time WDW-20E. Процесс снятия происходил при скорости 50 мм/мин, и был равномерным. Ширина испытуемых образцов составляла 5 см. Графики изменения приложенного усилия, сглаженные по 5 секунд, представлены на рисунке 4.8.

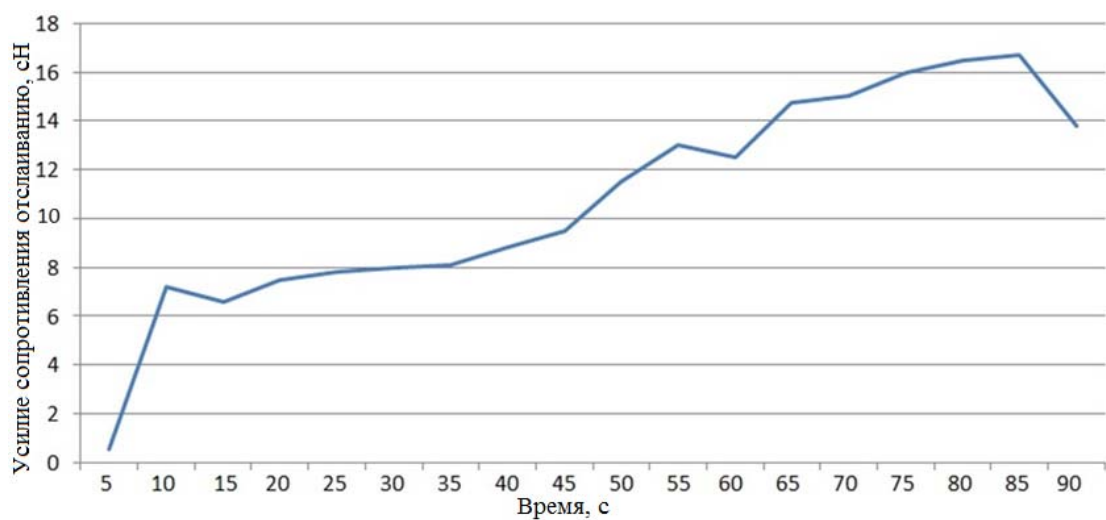
Можно обратить внимание на то, что при добавлении глицерина процесс снятия нановолокнистого материала с бумаги существенно стабилизируется. В исследуемом временном диапазоне не наблюдается существенных колебаний прикладываемого усилия сопротивления отслаиванию в случае использования подложек обоих видов. Данный факт может быть объяснен тем, что глицерин абсорбирует излишки неиспарившейся влаги и, таким образом, предотвращает местное налипание покрытия к подложке из-за ее неравномерного распределения в покрытии. На рисунке 4.9 представлены полученные гистограммы распределения экспериментальных данных.



а



б



в

Рисунок 4.8 – Изменение усилия сопротивления отслаиванию покрытия из ПВХ с добавлением глицерина при снятии с подложек разного вида: а – бумага ПВХ; б – бумага ПВХ + глицерин; в – ткань ПВХ + глицерин

Установлено, что добавление в прядильный раствор целевого компонента глицерина существенно влияет на адгезию получаемого нановолокнистого покрытия к подложке, которой выступает бумага. Так, добавление в раствор гигроскопичного глицерина приводит к снижению среднего значения усилия сопротивления отслаиванию с 16,35 сН до 12,53 сН (3,27 и 2,51 сН/см соответственно), что составляет 23,36 %.

Неравномерность адгезии, оцениваемая значением среднего квадратического отклонения усилия сопротивления материала отслаиванию, при нанесении на бумажную подложку раствора с добавлением глицерина, существенно снижается на 39,82 % и составляет 1,36 сН (0,272 сН/см). Это позволяет заключить, что добавление в прядильный раствор целевого компонента глицерина оказывает благоприятное влияние на адгезию его к бумажной подложке.

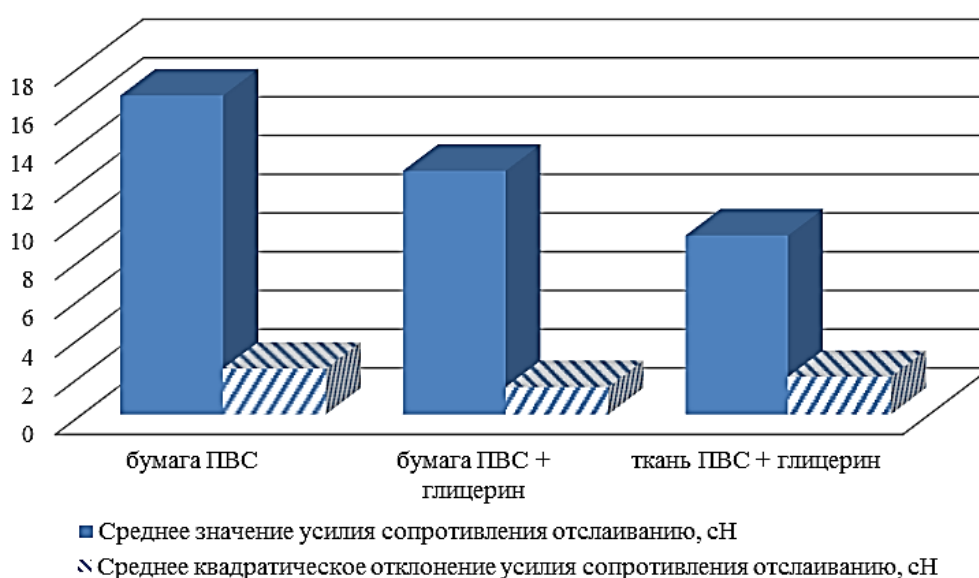


Рисунок 4.9 – Распределение экспериментальных данных по оценке адгезии нановолокнистого покрытия к подложке

При нанесении на тканую подложку раствора ПВС с добавлением глицерина среднее значение сопротивления усилию отслаивания ниже на 24,82 %, чем при нанесении на бумагу, при этом наблюдается рост среднего квадратического отклонения усилия сопротивления отслаиванию на 51,47 %. Это связано с различной гладкостью ткани полотняного переплетения и бумаги. Однако ткань обеспечивает неплотное прилегание подложки к поверхности осадительного барабана, вследствие чего материал наносится на подложку менее неравномерно, в отличие от бумаги, что находит свое отражение в показателях среднего квадратического отклонения усилия сопротивления отслаиванию. Добавление глицерина в прядильный раствор приводит к снижению адгезии получаемого покрытия к подложке в случае нанесения его на бумагу, при этом позволяет добиться меньшей неравномерности, чем при использовании

ткани [178, с. 242]. Существенные различия установленных закономерностей свидетельствуют о различных факторах, оказывающих влияние на адгезию нановолокнистых материалов к подложкам разного вида.

4.3 Исследование влияния частоты вращения осадительного электрода на ориентацию электроформованных нановолокон

Одной из характеристик структуры электроформованных материалов является характер расположения волокон, то есть их ориентация в одном или нескольких направлениях. От ориентации волокон зависит стабильность снятия материала с подложки. Также можно предположить, что материалы, состоящие из волокон, ориентированных в одном направлении, характеризуются более высокой прочностью.

Для волокон, получаемых для нужд медицины и косметологии, от структуры материала зависят такие его свойства, как скорость и характер биodeградации и растворения, характер взаимодействия с раневой поверхностью или тканью пораженного органа, особенности взаимодействия между органом и таргет-компонентом, заключенным в ориентированное волокно, скорость проникновения лекарственных средств через поверхностные слои нановолокнистого материала и др. [179, 180, 181]. Получение прямых и выровненных электроформованных нановолокон является необходимым для производства некоторых медицинских продуктов с анизотропными свойствами, таких как каркасы клеток человеческих тканей [182]. Хотя в тканевой инженерии обычно уместно случайное расположение волокон, так как оно хорошо имитирует структуру внеклеточного матрикса, в человеческом организме существуют структуры с выровненным расположением клеток, например, в естественных сосудах клетки гладких мышц выстраиваются по спирали в просвете. Таким образом, изучение способов управления ориентацией нановолокон и определение влияния её на свойства нановолокнистого материала, покрытия или структуры имеет ключевое значение. В связи с этим необходимо для производства каркасов данных клеток получение волокон с управляемой ориентацией, то есть волокна должны выравниваться в желаемом направлении и наноситься выровненными поверхностными слоями [183].

В процессе электроформования нестабильность изгиба струй прядильного полимера приводит к непредсказуемому характеру осаждения, что является ограничивающим фактором при производстве распрямленных и ориентированных волокон [184, с. 248]. Исследователи разных стран занимаются разработкой методов управления ориентацией волокон в электроформованных материалах. Методы достижения ориента-

ции нановолокон предлагаются с учетом конструкций установок, на которых данные материалы вырабатываются.

Учеными были изучены различные способы контроля ориентации волокон и получения ориентированных волокон. Некоторые из них включают модификацию коллектора для получения ориентированных волокон, например, с помощью вращающегося сердечника. Частотой вращения коллектора также можно регулировать степень выравнивания получаемых нановолокон. Ву и др. описали использование параллельных вспомогательных электродов, установленных за коллектором для получения выровненных нановолокон контролируемого диаметра. Ли и др. показали, что волокна могут быть выровнены в пространстве между двумя коллекторами (gap method). В более поздней работе они исследовали влияние площади и геометрической формы изолирующего пространства между коллекторами на характер осаждения волокна. Эффект выравнивания нановолокон в таких пространствах ограничен толщиной осажденного слоя, поскольку ориентация становится более случайной по мере осаждения большего количества волокон. В модификации данного метода получения выровненных нановолокон используются два кольцеобразных коллектора для выравнивания волокна через пространство между ними [185].

Существует ряд способов получения выровненных нановолокон, в которых снижение неустойчивости струи полимера достигается за счет введения вспомогательных электродов различной формы, которые обеспечивают создание внешнего электрического поля для управления траекторией волокна и площадью осаждения волокон, а также методов получения выровненных нановолокон за счет вытяжки в высокоскоростном воздушном потоке [186].

Анализ проводимых в мире исследований по ориентации нановолокон показал, что наиболее простым способом получения параллелизованных нановолокон является электроформование за счет повышения частоты вращения осадительного электрода (коллектора) [181, 183]. Этот способ применим при нанесении волокон на подложку, закрепленную на коллекторе, представляющем собой вращающийся барабан. Можно предположить, что в этом случае ориентация волокон в значительной степени зависит от частоты вращения осадительного электрода.

Целью исследования на данном этапе работы было определение влияния частоты вращения коллектора на характер расположения волокон в получаемом материале, а также оценка влияния ориентации волокон на деформационные свойства электроформованных материалов. Исследуемые образцы нановолокнистых материалов вырабатывались из 14%-ных водных растворов ПВС марки Arkofil. Нарботка материалов осуществлялась при трех значениях частоты вращения коллектора: 200 мин^{-1} , 1100 мин^{-1} и 2000 мин^{-1} . Остальные параметры процесса для

всех образцов оставались постоянными, они представлены в таблице 4.2.

В качестве подложки использовалась бумага с нанесенным на принтере слоем черной краски. Для визуализации структуры волокнистого материала, полученного электроформованием, и определения диаметра волокон был использован метод сканирующей электронной микроскопии, при этом при получении фотографий образцы были сориентированы в направлении окружной скорости коллектора.

Для каждого образца осуществлены измерения диаметров получаемых волокон и угла их наклона относительно направления окружной скорости коллектора. Для проведения измерений использованы фотографии исследуемых образцов, полученные при увеличении в 15 000 раз, примеры которых представлены на рисунках 4.10–4.12.

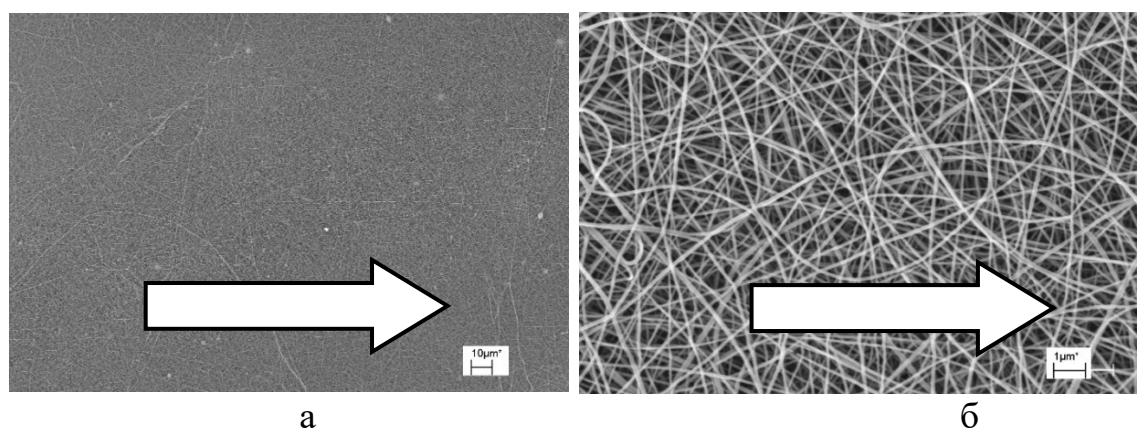


Рисунок 4.10 – Изображения структуры нановолокнистых материалов, выработанные при частоте вращения коллектора 200 мин^{-1} при увеличении: а – в 1000 раз; б – в 15000 раз

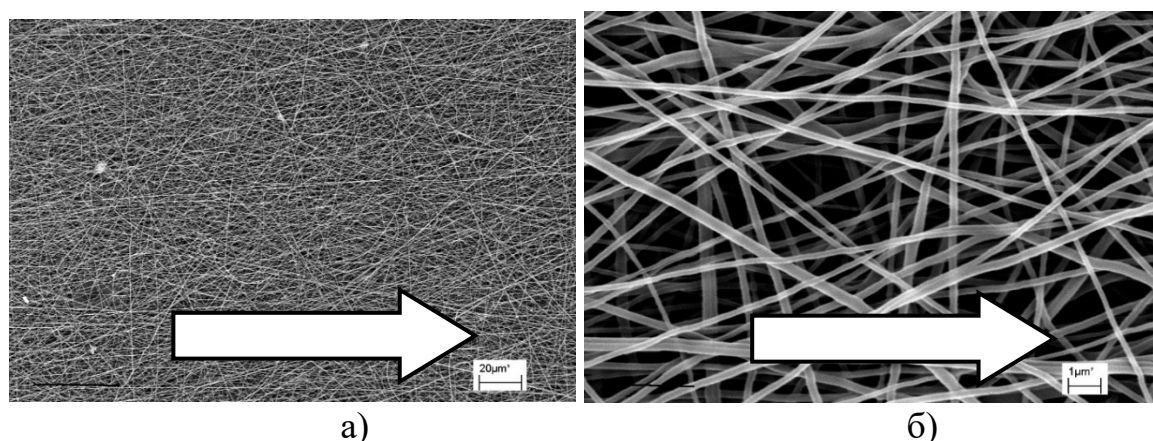


Рисунок 4.11 – Изображения структуры нановолокнистых материалов, выработанные при частоте вращения коллектора 1100 мин^{-1} при увеличении: а – в 1000 раз; б – в 15000 раз

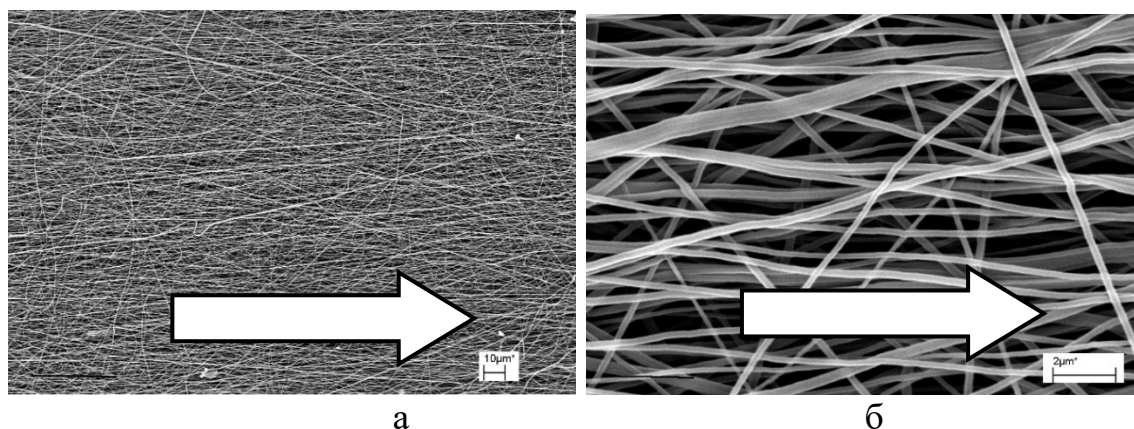


Рисунок 4.12 – Изображения структуры нановолокнистых материалов, выработанные при частоте вращения коллектора 2000 мин^{-1} при увеличении: а – в 1000 раз; б – в 15000 раз

На представленных фотографиях стрелкой показано направление окружной скорости осадительного барабана.

Определение диаметра волокон осуществлялось по результатам 100 измерений, а измерение углов их наклона проводилось для всех волокон, попадающих на фотографии. С учетом различного расположения волокон в экспериментальных образцах их количество на полученных изображениях существенно зависело от частоты вращения коллектора. Поэтому количество фотографий, используемых при проведении измерений, было различным. При частоте вращения коллектора 200 мин^{-1} было получено хаотичное расположение волокон, что подтверждается средним значением угла наклона, близким к 45° . В связи с этим для данной частоты вращения для измерения использованы 4 фотографии (494 волокна), а для частот вращения 1100 и 2000 мин^{-1} – 5 фотографий (250 и 268 волокон, соответственно).

Результаты измерений представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Влияние частоты вращения коллектора на параметры структуры электроформованного материала

Частота вращения коллектора, мин^{-1}	Средний диаметр волокна, нм	Коэффициент вариации по диаметру, %	Средний угол наклона волокна относительно окружной скорости коллектора, град.
200	180,11	30,6	46,3
1100	175,72	23,1	39,4
2000	182,23	28,7	23,7

Анализируя данные таблицы 4.3, можно отметить, что частота вращения коллектора не оказывает существенного влияния ни на средний диаметр волокна, ни на его равномерность по диаметру. Полученные результаты различаются не более чем на 7 нм (менее 4 %) и нахо-

дятся в пределах статистической ошибки. В то же время можно обратить внимание на то, что с увеличением частоты вращения коллектора происходит заметное повышение ориентации волокон вдоль направления окружной скорости коллектора. Так, при увеличении частоты с 200 до 2000 мин⁻¹ среднее значение угла наклона волокон уменьшилось практически в два раза.

Также представляет интерес влияние скоростного режима процесса электроформования на законы распределения угла наклона волокон, представленные на рисунке 4.13.

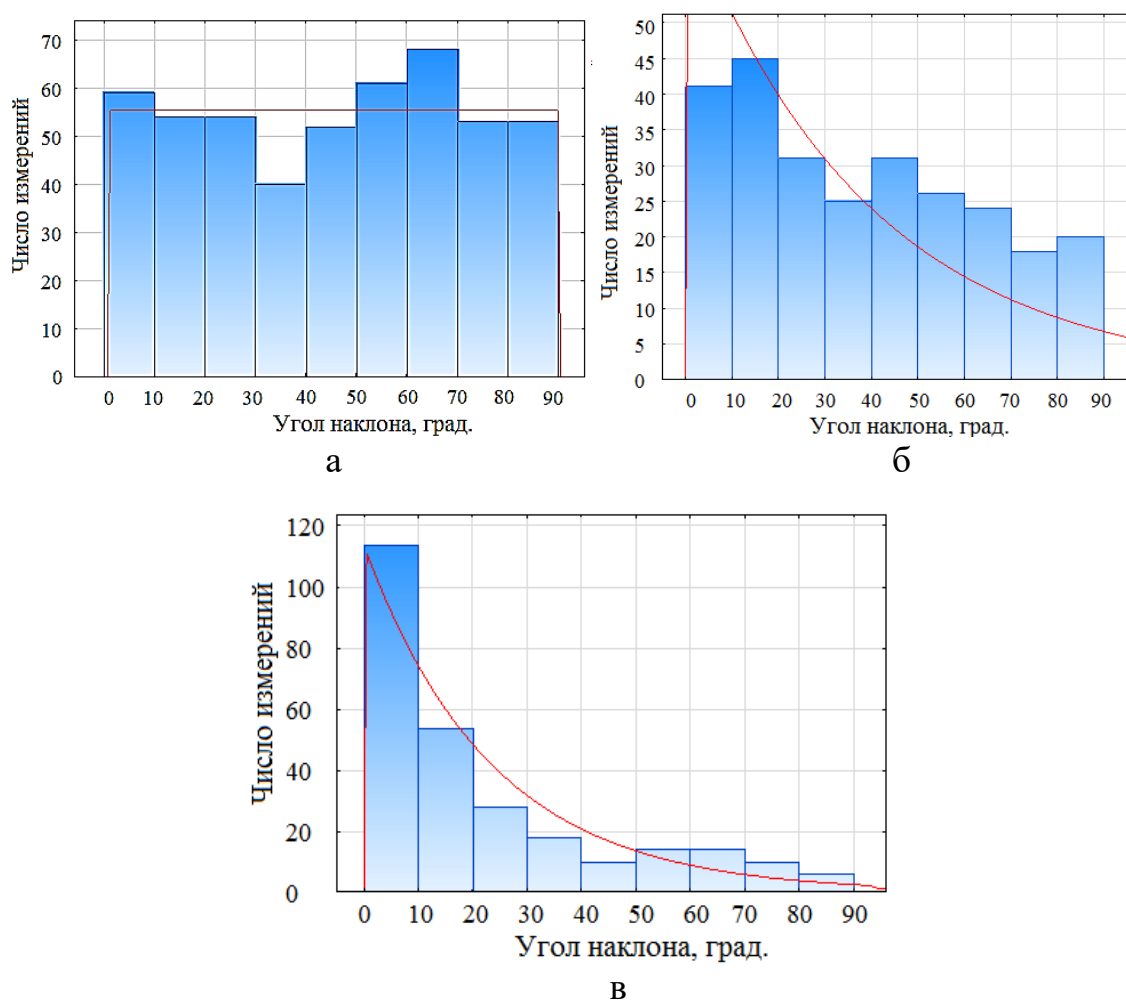


Рисунок 4.13 – Распределение углов наклона нановолокон в образцах с разной скоростью вращения коллектора:
а) 200 мин⁻¹; б) 1100 мин⁻¹; в) 2000 мин⁻¹

Можно отметить, что для частоты вращения 200 мин⁻¹ распределение угла наклона волокон соответствует равномерному закону, в то время как с повышением частоты вращения распределение приближается к экспоненциальному закону. При частоте вращения коллектора 1100 мин⁻¹ только 33 % волокон отклонено от направления окружной скорости не более, чем на 20°, а при частоте 2000 мин⁻¹ количество та-

ких волокон возрастает почти вдвое и составляет 65 %. При хаотичном расположении количество волокон составляет около 22 %. Также существенно снижается количество волокон, располагающихся в поперечном направлении ($70^\circ - 90^\circ$): при 1100 мин^{-1} – 15 %, при 2000 мин^{-1} – 6 %.

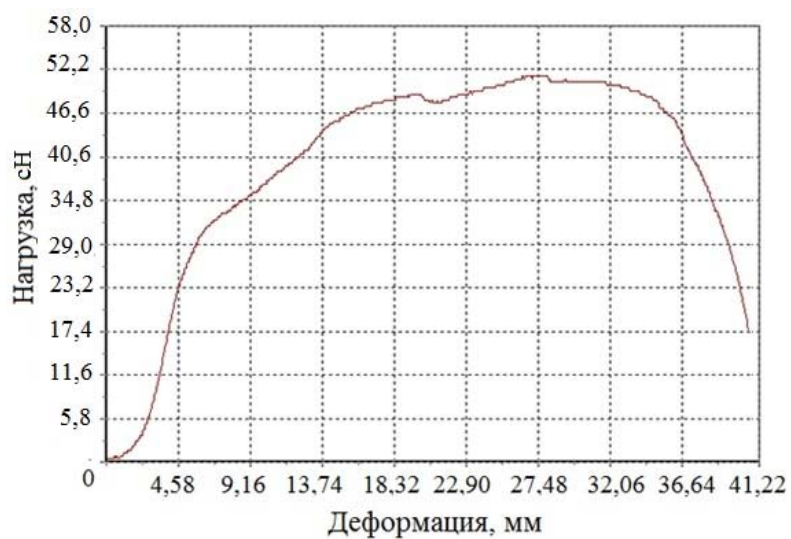
Кроме того, необходимо отметить, что полученные образцы визуально отличались друг от друга. Образец, выработанный при минимальной частоте вращения коллектора, характеризовался матовой поверхностью, а с увеличением скоростного режима образцы приобретали блеск, что также объясняется повышением степени ориентации волокон в их структуре [187, с. 12]. Также было отмечено, что при повышении частоты вращения коллектора изменяются свойства нановолокнистого материала: прочность его повышается, разрывное удлинение снижается. Материал приобретает блеск.

4.5 Исследование влияния ориентации нановолокон на физико-механические свойства электроформованных материалов

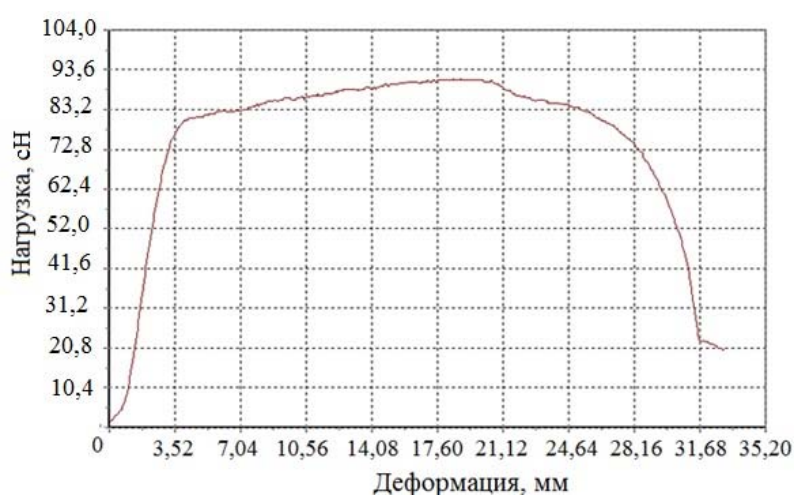
На данном этапе исследований была осуществлена оценка влияния ориентации полимерных нановолокон на разрывную нагрузку получаемого нановолокнистого материала. Для определения разрывной нагрузки и разрывного удлинения нановолокнистого материала использовалась разрывная машина серии Time WDW-20E. Испытания образцов производились при скорости деформирования, равной 50 мм/мин, и зажимной длине 100 мм. Испытаниям подвергались образцы нановолокнистых материалов шириной 50 мм. В ходе эксперимента были получены кривые растяжения образцов, представленные на рисунке 4.14. Определенные физико-механические показатели нановолокнистых материалов сведены в таблицу 4.4.

Таблица 4.4 – Влияние частоты вращения коллектора на характеристики электроформованного материала

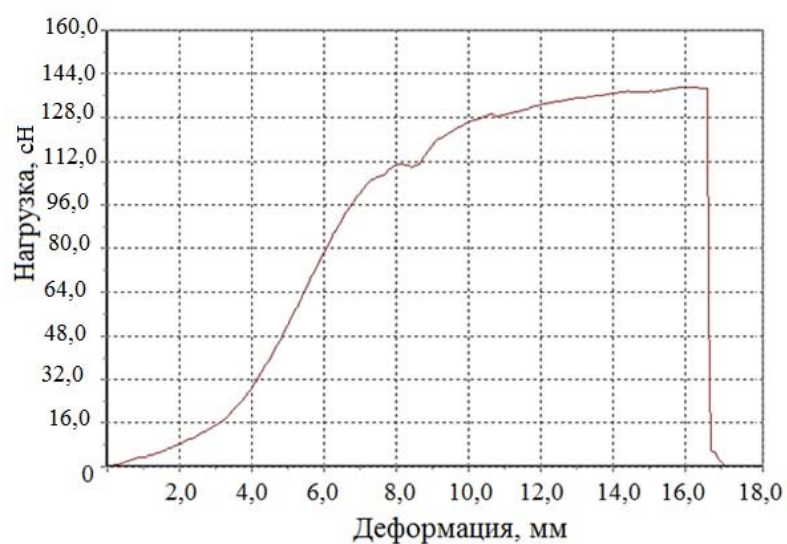
Частота вращения коллектора, мин^{-1}	Средний угол наклона волокна относительно окружной скорости коллектора, град.	Разрывная нагрузка материала, сН	Относительное разрывное удлинение, %
200	46,3	51,6	27,0
1100	39,4	91,2	18,4
2000	23,7	138,4	16,31



а



б



в

Рисунок 4.14 – Кривые растяжения нановолокнистых материалов, полученные при разной частоте вращения коллектора:

а – 200 мин⁻¹; б – 1100 мин⁻¹; в – 2000 мин⁻¹

Анализируя полученные данные, можно отметить, что с увеличением степени ориентации волокон разрывная нагрузка материала существенно повышается с 51,6 сН до 138,4 сН (10,32 и 27,68 сН/см соответственно), то есть в 2,7 раза, что практически соответствует увеличению в 3 раза доли волокон, отклоняющихся от основного направления на величину от 0 до 20°. Таким образом, доказано, что увеличение частоты вращения коллектора приводит к повышению степени ориентации электроформованных волокон, которая, в свою очередь, оказывает значительное влияние на характеристики получаемых материалов. В связи с этим рекомендации по выбору скоростного режима процесса электроформования должны определяться на основании требований, предъявляемых к материалам с учетом их дальнейшего использования. Если стоит цель получить более пластичный нановолокнистый материал с сетчатой хаотичной структурой, при его наработке рекомендуется устанавливать более низкую частоту вращения коллектора. Если необходимо получить электроформованный материал с высокими прочностными показателями и выровненной вдоль образца структурой нановолокон, целесообразна его наработка при высокой частоте вращения коллектора.

4.6 Влияние стерилизационной обработки на свойства нановолокнистых материалов

Нановолокнистые медицинские изделия, применяемые для проведения проникающих манипуляций в стерильных в норме тканях организма пациента, контактирующие с кровью и инъекционными препаратами, относят к так называемым «критическим», представляющим высокий риск инфицирования пациента в случае микробной контаминации этих изделий [188, с. 17]. С учетом имеющихся данных о вспышках инфекций, связанных с неадекватной обработкой изделий, применяемых в хирургической практике, важная роль отводится стерилизации изделий, в частности, хирургических инструментов.

Известно, что способы стерилизации медицинских изделий подразделяются на физические и химические.

К физической стерилизации относят следующие виды:

- паровую, при которой стерилизующим агентом выступает водяной насыщенный пар под избыточным давлением;
- воздушную, где агентом является сухой горячий воздух;
- инфракрасную, где стерилизация осуществляется за счет инфракрасного излучения;
- гласперленовую, где агентом является среда нагретых стеклянных шариков;

– радиационную, проводящуюся под воздействием гамма-излучения.

Химическая стерилизация подразделяется на:

– газовую, где агентом выступает окись этилена или её смесь с другими компонентами;

– плазменную, проводящуюся за счет воздействия паров перекиси водорода в сочетании с их низкотемпературной плазмой;

– жидкостную, агентом в которой являются растворы различных химических средств (кислород-, хлор- и альдегидсодержащие).

Специфика нановолокнистых материалов медицинского назначения заключается в том, что большинство из них биodeградируемые и часто водорастворимы. Воздействие сильных химикатов, пара и высоких температур может привести к их частичному или полному разрушению, изменению структуры и свойств как самих нановолокон, так и включенных в них лекарственных веществ. В связи с этим рациональным способом обработки медицинских нановолокнистых изделий является радиационная стерилизация.

Радиационная обработка является безопасным и экономически эффективным методом стерилизации, и широко применяется при обработке таких одноразовых медицинских изделий, как шприцы и хирургические перчатки, а также целого ряда аппаратов жизнеобеспечения. В Республике Беларусь радиационную стерилизацию можно провести в Государственном научном учреждении «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси.

В литературе отмечается, что при воздействии на нановолокнистый материал радиации происходит сшивка полимеров, при которой возникают связки звеньев молекул в широкоячеистую трехмерную сетку за счет образования поперечных связей. Поперечные связи образуются в местах, где под воздействием определенных факторов у звеньев молекул полимера отрываются отдельные атомы водорода. Результатом радиационной сшивки может стать изменение механических свойств полимерного изделия: увеличение прочности на разрыв, повышение напряжения на разрыв, уменьшение удлинения на разрыв, увеличение сопротивления трещинообразованию; тепловая стабильность материалов, в том числе находящихся под давлением, увеличение температуры плавления в несколько раз; повышение устойчивости к химическим соединениям благодаря сниженной растворимости в органических растворителях; снижение газопроницаемости; терморелаксация, или «эффект памяти формы»: макромолекулы сшитого полимера, деформированные вблизи температуры плавления и зафиксированные в этом состоянии резким охлаждением, при повторном нагреве возвращаются в равновесное состояние с восстановлением размеров и формы материала [189].

В связи с этим высказано предположение о том, что в результате воздействия на нановолокнистый материал может измениться его растворимость в воде и биологических жидкостях, что окажет влияние на возможность его использования в медицине. При этом представляет интерес оценка влияния дозы облучения на свойства нановолокнистого материала.

Для проведения исследований наработано четыре образца нановолокнистых материалов, полученных из 14%-ного раствора ПВС. Время изготовления образца составило 1 час, расход прядильного раствора – 1,3 мл/ч, расстояние от эмиттера до коллектора – 10 см, электрический потенциал эмиттера – +29 кВ, электрический потенциал коллектора – -9 кВ.

Три из полученных образцов подвергнуты радиационной обработке в ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» с использованием закрытых радионуклидных источников гамма-излучения кобальт-60 без непосредственного контакта. Процесс являлся экологически чистым (радиационно безопасным), так как при его проведении не происходило образования радиоизотопов, то есть не имела места наведенная радиоактивность и нановолокнистый материал не загрязнялся радионуклидами.

При проведении эксперимента стояла задача исследовать влияние радиационной стерилизации в широком диапазоне дозы облучения. Верхний предел 53,5 кГр приблизительно в 3 раза превышает дозу, устанавливаемую обычно при обработке ряда медицинских изделий. Такую дозу можно было бы достигнуть за меньшее время при большей мощности излучения. Однако при значительной площади обрабатываемого образца специалистами Института ядерных исследований рекомендована мощность излучения 0,5–0,6 Гр/с, в связи с чем для достижения максимальной дозы время обработки составило 1650 с. Однако, как показал анализ результатов, в такой длительной обработке нет необходимости. Параметры проведения эксперимента представлены в таблице 4.5.

Измерение полученной дозы осуществлялось с помощью Harwell red dosimeters 4034, индикатор дозы гамма-индикатор Etigam 2.01.

Обработанные образцы отличались большей гладкостью, меньше электризовались. Однако при этом адгезия их к подложке также выросла, хотя снятие их не вызывало существенных затруднений и происходило равномерно. При проведении предыдущих исследований установлено, что после снятия необработанных материалов с подложки они существенно деформировались, что создавало неудобство при их применении в хирургии.

Данный отрицательный эффект усиливался в случае высокой влажности воздуха в помещении. В ходе описываемых исследований установлено, что материалы, подвергнутые обработке, независимо от дозы облучения, при снятии с подложки сохраняли форму и хороший

внешний вид [190, с. 38 – 39]. Фотографии полученных образцов представлены на рисунке 4.15.

Таблица 4.5 – Параметры проведения радиационной обработки

Параметр	Номер образца		
	1	2	3
Мощность дозы облучения, Гр/с	0,5–0,6		
Время облучения образцов, мин.	485	795	1650
Дозы облучения, полученные образцами, кГр	16,1	26,7	53,5
Режим облучения	двусторонний, в одну стадию		
Температура воздуха, С°	14–17		
Влажность, %	35–43		

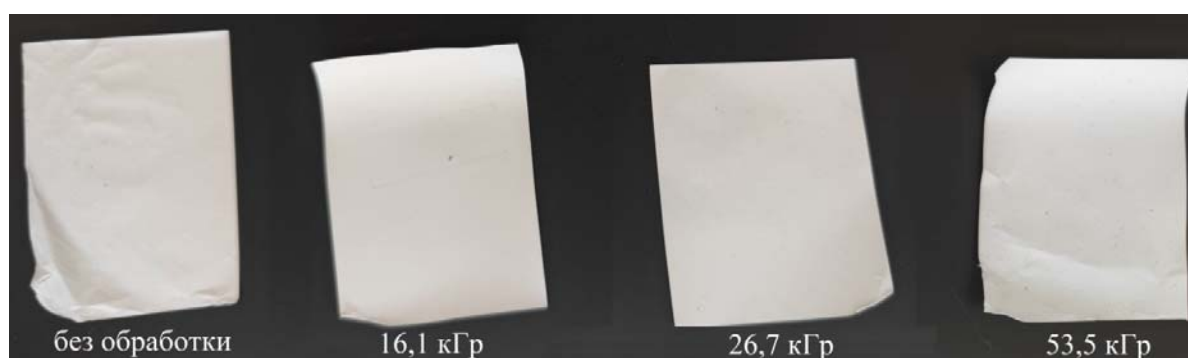


Рисунок 4.15 – Образцы нановолокнистого материала

Для оценки влияния радиации на профиль растворения нановолокнистого материала на центр каждого из образцов наносилась капля дистиллированной воды. Внешний вид образцов представлен на рисунке 4.16.

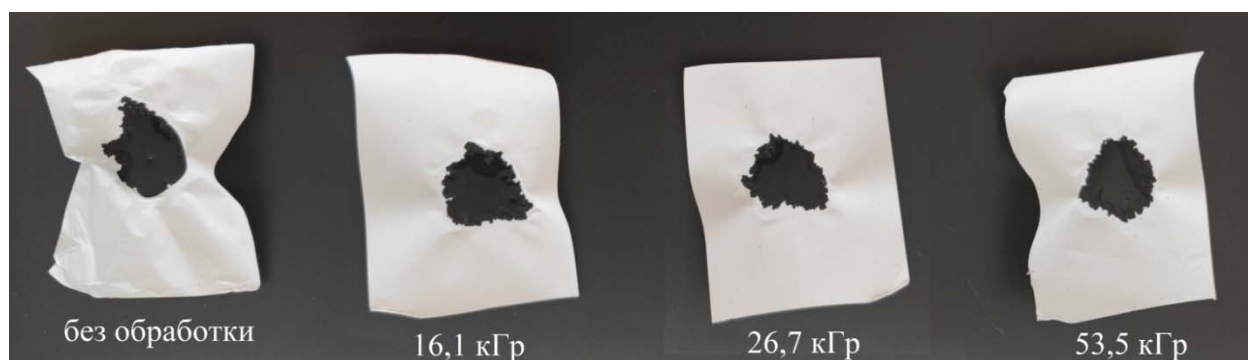


Рисунок 4.16 – Образцы нановолокнистого материала после тестирования на профиль растворения

Опыт показал, что доза радиации не оказывает существенного влияния на профиль растворения нановолокнистого материала, по-

сколько после радиационной обработки во всем диапазоне доз облучения нановолокнистые материалы оставались быстрорастворимыми при комнатной температуре. Растворение в местах контакта с водой происходило с одинаковой скоростью, капля растекалась относительно равномерно. По сравнению с необработанным материалом площадь растекания капли при 16,1 кГр уменьшилась на 7 %, при 26,7 кГр на 25 %, при 53,5 кГр на 27 %, что косвенно свидетельствует о наличии сшивки полимера в образцах. При этом контрольный образец, не подвергнутый воздействию радиации, в сравнительно большей степени деформировался в процессе испытания, что является существенным недостатком, поскольку при нанесении подобного материала на влажную поверхность тканей организма пациента распределение его по поверхности будет менее равномерным, и, следовательно, распространение включенного в него таргет-компонента будет также менее равномерным [191, с. 28].

Исследования об эффективности гемостатических пленок, прошедших радиационную стерилизацию, показали, что обработка не повлияла на эффективность их применения, что вполне предсказуемо, так как данный вид стерилизации не должен повлиять на используемый функциональный компонент – хлорид алюминия.

Таким образом, можно заключить, что для стерилизации медицинских нановолокнистых материалов может быть рекомендована радиационная обработка с дозой облучения 16,1 кГр.

Увеличение дозы радиации не оказывает существенного влияния на свойства нановолокнистого материала, сшивка полимерных нановолокон незначительно увеличивает адгезию их к подложке, приводит к повышенной гладкости получаемого материала, снижению его электризуемости и деформации в процессе эксплуатации.

5. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО СОЗДАНИЮ АССОРТИМЕНТА НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО И КОСМЕТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

5.1 Структуры электроформованных нановолокнистых материалов и покрытий

Как отмечалось в главе 1, электроформование является одним из способов получения микро- и нановолокон, которые могут лечь в основу создания инновационного материала с механизмом таргет-доставки лекарства. В настоящее время в мире активно ведутся разработки таргетных материалов, покрытий и веществ для различных нужд медицины, поскольку это позволяет решить ряд специфических задач, что невозможно без применения таргет-компонента. Разработки, посвященные созданию таргет-систем, проходят в Китае, Канаде, Южной Корее, Японии, Индии, России, Таиланде и др. странах. Исследования проводятся с использованием микро- и нано- волокон и частиц, и их результатом становятся разнообразные материалы и вещества для различных медицинских целей, таких, как лечение раковых опухолей, воспалений кишечника, опухолей головного мозга, защиты раневых поверхностей от экзогенных организмов, доставки специфических лекарственных средств к пораженным внутренним органам и системам организма.

Все таргет-системы, материалы, вещества и покрытия, направленные на доставку лекарства, состоят из вспомогательных веществ и таргет-частиц – микро-, наночастиц или волокон, отвечающих за непосредственный перенос лекарства [80, с. 1049; 81; 83; 85]. При этом, если речь идет о создании материала, то необходимо большое внимание уделить его структуре и тем волокнам, что будут его составлять. Структура однослойных и многослойных электроформованных материалов определяет длительность и/или последовательность воздействия различных активных веществ, в связи с этим актуальной является проблема получения электроформованного неоднородного материала с заранее спрогнозированной структурой. Для медицины проектирование свойств получаемого материала является главным вопросом при получении материалов с механизмом таргет-доставки, поскольку получаемый материал должен отвечать строгим требованиям по его составу, времени и характеру биodeградации или растворения, их условиям и др., а они напрямую зависят от его структуры.

В современной медицине и косметологии используется целый ряд инновационных нановолокнистых изделий, представляющих собой различные материалы, покрытия и конструкции, структурные особенности которых обусловлены особенностями их применения. Анализ технологии производства нановолокнистых материалов позволил выделить сле-

дующие виды структур, получаемых методом электроформования, используемых для нужд медицины и косметологии:

1. Однослойные однокомпонентные нановолокнистые материалы

В данном случае вырабатываются полимерные волокна специфического назначения без включения в них дополнительных компонентов. Полимер выступает основным терапевтическим средством.

2. Однослойные нановолокнистые материалы с включенным таргет-компонентом

Лекарственным компонентом могут быть как включенные в структуру нановолокна активные компоненты (антибиотики, лекарственные препараты, терапевтические агенты и др.), так и пластификаторы (глицерин, бутиленгликоль, ортофосфорная кислота и др.), имеющие терапевтический эффект, а также специфические нановолокна, выработанные из полимеров, применяемых в медицине и имеющих выраженные лечебные свойства. Нередко в качестве такого компонента может выступать один из волоконообразующих полимеров, используемый при электроформовании нановолокнистого изделия.

3. Многослойные материалы

Получение многослойных материалов целесообразно в следующих основных случаях [192, с. 172]:

1. При создании изделий, применение которых позволяет обеспечить последовательное выделение активных веществ в соответствии с принципом таргетной доставки.

С учетом применения разрабатываемых материалов в медицине и косметологии важным является вопрос о выборе биологически активных компонентов прядильных растворов. Разрабатываемые на основе способа электроформования технологии позволяют получать неоднородные материалы разной структуры одновременно из нескольких растворов. Добавляемые в раствор активные вещества могут воздействовать на тело человека одновременно или последовательно, или с изменяющейся интенсивностью, что в значительной степени достигается формируемой структурой материала. Достижение заданного изменения свойств материала является сложной задачей, которая может быть решена путем создания многослойных материалов с механизмом таргет-доставки. Волокна с включенным активным компонентом широко используются в фармацевтике и регенеративной медицине, таргет-системах для лечения раковых опухолей [193], стоматологии, раневой терапии, тканевой инженерии [194, с. 243], для специфической постоперационной терапии [195, с. 60], когда необходимо, чтобы материал с лекарственным средством оставался внутри пациента, продолжая своё действие, и при этом токсическая нагрузка и побочные эффекты были минимальными. Использование их для создания таргет-систем доставки лекарства способно свести к минимуму недостатки системной перфузии

с помощью свободного лекарственного средства или других систем доставки лекарственного средства, и, с другой стороны, максимизировать лекарственное действие фармацевтического препарата за счет контролируемого и длительного высвобождения непосредственно в нужном месте воздействия [196, с. 1].

Создание двухслойных нановолокнистых материалов рационально при получении сложных материалов из полимеров, обладающих разной скоростью и профилем растворения, содержащих различные по виду и концентрации активные вещества. Подобные свойства нановолокнистых многослойных полимеров активно используются при создании таргет-систем, где для решения специфических медицинских задач требуется последовательность высвобождения компонента из волокна, для чего создаются сложные структуры, состоящие из нановолокон нескольких полимеров. При этом, как правило, в нановолокно из полимера, обладающего меньшей скоростью растворения или биodeградации, заключен лекарственный таргет-компонент, а другие нановолокна с медленной скоростью растворения выступают в качестве опорной подложки.

2. При высокой адгезии нановолокнистого материала определенного состава и назначения к подложке.

Известно, что методом электроформования могут быть получены как нановолокнистые материалы, так и материалы с нановолокнистым покрытием. В обоих случаях, как правило, нановолокнистый слой наносится на подложку, в качестве которой может выступать как текстильный материал, так и бумага. В первом случае слой снимается с подложки, а во втором – используется совместно с ней. При получении нановолокнистых материалов и покрытий процесс электроформования протекает одинаково, однако к получаемому продукту предъявляются принципиально разные требования. Нановолокнистый материал должен обладать малой адгезией к подложке, то есть сниматься без повреждений и без миграции частиц подложки, особенно, в случае использования его в медицине. В значительной степени данная задача решается выбором материала подложки. Практика показывает, что при использовании волокнообразующих полимеров на водной основе в ряде случаев в процессе электроформования из прядильного раствора не испаряется весь растворитель, что приводит к существенному повышению адгезии и возникновению последующих проблем при снятии материала с подложки. Замечено также, что ряд функциональных добавок, например, раствор прополиса и др., существенно повышают адгезию, что приводит к возникновению проблем при снятии нановолокнистого материала с подложки. В этом случае исследователь может пойти по пути создания двухслойных материалов, нижний слой которого будет сформирован из нейтрального по свойствам полимера, обладающего низкой адгезией к подложке, а верхний – выполнять весь комплекс заданных функций.

3. При создании нановолокнистых структур, которые обеспечивают инкапсулирование активных веществ, характеризующихся достаточно высокой летучестью.

В этом случае наличие нескольких слоев позволяет инкапсулировать активное вещество косметологического или медицинского применения внутри полимера, а также обеспечивает медленное и постепенное выделение добавленного в полимер активного вещества, что обуславливает его хорошую впитываемость и позволяет точно рассчитать дозировку.

Подобное исследование проведено Чагас и др. [81], где описана разработка двухслойной асимметричной мембраны для заживления ран, состоящей из двух слоев электроформованных нановолокон с инкапсуляцией куркумина, поскольку данный элемент не только обладает фармакологическими и антибактериальными свойствами, но и подвержен фотодеградации. Нижний слой данного электроформованного материала состоит из биоразлагаемой смеси микроволокон полимолочной кислоты и натурального каучука, содержащего куркумин. Верхний слой состоит исключительно из нановолокон полимолочной кислоты, чтобы одновременно защитить куркумин от фотодеградации и избежать проникновения бактерий.

Су и др. были получены неоднородные материалы на основе смеси поли ϵ -капролактона и полиэтиленоксида с инкапсулированной гиалуроновой кислотой и кератином [82]. Данный материал не обладает цитотоксическим действием, а гиалуроновая кислота и кератин, включенные в структуру волокна, синергетически повышают жизнеспособность клеток и их пролиферацию, что делает данный материал эффективным для заживления ран.

В главах 2 и 3 рассмотрены вопросы, связанные с получением нановолокнистых материалов из растворов ПВС с добавлением глицерина. Далее рассмотрим некоторые новые виды разработанных нами нановолокнистых материалов.

5.2 Получение гемостатических пленок с механизмом таргет-доставки методом электроформования

В настоящее время благодаря разнообразию свойств нановолокнистых материалов, покрытий и структур, они стали альтернативными терапевтическими средствами для многих сфер медицины [2, с. 147]. Исследователями разрабатываются электроформованные материалы из натуральных и синтетических полимеров с заданной скоростью биодеградации, обладающие нетоксичностью и не вызывающие иммунного ответа у организма пациента; материалы с механизмом таргетной до-

ставки, в которые включен специфический лекарственный компонент [197, с. 82]; электроформованные структуры, служащие подложкой для нарастания костной ткани и ткани органа, применяющиеся как *in vivo*, так и *in vitro* [198, с. 147] и многие другие терапевтические средства, получаемые методом электроформования.

Как уже было отмечено выше, структура неоднородного электроформованного материала, произведенного с включением активных веществ, позволяет обеспечить медленное и постепенное его выделение, что обуславливает хорошую впитываемость и позволяет точно рассчитать дозировку. В связи с этим электроформованные нановолокна широко используются для нужд медицины. В настоящее время ученые озабочены созданием таких терапевтических средств, которые позволят с помощью механизма таргет-доставки снизить токсическую нагрузку и связанные с ней побочные эффекты в организме пациента, а также сделать терапию интенсивной и более эффективной из-за прямой доставки лекарственного средства к пораженному органу.

Медицина нуждается в материалах с точно спроектированными характеристиками, которые будут отвечать заданным требованиям и дадут необходимый терапевтический эффект. Это возможно лишь в том случае, если понимание процесса взаимодействия волокнообразующего полимера с активным компонентом будет полным, а также характеристики и качество получаемого материала будут контролируемыми. Широкий спектр биodeградирующих полимеров может быть использован при электроформовании для получения материалов, покрытий, сеток и других нановолоконных структур с определенным расположением волокон и структурной целостностью. Поверхность нановолокна может быть спроектирована таким образом, чтобы отвечать конкретным биохимическим характеристикам.

Как уже было упомянуто в главе 2, к полимерным материалам, покрытиям и структурам, применяемым для нужд медицины и косметологии, предъявляется ряд специфических требований, обусловленных их направленностью.

Одним из результатов проведенной работы стало создание гемостатической пленки для нужд медицины, обладающей биосовместимостью, заданным характером и скоростью растворения, не вызывающей иммунного ответа и не несущей токсической нагрузки, способной выводиться из организма пациента и не накапливаться в тканях и органах, а также имеющей минимум побочных эффектов.

На сегодняшний день паренхиматозное кровотечение у пациента, вызванное как хирургическим вмешательством, так и криминальными, боевыми травмами, ставит перед врачом три проблемы, от решения которых зависит дальнейшее состояние и осложнения здоровья человека: избежание гипоксии, предотвращение геморрагического шока и остановка непосредственно самого кровотечения [199, с. 270]. Последний

вопрос особенно остро стоит в последние годы, в связи с отсутствием на данный момент совершенного способа достижения гемостаза при повреждениях печени, селезенки, почек, поджелудочной железы. Данные органы обладают определенными анатомическими особенностями (множество синусоидальных капилляров печени, отсутствие клапанного механизма в венозных сосудах, слабая сократительная способность паренхимы), что осложняет остановку кровотечений и делает невозможным применение некоторых традиционных методик [200, с. 50; 163, с. 1]. Например, механические способы достижения гемостаза (прошивание, сдавливание) являются временной мерой. Что касается физических методов (электро-, термо-, лазерная-, ультразвуковая коагуляция), то при их использовании образуется большая зона воспаления и некроза, а также не исключено прилипание и обрыв тканей. Кроме того, в случае использования монополярной коагуляции возможно повреждение электротоком тканей и органов, отдаленных от места оперативного вмешательства [200, с. 50; 201, с. 6; 202, с. 274].

Одним из наиболее эффективных методов остановки паренхиматозного кровотечения является использование гемостатических лекарственных препаратов. Разработка местных, более «щадящих» препаратов, в последнее время набирает все большие обороты, однако имеющиеся сегодня на рынке препараты соответствуют далеко не всем требованиям эффективности, среди которых можно выделить следующие: необходимость достижения гемостаза за временной интервал менее 2 минут, высокая адгезивность, отсутствие токсичных и антигенных свойств, удобство применения, легкость снятия с подложек, не подвергающихся биodeградации [203, с. 5; 204, с. 58]. Соответственно, одни не могут использоваться при эндоскопических операциях, другие не способны полностью деградировать в организме человека, что приводит к воспалению и потребности повторного оперативного вмешательства, третьи не обладают достаточной адгезией.

Сегодня на фармацевтическом рынке присутствуют различные варианты губок гемостатических. Опыт использования таких лекарственных препаратов на основе целлюлозы показал определенные ограничения в применении: целлюлоза способна сильно набухать, поэтому после выполнения своей цели такие гемостатики должны удаляться из участков, окружающих костный мозг, хиазму, зрительный нерв во избежание сжатия данных структур [205, с. 108]. Гемостатические губки на основе коллагена не способны справиться с массивным кровотечением, а само вещество подвергается резорбции в течение 4 недель, причем наблюдается умеренное воспаление прилежащих тканей в области нанесения лекарственного препарата. Лекарственные препараты на основе желатина, обладают риском эмболии при попадании в сосуд и возможности возникновения инфекции [203, с. 5]. Все это в совокупности приводит к тому, что поиск и разработка местных лекарственных пре-

паратов для остановки паренхиматозного кровотечения активно продолжается [206, с. 34].

На основании проведенного анализа высказана гипотеза о том, что технология электроформования позволит получать быстродеградирующие медицинские пленки, содержащие в своем составе комплекс функциональных добавок. В качестве таргет-компонента добавок выбраны хлорид алюминия $AlCl_3$ и хлорид железа $FeCl_3$. Стандартное применение солей алюминия в медицине подразумевает оказание антацидного эффекта при пероральном приеме [202, с. 274]. Препараты железа, как в парентеральной, так и пероральной форме ассоциируются, в первую очередь, с лечением железодефицитной анемии, а также способны вызывать денатурацию белков крови с переходом в твердое состояние, что позволяет реализоваться их гемостатическому эффекту [203, с. 5].

В качестве волокнообразующего полимера при проведении исследований использовался ПВС марки Arkofil, а в качестве таргет-компонента добавок выбраны хлорид алюминия $AlCl_3$ и хлорид железа $FeCl_3$. В рамках исследования было приготовлено два прядильных раствора, содержащих 14 % ПВС, 1,7 % хлорида алюминия и 0,8 % хлорида железа.

Процесс приготовления первого раствора осуществлялся следующим образом. Вначале осуществлялось получение водного раствора ПВС на водяной бане до полного растворения гранул полимера. При этом массовая доля ПВС в растворе на данном этапе подбиралась таким образом, чтобы его содержание в окончательном растворе с функциональными добавками составило 14 %. Далее в полученный раствор, охлажденный до комнатной температуры, добавляли порошки хлорида алюминия $AlCl_3$ и хлорида железа $FeCl_3$, после чего помешивали до полного растворения солей.

Второй исследуемый раствор был получен следующим образом. На водяной бане осуществлялось приготовление водного раствора ПВС с концентрацией 22 % до полного растворения гранул полимера. Одновременно с этим в части дистиллированной воды растворялись порошки хлорида алюминия $AlCl_3$ и хлорида железа $FeCl_3$ при комнатной температуре (8,5 % хлорида алюминия и 4 % хлорида железа). Далее полученные растворы смешивались в соотношении 31:9 [207, с. 208–209].

Процесс электроформования нановолокнистых материалов из растворов, полученных обоими способами, протекал стабильно. На рисунках 5.1 и 5.2 представлены изображения структуры нановолокнистого материала при различном увеличении, выработанного из растворов ПВС Arkofil с добавлением таргет-компонента, полученных первым и вторым способами приготовления.

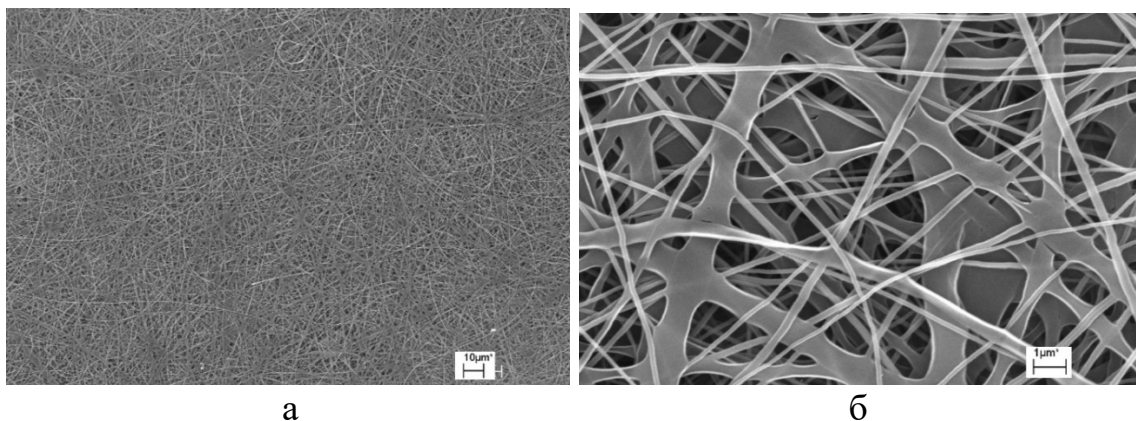


Рисунок 5.1 – Изображение структуры нановолокнистого материала, выработанного из прядильного раствора, полученного первым способом при увеличении: а – в 1000 раз; б – в 15000 раз

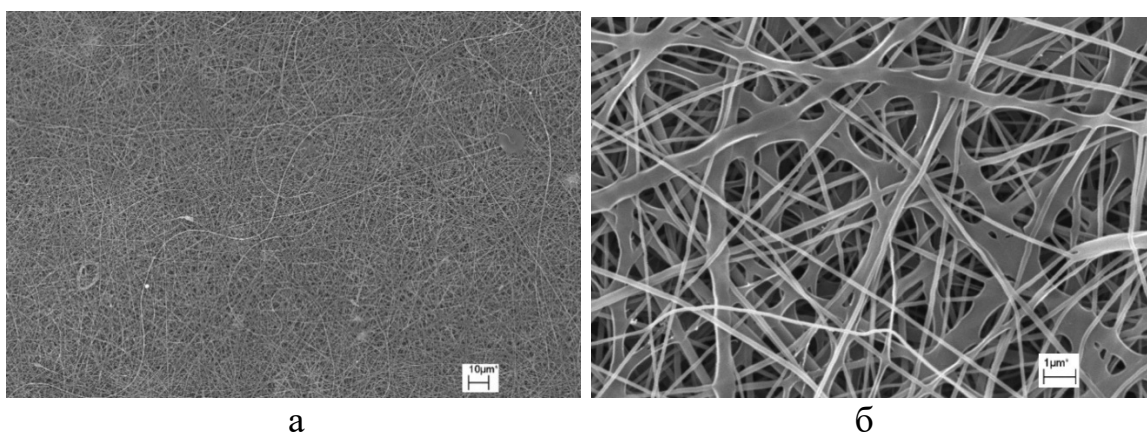


Рисунок 5.2 – Изображение структуры нановолокнистого материала, выработанного из прядильного раствора, полученного вторым способом: а – в 1000 раз, б – в 15000 раз

Анализ полученных изображений показал, что при приготовлении прядильного раствора первым способом неравномерность структуры получаемого нановолокнистого материала существенно выше, чем при использовании второго способа. При этом нановолокна распределены по поверхности подложки относительно равномерно в обоих случаях, однако при приготовлении прядильного раствора первым способом они чаще слипаются между собой, образуя кластеры. Средний диаметр волокна при первом способе составил 174,77 нм, а коэффициент вариации по диаметру волокна – 47,3 %. При втором способе приготовления средний диаметр волокна снизился и составил 131,64 нм, коэффициент вариации по диаметру волокна – 36,0 %. Для определения указанных статистических характеристик осуществлялись измерения 100 волокон каждого из образцов по пяти фотографиям, полученным при увеличении в 15000 раз [208, с. 119].

Количественная оценка равномерности нановолокнистого материала осуществлялась на основании анализа законов распределения нановолокон по диаметру. Ранее было установлено, что расщепление струи раствора в зоне между эмиттером и коллектором установки может рассматриваться по аналогии с процессом дробления частиц в других отраслях производства [209, с. 37]. При этом соответствие распределения логнормальному закону может использоваться в качестве одного из критериев стабильности процесса электроформования [210, с. 3306].

В обоих случаях распределение волокон по диаметру соответствует логнормальному закону (рис. 5.3, 5.4), что позволяет считать процесс расщепления струи на всем пути от эмиттера до коллектора стационарным.

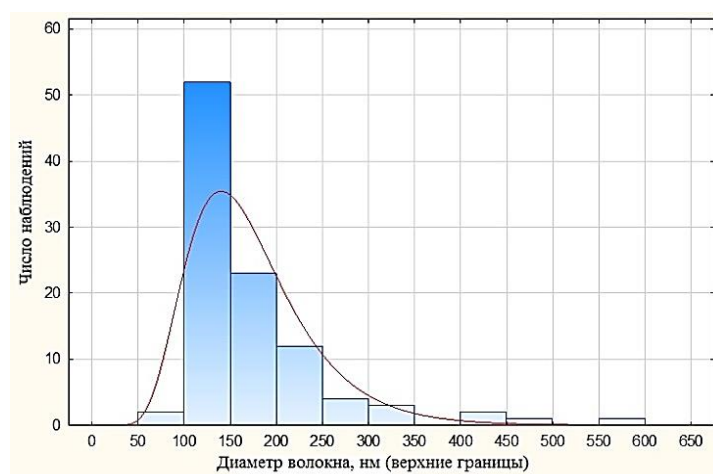


Рисунок 5.3 – Гистограмма распределения диаметров нановолокон в образце, полученном из раствора, приготовленного первым способом

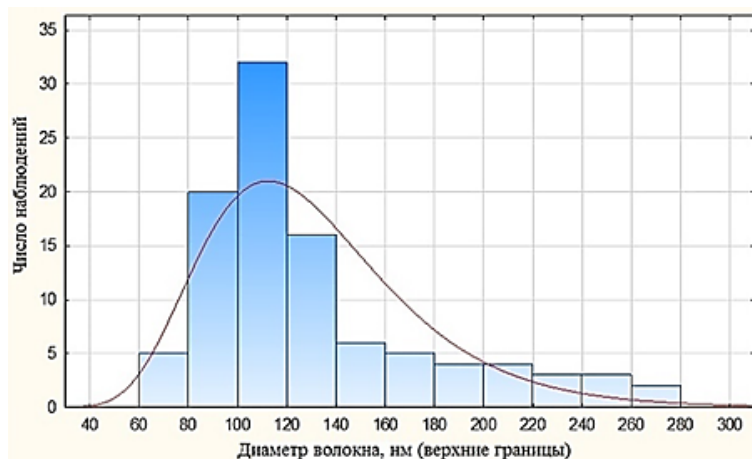


Рисунок 5.4 – Гистограмма распределения диаметров нановолокон в образце, полученном из раствора, приготовленного вторым способом

В качестве метода исследования специфической фармакологической активности фармацевтической композиции было выбрано моделирование паренхиматозного кровотечения на печени крыс, описанное в Руководстве по проведению доклинических исследований лекарственных средств доктора медицинских наук, профессора А. Н. Миронова [211].

Методика изучения является точной и для получения достоверных результатов достаточно использовать минимальное количество животных. В каждую группу включали по 4 крысы. Перед началом эксперимента каждую крысу взвешивали для расчета точного количества вводимого внутривенно тиопенталового наркоза. После оказания анестетического и снотворного действия животное располагали на специальном столике, привязывали за лапы и состригали ему шерсть в районе нанесения хирургической раны.

Перед выполнением лапаротомии по белой линии живота данную область дезинфицировали спиртом. Далее в рану выводили часть печени, которую ограничивали смоченными в теплом физиологическом растворе салфетками, и формировали скальпелем кровоточащее повреждение паренхимы органа с ровными краями, площадью около 1 см² и глубиной примерно 0,1 см. После промакивания раны от излишка крови на нее наносили исследуемый образец пленки медицинской и засекали время достижения гемостаза. После этого крысу зашивали. Выведение из эксперимента проводили посредством цервикальной дислокации под наркозом. При вскрытии изучали такие параметры осложнения, как степень воспаления, количество образовавшихся спаек, толщина и распространенность фибринозного налета, наличие кровяных сгустков. Также учитывалась послеоперационная активность животных.

Установлено, что среднее время остановки кровотечения без нанесения лекарственного препарата (естественная остановка) составляет 261,8 с.

При изучении специфической активности в группе 1, где в качестве гемостатического средства была использована пленка медицинская без действующих веществ, остановка кровотечения достигалась сразу же в момент наложения образца на рану, однако спустя несколько секунд наблюдалось моментальное возобновление тока крови из-за растворения и прорывания полимерного материала. У одного животного кровотечение было остановлено, но спустя приблизительно 6 минут, в течение которых произошло растворение пленки, оно возобновилось.

Во 2 группе при применении однослойной кровоостанавливающей пленки, содержащей в своем составе 10 % $AlCl_3$, было отмечено плотное прилегание образца к краям раны. Гемостаз достигался сразу же после нанесения лекарственного препарата, причем его плотность и состав не позволяли току крови прорваться наружу. Растворения пленки также не наблюдалось [212, с. 159]. На 6 сутки следов пленки на печени

не наблюдалось, поэтому после использования лекарственного препарата потребность в его смывании или удалении иным способом отсутствовала в связи с нетоксичностью и растворимостью материала, которая обеспечиваются видом волокнообразующего полимера и малой толщиной волокон, из которых состоит получаемая пленка.

Таким образом, выявлено, что способ приготовления прядильного раствора не оказывает значимого влияния на физико-химические, терапевтические и эксплуатационные показатели получаемых нановолокнистых гемостатических пленок. Дальнейшие исследования позволили установить, что эффективность гемостатической пленки не снижается при получении её с добавлением лишь одного таргет-компонента хлорида алюминия, в связи с чем было принято решение проводить патентование разработки без хлорида железа [208, с. 120].

Полученные результаты свидетельствуют о повышенной неравномерности структуры нановолокнистого материала из прядильного раствора, полученного первым способом приготовления, при сохранении качественных характеристик нановолокон, что позволяет количественно подтвердить тот факт, что способ приготовления раствора оказывает существенное влияние на структуру и морфологию нановолокнистого материала с добавлением таргет-компонентов. Однако при использовании данных таргет-компонентов структура нановолокнистого материала не оказывает влияния на свойства получаемой гемостатической пленки. Следовательно, выбор способа приготовления раствора следует осуществлять исходя из его удобства.

Можно сделать вывод, что более удобным в практическом применении является первый способ приготовления прядильного раствора, так как он состоит из меньшего количества этапов. Кроме того, в случае применения второго способа необходимо повышать концентрацию ПВС в растворе до введения в него гемостатических добавок. Это приводит к затруднениям в приготовлении, увеличению времени растворения гранулы ПВС. Следовательно, рациональным является первый из описанных в работе способ получения раствора для электроформования гемостатических пленок, который предполагает растворение функциональных добавок непосредственно в подготовленном растворе ПВС.

5.3 Получение многослойных материалов методом электроформования

5.3.1 Получение двухслойных материалов со сниженной адгезией к подложке

Как уже было упомянуто выше, методом электроформования могут быть наработаны различные нановолокнистые материалы и покрытия для нужд медицины и косметологии, при этом при использовании материалов стоит вопрос о их снятии с подложки (соответственно, вопросов адгезии полимерных нановолокон к ней). Нановолокнистый материал должен обладать малой адгезией к подложке, то есть сниматься без повреждений и без миграции частиц подложки, и хотя иногда данная проблема может быть решена путем подбора специфической подложки, не всегда это оказывается возможным. В связи с этим разрабатываются двухслойные нановолокнистые материалы, нижний слой которых получается из полимера, нановолокна которого имеют низкую адгезию к подложке, а верхний из полимера, обладающего необходимыми терапевтическими свойствами.

Примером подобного материала является двухслойный материал, нижний слой которого получен из ПВС с добавлением активных веществ, а верхний – из полилактида. Указанные полимеры имеют существенно разную скорость растворения, что позволяет управлять процессом таргетной доставки лекарств при их применении.

Полилактид широко используется в инновационной медицине. Он элиминируется естественным путём (быстро разлагается на углекислый газ и воду). В настоящее время полилактид является одним из самых перспективных биodeградируемых полимеров, так как его можно получать синтетическим способом и ферментативным брожением декстрозы, мальтозы, суслу зерна или картофеля. В медицине он используется для производства хирургических нитей, швов, гидрогелей, костных винтов, каркасов, а также в системах доставки лекарств, в качестве материалов в экспериментальных исследованиях по созданию биodeградируемых библиарных стентов [12, с. 151; 213, с. 40; 214, с. 4]. Сополимер полилактида с гепарином подходит для создания изделий, контактирующих с кровью, поскольку значительно снижается риск тромбообразования.

В рамках исследования нами была выдвинута гипотеза о том, что двухслойный материал, состоящий из ПВС и полилактида имеет адгезию к подложке такую же, как у материала, состоящего только из ПВС, поскольку отслаиванию подвергается именно нижний слой.

Для проверки данной гипотезы был наработан образец, состоящий из двух слоев:

- нижний слой, наносимый на подложку – из 14%-ного раствора ПВС;

– верхний слой – из 10%-ного раствора полилактида в хлороформе.

Нанесение нижнего слоя осуществлялось в течение 40 минут, а внешнего слоя – 2 минуты, что связано с особенностями процесса растворения и выполняемых ими функций. Структура двухслойного нановолокнистого материала с различным профилем растворения представлена на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Структура двухслойного нановолокнистого материала с различным профилем растворения

Изображение структуры двухслойного нановолокнистого материала при различном увеличении представлено на рисунке 5.6. На рисунке 5.6 видно, что полилактидные волокна формировались менее стабильно и характеризуются высокой неравномерностью по толщине, в то время как поливинилспиртовые волокна, близкие по толщине, образовывали равномерный слой. Средняя толщина поливинилспиртовых волокон составила около 160 нм.

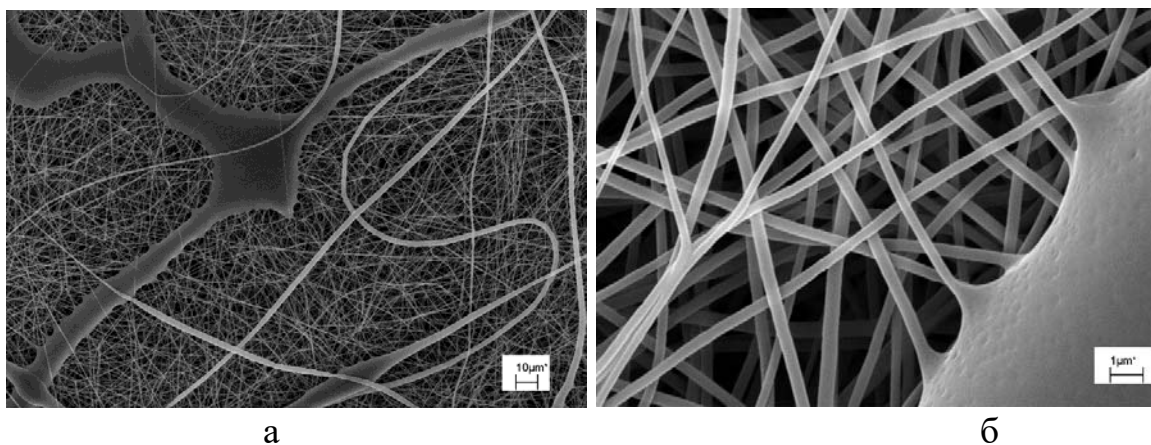


Рисунок 5.6 – Изображение структуры двухслойного нановолокнистого материала из ПВС и полилактида при увеличении:
а – в 1000 раз; б – в 15000 раз

Результаты исследований растворов ПВС с добавлением глицерина и производства материалов методом электроформования из них, описанные в предыдущих главах работы, использованы Черниковым И. И. при создании многослойного нановолокнистого материала косметологического назначения с фибрином шелка [215, с. 360; 216, с. 27].

Данный полимер представляет интерес для использования для изготовления нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций медицинского назначения благодаря своим уникальным свойствам, таким как биоразлагаемость, проницаемость для воды и кислорода, свободное проникновение кислорода через нанопоры и поддержание необходимого уровня влажности на раневой поверхности [217, с. 457; 218, с. 35].

При этом на предварительном этапе исследований была осуществлена попытка электроформования нановолокнистого материала из полученного прядильного раствора фиброина в растворителе, приготовленном из хлорида кальция, этилового спирта и дистиллированной воды. Однако процесс характеризовался высокой нестабильностью, материал обладал повышенной адгезией к подложке. В связи с этим для изготовления материалов использовались растворы, сочетающие в себе фиброин и ПВС. Несмотря на то, что в процессе исследований удалось стабилизировать процесс волокнообразования, проблема высокой адгезии получаемого нановолокнистого материала к подложке осталась нерешенной.

Исходя из этого, было принято решение о создании двухслойного материала косметологического назначения. Поскольку в чистом виде ПВС нейтрален к организму пациента, была расширена функциональность получаемого двухслойного нановолокнистого материала путем добавления активной добавки в нижний слой, в качестве которой выступал глицерин. Как было установлено ранее, добавление глицерина в прядильный раствор несколько снижает адгезию материала к подложке и снижает неравномерность сопротивления отслаиванию.

В результате был получен двухслойный нановолокнистый материал, нижний слой которого был наработан из ПВС с добавлением глицерина и отличался низкой адгезией к подложке, а верхний – получен из смеси раствора ПВС и раствора фиброина шелка на основе этилового спирта, дистиллированной воды и хлорида кальция.

Материал отличался косметологическим действием за счет включенных в него активных компонентов, таких как хлорид кальция, обладающий гемостатическим, дезинтоксикационным, противовоспалительным и пилингующим действием [219, с. 30]; фиброин шелка и глицерин, использующиеся в качестве влагоудерживающего средства для любого типа кожи [215, с. 360].

5.3.2 Получение инкапсулирующих нановолокнистых многослойных материалов

Создание многослойных структур целесообразно при создании нановолокнистых материалов, которые обеспечивают инкапсулирование активных веществ, характеризующихся достаточно высокой летучестью.

В этом случае наличие нескольких слоев (рис. 5.7) позволяет инкапсулировать активное вещество косметологического или медицинского применения внутри полимера, а также обеспечивает медленное и постепенное выделение добавленного в полимер активного вещества, что обуславливает его хорошую впитываемость и позволяет точно рассчитать дозировку. В качестве активного вещества для инкапсуляции во внутреннем слое нарабатываемого трехслойного нановолокнистого материала при проведении исследований было выбрано масло розового дерева.



Рисунок 5.7 – Структура трехслойного нановолокнистого материала

Масло розового дерева способствует повышению эластичности кожи, подойдет для любого типа кожи, обладает антикуперозным действием, смягчает, питает, способствует улучшению микроциркуляции, ускоряет процесс рассасывания рубцов и растяжек, отбеливает, успокаивает, эффективно при заболеваниях кожи [220].

В его составе находятся ряд антиоксидантов, таких как линалоол (75 – 85 %), терпинеол, цинеол, камфен, гераниол и другие [221, с. 1906].

Для инкапсуляции в ПВС было выбрано натуральное эфирное масло марки «Лазурин», получаемое методом дистилляции с паром. Оно смягчает кожу, повышает её упругость и эластичность, защитные функции, устраняет раздражения и шелушения, увлажняет, питает, разглаживает сухую чувствительную кожу, нормализует внутрикожный обмен веществ, показывает эффективность при использовании для лечения купероза, обладает дезодорирующим, тонизирующим свойствами. Среди противопоказаний отмечены индивидуальная непереносимость, а также возраст до 6 лет и период беременности. Данное масло не

рекомендуется использовать в неразбавленном виде, принимать внутрь и допускать попадания в глаза.

Наработка образцов происходила в следующей последовательности. На первом этапе на подложку осуществлялось нанесение нановолокнистого слоя из 14%-ного водного раствора ПВС с использованием одного из капилляров коаксиальной прядильной головки. При формировании второго слоя в 14%-процентный раствор ПВС добавлялось 5 % масла розового дерева. На заключительном этапе снова формировался слой из ПВС. Нарботка образцов осуществлялась при параметрах работы установки Fluidnatek LE-50, представленных в таблице 4.2. Расход прядильного раствора составил 1,0 мл/ч.

Можно отметить, что наличие во внутреннем слое масла розового дерева никак не проявляется на фотографиях получаемых материалов. Однако в процессе формирования внешнего слоя оно оказало влияние на его морфологию. Заметно, что во внешнем слое, сформированном из ПВС без каких-либо добавок, значительная часть волокон приобрела извитый вид (рисунок 5.8), что может быть объяснено изменением характеристик электростатического поля вблизи коллектора из-за наличия масла розового дерева на закрепленной на нем подложке [222, с. 465 – 466].

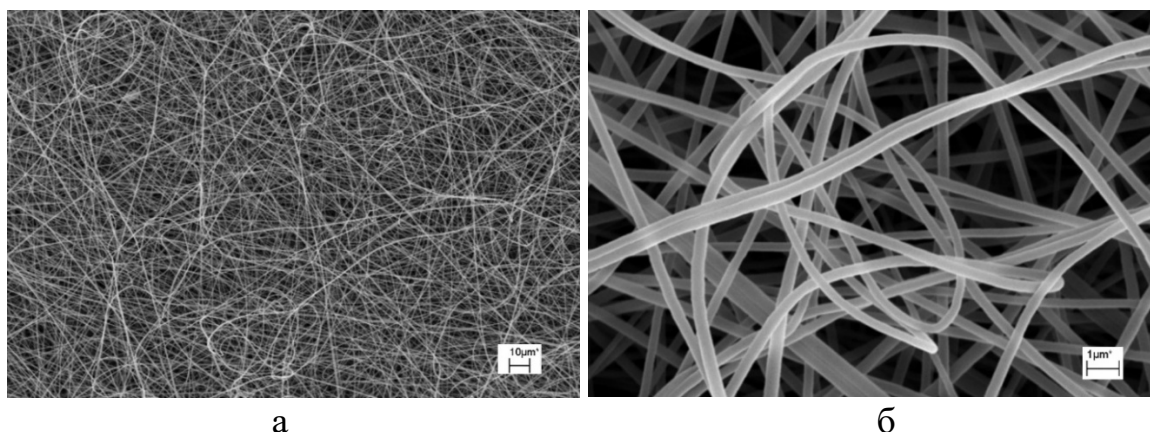


Рисунок 5.8 – Изображения трехслойного нановолокнистого материала с инкапсулированным маслом розового дерева при увеличении:
а – в 1000 раз; б – в 15000 раз

5.4 Технологические рекомендации для получения ассортимента нановолокнистых материалов методом электроформования

Этапы технологии получения нановолокнистых материалов могут быть схематично представлены в следующем виде (рис. 5.9):

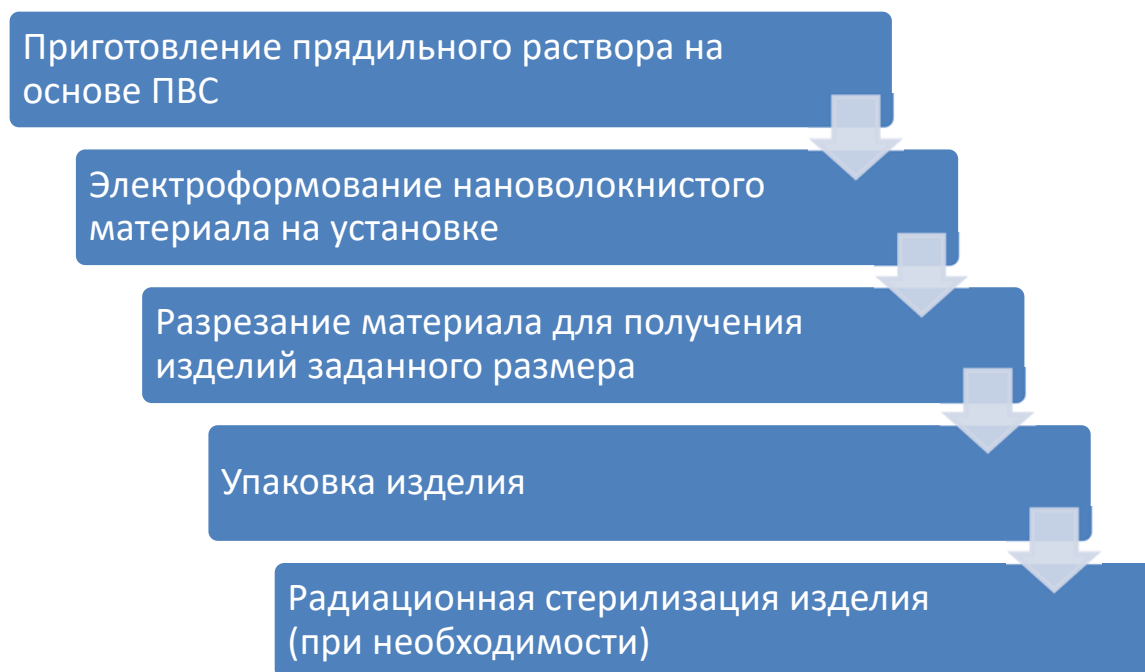


Рисунок 5.9 – Технология получения изделий из электроформованных нетканых нановолокнистых материалов

Рекомендованы следующие параметры эффективного процесса электроформования нановолокнистого материала с механизмом таргет-доставки для производства основных наноструктурных медицинских изделий: нанопленки, нанопористой сетки, четко структурированного нановолокнистого материала, материала с гемостатическими компонентами и с включением летучих веществ (таблица 5.1).

Полученные нановолокнистые материалы медицинского и косметологического назначения должны быть нанесены на поверхность подложки равномерно, не иметь дыр, посторонних включений, не повреждаться при извлечении из упаковки. Снятие его с подложки должно происходить равномерно, без слипания и деформации. После разрезания наработанного нановолокнистого материала следует произвести его упаковку, отвечающую следующим основным требованиям:

- герметичность;
- совместимость с процессами стерилизации;

– обеспечение защиты материала от воздействия климатических факторов во время транспортирования и хранения и сохранность стерильности в течение срока годности.

Верхняя граница диапазона расхода прядильного раствора, указанного в таблице 5.1, соответствует процессу электроформования из водного раствора ПВС.

Таблица 5.1 – Параметры эффективного процесса электроформования нановолокнистых материалов различной структуры [191, с. 24].

<i>Параметры прядильного раствора</i>		
1.	Концентрация полимера	до 20 %
2.	Концентрация таргет-компонента при создании: – нанопленок – нанопористой сетки – четко структурированного нановолокнистого материала – материала с гемостатическими компонентами – материала с инкапсулированным маслом розового дерева	от 10 % 8–10 % до 8 % до 3 % 5 %
3.	Рекомендуемая вязкость*	0,05 до 1 Па·с
4.	Поверхностное натяжение	~50 мН/м
5.	Электропроводность	0,8–1,0 См/м
<i>Параметры процесса</i>		
1.	Электрический потенциал эмиттера	+28–29 кВ
2.	Электрический потенциал коллектора	-9 кВ
3.	Расстояние от эмиттера до коллектора	10–12 см
4.	Расход прядильного раствора	1,0–1,6 мл/ч
5.	Частота вращения коллектора**	250 мин ⁻¹
6.	Время наработки образца	от 15 мин в зависимости от желаемой толщины материала и ширины нанесения
<i>Параметры окружающей среды</i>		
1.	Температура воздуха	19–25 °С
2.	Влажность воздуха	38–55 %

*При условии, что полимер не является низкомолекулярным, иначе допустимы более высокие значения.

**Допускаются различные значения частоты вращения коллектора в зависимости от желаемой степени ориентации получаемых нановолокон.

Исследования показали, что при электроформовании нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций с добавлением целевых компонентов, полученные в ходе исследования зависимости (3.1) – (3.3), сохраняются, при этом наблюдается снижение расхода раствора на 20–40 %. Так, при электроформовании нановолокнистого покрытия с четкой структурой при добавлении не более 8 % глицерина максимальный расход полимерного раствора при стабильном процессе электроформования не снижается и составляет 1,6 мл/ч [152, с. 030002-8]. При добавлении в раствор гемостатических компонентов при получении материалов медицинского назначения – хлорида алюминия $AlCl_3$ и хлорида железа $FeCl_3$ – расход снижается на 18–20 % и составляет около 1,3 мл/ч [207, с. 186]. Электроформование косметологических изделий с добавлением масла розового дерева в прядильный раствор приводит к снижению максимального значения расхода раствора на 37,5 %, которое составляет 1,0 мл/ч [192, с. 172].

Рекомендации по выбору режимов процесса электроформования нановолокнистых материалов с учетом требований к их структуре и свойствам, технологический процесс формирования нановолокнистых материалов с использованием коаксиальной прядильной головки, а также методика проектирования структуры неоднородных электроформованных материалов с механизмом целевой доставки лекарств внедрены в учебный процесс УО «ВГТУ».

В качестве упаковки для полученных водорастворимых нановолокнистых изделий могут быть использованы комбинированные упаковки (прозрачная полимерная пленка + бумага), пакеты из бумаги оберточной или бумаги ламинированной полиэтиленом, пакеты из пленки толщиной не менее 0,05 мм из полиэтилена или полипропилена.

При необходимости может осуществляться стерилизационная обработка полученных медицинских нановолокнистых изделий.

Хранение медицинских нановолокнистых изделий должно осуществляться в месте, удаленном не менее 1 метра от света и обогревателей, при температуре от плюс 1 до плюс 45 °С, с относительной влажностью воздуха не более 60 %.

Предварительные расчеты показали экономическую эффективность предложенной технологии. Разработанные рекомендации применимы для промышленного производства электроформованных материалов, покрытий и структур из водорастворимых полимеров, при этом возможна адаптация технологических режимов, рецептур и составов прядильных растворов для более высокопроизводительных установок.

Примером подобных установок может быть Fluidnatek LE-100, разработанная фирмой Bionicia. Данная установка обладает возможностью укомплектации тремя поршневыми наносами, общее число игл в трех прядильных головках на ней составляет 40, максимальный объем загрузки прядильного раствора 560 мл. В более высокопроизводитель-

ной версии Fluidnatek LE-500 возможно установление на три поршневых насоса до 370 игл при максимальном объеме загрузки прядильного раствора 8000 мл. По сравнению с использованной в данном исследовании установкой Fluidnatek LE-50 получение нановолокнистых материалов, покрытий и структур с использованием вышеописанных установок повышает производительность процесса электроформования соответственно в 40 и 370 раз. При этом адаптация предложенной технологии их получения к ним будет минимальной, поскольку данные установки являются капиллярными и работают по одинаковому принципу.

Также получение электроформованных материалов возможно на установке NS Lab-500, однако необходимо отметить, что в таком случае может потребоваться некоторая корректировка предложенной технологии для адаптации её к новому методу электроформования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Huang, Z. M. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites / Z. M. Huang, Y. Z. Zang, M. Kotaki, S. Ramakrishna // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol. 63. – P. 2223–2253.
2. Venugopal, J. Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology / J. Venugopal, S. Ramakrishna // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2005. – Vol. 125. – P. 147–157.
3. Ji, W. Bioactive electrospun scaffolds delivering growth factors and genes for tissue engineering applications / W. Ji, F. Yang, J. J. Beucken [et. al.] // *Pharmaceutical Research*. – 2011. – Vol. 28. – P. 1259–1272.
4. Bhardwaj, N. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique / N. Bhardwaj, S. C. Kundu // *Biotechnology Advances*. – 2010. – Vol. 28. – P. 325–347.
5. Kanani, A. G. Effect of changing solvents on poly(ϵ -caprolactone) nanofibrous webs morphology / A. G. Kanani, S. H. Bahrami // *Journal of Nanomaterials*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1–10.
6. Process and apparatus for preparing artificial threads : [Google Patents]. – 1934. – URL: <https://patents.google.com/patent/US1975504A/en> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст электронный.
7. Method and apparatus for spinning : [Google Patents]. – 1939. – URL: <https://patents.google.com/patent/US2160962A/en> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст электронный.
8. Taylor, G. Electrically driven jets / G. Taylor // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1969. – Vol. 313. – P. 453–475.
9. Baumgarten, P. K. Electrostatic spinning of acrylic fibers / P. K. Baumgarten // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1971. – Vol. 36. – P. 71–79.
10. Cipitria, A. Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds - a review / A. Cipitria, A. Skelton, T. R. Dargaville [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – P. 9419–9453.
11. Reneker, D. H. Nanometer diameter fibers of polymer, produced by Electrospinning / D. H. Reneker, I. Chun // *Nanotechnology*. – 1996. – Vol. 7. – P. 216–223.
12. Doshi, J. Electrospinning process and applications of electrospun fibers / J. Doshi, D. H. Reneker // *Journal of Electrostatics*. – 1995. – Vol. 35. – P. 151–160.
13. Матвеев, А. Т. Получение нановолокон методом электроформования : учебное пособие // А. Т. Матвеев, И. М. Афанасов. – Москва : МГУ им. Ломоносова, 2010. – 83 с.
14. Ko, F. K. Introduction to Nanofiber Materials / F. K. Ko, Y. Wan. – New York ; Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2014. – 268 p.

15. Haider, A. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology / A. Haider, S. Haider, I. K. Kang // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 11. – P. 1165–1188.
16. Liu, Y. Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers / Y. Liu, J. H. He, J. Y. Yu, H. Zeng // *Polymer International*. – 2008. – Vol. 57. – P. 632–636.
17. Yu, Z. Efficient air filtration through advanced electrospinning techniques in nanofibrous Materials: A review / Z. Yu, T. Fan, Y. Liu, L. Li // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol. 349. – Art. 127773.
18. Su, W. Electrospinning and electrospun polysaccharide-based nanofiber membranes: A review / W. Su, Z. Chang, Y. E [et. al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 263. – Art. 130335.
19. Mirjalili, M. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry / M. Mirjalili, S. Zohoori // *Journal of Nanostructure Chemistry*. – 2016. – Vol. 6. – P. 207–213.
20. Rahmani, S. Electrospinning of cellulose nanofibers for advanced applications / S. Rahmani, Z. Khoubi-Arani, S. Mohammadzadeh-Komuleh, M. Maroufkhani // *Handbook of Nanocelluloses*. – 2021. – P. 1–34.
21. Трещалин, М. Ю. Производство и методы испытаний нетканых материалов: монография / М. Ю. Трещалин, Г. К. Мухамеджанов, В. С. Мандрон [и др.] ; под ред. М.Ю. Трещалина. – Москва : МАТГР : Телер, 2008. – 147 с.
22. Karakaş, H. Electrospinning of nanofibers and their applications / H. Karakaş // *Materials Science*. – 2015. – P. 1–35.
23. Cengiz-Çallıoğlu, F. Investigation into the relationships between independent and dependent parameters in roller electrospinning of polyurethane / F. Cengiz-Çallıoğlu, O. Jirsak, M. Dayik // *Textile Research Journal*. – 2013. – Vol. 83(7). – P. 718–729.
24. Angammana, C. J. A theoretical understanding of the physical mechanisms of electrospinning / C. J. Angammana, S. H. Jayaram // *Proceedings of ESA Annual Meeting on Electrostatics*. – 2011. – P. 1–9.
25. Reneker, D. H. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning / D.H. Reneker // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – P. 4531–4547.
26. Hamzeh, S. Study of electrospun nanofiber formation process and their electrostatic analysis / S. Hamzeh, M. Miraftab, A. Yoosefinedaj // *Journal of Industrial Textiles*. – 2013. – Vol. 44. – P.147–158.
27. Rojas, O. J. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers / O. J. Rojas, G. A. Montero, Y. Habibi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 113. – P. 927–935.

28. Stace, E. T. Biomaterials: Electrospinning / E. T. Stace, P. A. Mouthuy, A. J. Carr, H. C. Ye // *Comprehensive Biotechnology* (Third Edition). – 2019. – Vol. 5. – P. 424–441.
29. Deitzel, J. M. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles / J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Tan // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – P. 261–272.
30. Fong, H. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer / H. Fong, D. H. Reneker // *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*. – 1999. – Vol. 37. – P. 3488–3493.
31. Sukigara, S. Regeneration of bombyx mori silk by electrospinning-Part 1: processing parameters and geometric properties / S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 5721–5727.
32. Demir, M. M. Electrospinning of polyurethane fibers / M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – P. 3303–3309.
33. Beachley, V. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length / V. Beachley, X. Wen // *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*. – 2009. – Vol. 29. – P. 663–668.
34. Koshi, A. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning / A. Koshi, K. Yim, S. Shiykumar // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58. – P. 493–497.
35. Li, Z. One-dimensional Nanostructures. Electrospinning technique and Unique Nanofibers / Z. Li, C. Wang. – New York ; Springer, 2013. – 150 p.
36. Прищепенко, Д. В. Нановолоконные покрытия на основе хитозана, полученные методом электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / Прищепенко Дмитрий Викторович ; УО «БГТУ» ; науч. рук. Н. Р. Прокопчук. – Минск, 2022. – 140 л.
37. Прокопчук, Н. Р. Получение нановолокон из биополимера хитозана / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский [и др.] // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 7. – С. 115–118.
38. Fong, H. Beaded nanofibers formed during electrospinning / H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40. – P. 4585–4592.
39. Zhang, C. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats / C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han // *European Polymer Journal*. – 2005. – Vol. 41. – P. 423–432.
40. Yordem, O. S. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: an investigation by response surface methodolo-

gy / O. S. Yordem, M. Papila, Y. Z. Menciloğlu // *Materials & Design*. – 2008. – Vol. 29. – P. 34–44.

41. Алфимов, М. В. Нанотехнологии: определения и классификация / М. В. Алфимов, Л. М. Гохберг, К. С. Фурсов // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Том 5. – № 7–8. – С. 3–15.

42. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук : специальность 02.00.04 – Физическая химия / Филатов Юрий Николаевич ; Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. – Москва, 1998. – 297 л.

43. Товмаш, А. В. Использование метода электроформования для получения микроволокнистых структур из водного раствора поливинилового спирта : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук : специальность 02.00.04 – Физическая химия / Товмаш Алексей Владимирович ; Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. – Москва, 2005. – 148 л.

44. Козырева, Е. В. Физико-химические свойства системы хитозан-уксусная кислота-вода с добавкой полиэтиленоксида : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : специальность 02.00.04 – Физическая химия / Козырева Екатерина Владимировна ; ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского ; науч. рук. А. Б. Шиповская. – Саратов, 2013. – 201 л.

45. Хоменко, А. Ю. Регулирование морфологии и свойств нетканых и высокодисперсных биосовместимых материалов на основе хитозана и полимеров молочной кислоты, полученных методом электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук : специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества / Хоменко Андрей Юрьевич ; Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова ; науч. рук. Чвалун С. Н. – Москва, 2016. – 168 л.

46. Комова, Н. С. Материалы на основе наночастиц металлов и нановолокон: получение и некоторые применения в оптических и тест-методах анализа : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : специальность 02.00.02 – Аналитическая химия / Комова Надежда Сергеевна ; ФГБОУ ВО Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского ; науч. рук. Русанова Т. Ю. – Саратов, 2018. – 147 л.

47. Пирожкова, Т. С. Структура, свойства и технология синтеза нанокomпозиционных циркониевых керамик с улучшенными трибологическими характеристиками : диссертация на соискание ученой степе-

ни кандидата технических наук : специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы / Пирожкова Татьяна Сергеевна ; ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» ; науч. рук. Головин Ю. И. – Тамбов, 2019. – 154 л.

48. Тенчурин, Т. Х. Влияние молекулярной массы полиакрилонитрила на свойства и характеристики волокнистых структур, полученных методом электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения / Тенчурин Тимур Хасянович ; Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова ; науч. рук. Будыка А. К. – Москва, 2011. – 140 л.

49. Малахов, С. Н. Влияние электрореологических характеристик расплавов полипропилена, полиамида и его смесей на структуру и свойства нетканых материалов : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения / Малахов Сергей Николаевич ; ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова ; науч. рук. Чвалун С. Н. – Москва, 2013. – 125 л.

50. Тюбаева, П. М. Нетканые волокнистые материалы с антисептическими свойствами на основе полигидроксibuтирата и металлокомплексов тетрафенилпорфирина : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения / Тюбаева Полина Михайловна ; ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук ; науч. рук. Ольхов А. А. – Москва, 2020. – 152 л.

51. Гончаров, Д. Б. Биосинтез полигидроксиалканоатов: влияние химического состава на свойства полимеров и характеристики нетканых материалов, полученных электростатическим формованием : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : специальность 03.01.06 – Биотехнология / Гончаров Дмитрий Борисович ; ФГАО ВО Сибирский федеральный университет ; науч. рук. Волова Т. Г. – Красноярск, 2017. – 154 л.

52. Дмитриев, Ю. А. Технология электроформования волокнистых материалов на основе хитозана : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / Дмитриев Юрий Александрович ; ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского ; науч. рук. Коссович Л. Ю. – Москва, 2011. – 143 л.

53. Матюшин, А. Н. Исследование процесса бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / Матюшин Андрей Николаевич ; ФГБОУ ВО Московский гос-

ударственный технологический университет дизайна и технологии ; науч. рук. Гальбрайт Л. С. – Москва, 2014. – 172 л.

54. Сони́на, А. Н. Исследование волокнообразующих свойств растворов хитозана в условиях электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / Сони́на Анастасия Николаевна ; ФГБОУ ВО Московский государственный технологический университет дизайна и технологии ; науч. рук. Вихорева Г. А. – Москва, 2013. – 152 л.

55. Смирнов, М. М. Разработка способа получения микроволокнистых композиционных нетканых материалов методом электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.19.02 – Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья / Смирнов Максим Михайлович ; ФГБОУ ВО Костромской государственный университет ; науч. рук. Корабельников А. Р. – Кострома, 2021. – 120 л.

56. Михеев, А. Ю. Разработка водорастворимых наночистот для анализа аэрозолей биологического и технического происхождения : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук : специальность 03.01.02 – Биофизика / Михеев Андрей Юрьевич ; ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук ; науч. рук. Морозов В. Н. – Пушкино, 2014. – 82 л.

57. Северюхина, А. Н. Фотоиндуцированная цитотоксическая активность нетканых материалов на основе хитозана, содержащих фотосенсибилизатор «ФОТОСЕНС» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук : специальность 03.01.02 – Биофизика / Северюхина Александра Николаевна ; ФГБОУ ВО Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского ; науч. рук. Горин Д. А. – Саратов, 2017. – 105 л.

58. Балашов, В. А. Разработка биомиметических моделей сердечной ткани *in vitro* : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук : специальность 03.01.02 – Биофизика / Балашов Виктор Андреевич ФГАОУ ВО Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) ; науч. рук. Агладзе К. И. – Пушкино, 2020. – 174 л.

59. Шкарина, С. Н. Закономерности формирования, структурные особенности и свойства композитных скэффолдов на основе поликапролактона и модифицированного гидроксиапатита, сформированных методом электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.11.17 – Приборы, системы и изделия медицинского назначения / Шкарина Светлана Николаевна ; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский поли-

технический университет ; науч. рук. Сурменев Р. А. – Томск, 2018. – 143 л.

60. Горенинский, С. И. Новые методы поверхностного и объемного модифицирования материалов на основе биоразлагаемых полиэфиров для медицинских применений : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.11.17 – Приборы, системы и изделия медицинского назначения / Горенинский Семен Игоревич ; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет ; науч. рук. Филимонов В. Д. – Томск, 2021. – 102 л.

61. Луканина, К. И. Разработка научных и технологических основ создания перевязочных средств из биодеструктируемых и биосовместимых волокнистых материалов на основе полилактида : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.11.17 – Приборы, системы и изделия медицинского назначения / Луканина Ксения Игоревна ; ГНЦ РФ ФГУП Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова ; науч. рук. Будыка А. К. – Москва, 2011. – 230 л.

62. Коломейцев, М. Н. Разработка и экспериментальное изучение фибриллярно структурированного дренажа для хирургического лечения глаукомы : диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук : специальность 14.01.07 – Глазные болезни / Коломейцев Максим Николаевич ; ФГАУ Национальный исследовательский центр «Межотраслевой научно-технический комплекс «Микрохирургия глаза» им. академика С. Н. Фёдорова» Министерства здравоохранения РФ ; науч. рук. Ходжаев Н. С. – Москва, 2018. – 136 л.

63. Старичков, И. Г. Лечение экспериментальных гнойных ран микроволокнистыми раневыми покрытиями : диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук : специальность 14.01.17 – Хирургия / Старичков Игорь Георгиевич ; ФГУ Государственный научный центр лазерной медицины ; науч. рук. Ширинский В. Г. – Москва, 2011. – 91 л.

64. Клабуков, И. Д. Многослойная тканеинженерная конструкция на основе биodeградируемых и биосовместимых материалов для восстановления поврежденных желчных путей : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук : специальность 14.03.03 – Паталогическая физиология / Клабуков Илья Дмитриевич ; Институт регенеративной медицины Первого Московского государственного медицинского университета им. И. М. Сеченова Министерства здравоохранения РФ ; науч. рук. Люндуп А. В. – Москва, 2018. – 205 л.

65. Васягин, С. Н. Патогенетическое обоснование применения микроволокнистых материалов с иммобилизованными наночастицами меди и серебра в начальную фазу раневого процесса (эксперименталь-

ное исследование) : диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук : специальность 14.03.03 – Паталогическая физиология / Васягин Сергей Николаевич ; ФГБУ Государственный научно-исследовательский испытательный институт военной медицины Министерства обороны РФ ; науч. рук Шперлинг Н. В. – Санкт-Петербург, 2018. – 138 л.

66. Баскакова, А. В. Разработка состава, технологии и аналитического обеспечения глазных капель для лечения вирусных конъюнктивитов : диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук : специальность 14.04.01 – Технология получения лекарств / Баскакова Александра Вячеславовна ; ФГАОУ ВО Белгородский государственный национальный исследовательский университет ; науч. рук. Жиликова Е. Т. – Москва, 2018. – 123 л.

67. Wang, H. S. Functional polymeric nanofibers from electrospinning / H. S. Wang, G. D. Fu, X. S. Li // *Recent Patents on Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 3. – P. 21–31.

68. Li, F. Study on synergistic antifouling of super slippery drug-loaded modified film based on electrospinning-electrospray in situ process / F. Li, Y. Zhou, Y. Hu, X. Feng // *Surfaces and Interfaces*. – 2025. – Vol. 72. – Art. 107196.

69. Givol, O. Safety and feasibility of electrospinning technology for pediatric burns: Insights from a retrospective cohort study / O. Givol // *Burns*. – 2025. – Vol. 51. – Art. 107509.

70. Idjan, N. A. Physicochemical properties and antioxidant activity of PVP/CA membranes nanofiber loaded *Arcangelisia flava* L. Merr. stem extract using electrospinning technique / N. A. Idjan, M. Kamilatun // *Next Materials*. – 2025. – Vol. 8. – Art. 100839.

71. Yoshimoto, H. A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential use for bone tissue engineering / H. Yoshimoto, Y. M. Shin, H. Terai, J. P. A. Vacanti // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24(12). – P. 2077–2082.

72. Keerthii, R. Biopolymer-based electrospinning nanoarchitectonics for advancement in tissue regeneration / R. Keerthii, V. Vinodha Sre, S. Sudheer Khan // *Surfaces and Interfaces*. – 2025. – Vol. 72. – Art. 107031.

73. Fang, J. Functional applications of electrospun nanofibers – production, properties and functional applications / J. Fang, X. Wang, T. Lin // *Intech*. – 2011. – P. 287–326.

74. Oprica, I. M. A. Development of new scaffolds for bone substitution by electrospinning and laser ablation / I. M. A. Oprica, M. Oancea, G. Popescu-Pelin, I. Constantinoiu // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2025. – Vol. 35. – P. 6087–6101.

75. Khodabandeh, A. Fabrication of 3D microfibrillar composite polycaprolactone/hydroxyapatite scaffolds loaded with piezoelectric poly (lactic acid) nanofibers by sequential near-field and conventional electrospinning for

bone tissue engineering / A. Khodabandeh, A. A. Yousefi, S. Jafarzadeh-Holagh, E. Vasheghani-Farahani // *Biomaterials Advances*. – 2025. – Vol. 166. – Art. 214053.

76. Wen, T. Review: application of chitosan and its derivatives in medical materials / T. Wei, J. Wang, H. Hou [et. al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 240. – Art. 124398.

77. Lee, J. Y. Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications / J. Y. Lee, C. A. Bashur, A. S. Goldstein, C. E. Schmidt // *Biomaterials*. – 2009. – Vol. 30. – P. 4325–4335.

78. Jagavdale, S. Bone tissue engineering: from biomaterials to clinical trials / S. Jagavdale, M. Damle, M. G. Joshi // *Advances in Experimental Medicine and Biology*. – 2025. – Vol. 1479. – P. 73–115.

79. Sun, Z. C. Compound core shell polymer nanofibers by co-electrospinning / Z. C. Sun, E. Zussman, A. Yarin [et. al.] // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – P. 1929–1932.

80. Zhang, Y. Z. Coaxial electrospinning of (fluorescein isothiocyanate-conjugated bovine serum albumin)- encapsulated poly(epsilon-caprolactone) nanofibers for sustained release / Y. Z. Zhang, X. Wang, Y. Feng [et. al.] // *Biomacromolecules*. – 2006. – Vol. 7. – P. 1049–1057.

81. Chagas, P. A. M. Bilayered electrospun membranes composed of poly(lactic-acid)/natural rubber: A strategy against curcumin photodegradation for wound dressing application / P. A. M. Chagas, R. Schneider, D. Martins, A. J. G. Otuka // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – Vol. 163. – Art. 104889.

82. Su, S. Coaxial and emulsion electrospinning of extracted hyaluronic acid and keratin based nanofibers for wound healing applications / S. Su, T. Bedir, C. Kalkandelen, A. O. Basar // *European Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 142. – Art. 110158.

83. Hermenegildo, B. Electroactive poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats coated with polyaniline and polypyrrole for tissue regeneration applications / B. Hermenegildo, C. M. Costa, D. M. Correia, J. Nunes-Pereira // *Reactive and Functional Polymers*. – 2022. – Vol. 170. – Art. 105118.

84. Xing, X. Mussel-inspired functionalization of electrospun scaffolds with polydopamine-assisted immobilization of mesenchymal stem cells-derived small extracellular vesicles for enhanced bone regeneration / X. Xing, S. Han, Y. Ni [et. al.] // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2021. – Vol. 609. – Art. 121136.

85. Gao, Z. Antibacterial and hemostatic bilayered electrospun nanofibrous wound dressings based on quaternized silicone and quaternized chitosan for wound healing / Z. Gao, C. Su, C. Wang [et. al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 159. – Art. 110733.

86. Pillai, M. M. Novel combination of bioactive agents in bilayered dermal patches provides superior wound healing / M. M. Pillai, H. Dandia,

R. Checker [et.al.] // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2021. – Art. 102495.

87. Huang, C. Gold Nanoparticles-Loaded Polyvinylpyrrolidone/Ethylcellulose Coaxial Electrospun Nanofibers with Enhanced Osteogenic Capability for Bone Tissue Regeneration / C. Huang, J. Dong, Y. Zhang, S. Chai // Materials & Design. – 2021. – Vol. 212. – Art. 110240.

88. Jin, S. A baicalin-loaded coaxial nanofiber scaffold regulated inflammation and osteoclast differentiation for vascularized bone regeneration / S. Jin, J. Gao, R. Yang [et. al.] // Bioactive Materials. – 2022. – Vol. 8. – P. 559–572.

89. Hajikhani, M. Fabrication and characterization of mucoadhesive bioplastic patch via coaxial polylactic acid (PLA) based electrospun nanofibers with antimicrobial and wound healing application / M. Hajikhani, Z. Emam-Djomeh, G. Askari // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 172. – P. 143–153.

90. Zhao, R. Fluffy sponge-reinforced electrospun conduits with biomimetic structures for peripheral nerve repair / R. Zhao, L. Jiang, J. Du [et. al.] // Composites Part B: Engineering. – 2022. – Vol. 230. – Art. 109482.

91. Behbood, L. Mucoadhesive electrospun nanofibers of chitosan/gelatin containing vancomycin as a delivery system / L. Behbood // J. Reports Pharm. Sci. – 2017. – Vol. 6. – P. 150–160.

92. Рылкова, М. В. Создание волокнистых материалов на основе комплексообразующих водорастворимых полимеров методом электроформования : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / Рылкова Марина Валерьевна; ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии»; науч. рук. Е. С. Бокова – Москва, 2014. – 120 л.

93. Физиологически активные полимеры : [сайт]. – URL: <https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.

94. Дорошенко, И. А. Влияние сшивающих агентов на набухание поливинилового спирта в воде / И. А. Дорошенко, И. С. Алексеев // Вестник ВГТУ. – 2014. – № 27. – С. 136–140.

95. Применение поливинилового спирта в медицине : [сайт]. – URL: <https://www.sardiko.ru/articles/primenenie-polivinilovogo-spirta-v-medicine/> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.

96. Porras-Saavedra, J. Development and characterization of Sechium edule starch and polyvinyl alcohol nanofibers obtained by electrospinning / J. Porras-Saavedra, L. Ricaurte, N. C. Perez-Perez, M. X. Quintanilla-Carvajal // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 649. – Art. 129456.

97. Wei L. Electrospinning as a novel strategy for the encapsulation of living probiotics in polyvinyl alcohol/silk fibroin / L. Wei, D. Zhou,

X. Kang // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2021. – Vol. – Art. 102726.

98. Abdel-Mohsen, A. M. Electrospinning of hyaluronan/polyvinyl alcohol in presence of in-situ silver nanoparticles: Preparation and characterization / A. M. Abdel-Mohsen, D. Pavlinak, M. Cilekova [et. al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 139. – P. 730–739.

99. Brodsky, B. Collagens and Gelatins / B. Brodsky, J. Werkmeister, J.A. Ramshaw // *Biopolymers*. – 2003. – P. 119–153.

100. Ramamurthi, A. Smooth muscle cell adhesion on crosslinked hyaluronan gels / A. Ramamurthi, I. Vesely // *Biomed Mater Res*. – 2002. – Vol. 60(1). – P. 195–205.

101. Ghosh, K. Fibronectin functional domains coupled to hyaluronan stimulate adult human dermal fibroblast responses critical for wound healing / K. Ghosh, X. D. Ren, X. Z. Su [et. al.] // *Tissue Eng*. – 2006. – Vol. 12(3). – P. 601–613.

102. Lévesque, S. G. Macroporous interconnected dextran scaffolds of controlled porosity for tissue-engineering applications / S. G. Lévesque, R. M. Lim, M. S. Shoichet // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26(35). – P. 7436–7446.

103. Takahashi, Y. Enhanced osteoinduction by controlled release of bone morphogenetic protein-2 from biodegradable sponge composed of gelatin and β -tricalcium phosphate / Y. Takahashi, M. Yamamoto, Y. Tabata // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26(23). – P. 4856–4865.

104. Young, S. Gelatin as a delivery vehicle for the controlled release of bioactive molecules // S. Young, M. Wong, Y. Tabata, A. Mikos // *Journal Controlled Release*. – 2005. – Vol. 109. – P. 256–274.

105. Dal Pra, I. De novo engineering of reticular connective tissue in vivo by silk fibroin nonwoven materials / I. Dal Pra, G. Freddi, J. Minic [et. al.] // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26(14). – P. 1987–1999.

106. Meinel, L. Engineering cartilage-like tissue using human mesenchymal stem cells and silk protein scaffolds / L. Meinel, S. Hofmann, V. Karageorgiou [et. al.] // *Biotechnol Bioeng*. – 2004. – Vol. 88(3). – P. 379–391.

107. Karageorgiou, V. Bone morphogenetic protein-2 decorated silk fibroin films induce osteogenic differentiation of human bone marrow stromal cells / V. Karageorgiou, L. Meinel, S. Hofmann [et. al.] // *Journal Biomed Mater Res A*. – 2004. – Vol. 71A(3). – P. 528–537.

108. Salgado, A. J. In vivo response to starch-based scaffolds designed for bone tissue engineering applications / A. J. Salgado, O. P. Coutinho, R. L. Reis, J. Davies // *Journal Biomed Mater Res A*. – 2007. – Vol. 80A(4). – P. 983–989.

109. Salgado, A. J. Novel starch-based scaffolds for bone tissue engineering: cytotoxicity, cell culture, and protein expression / A. J. Salgado, O. P. Coutinho, R. L. Reis // *Tissue Eng*. – 2004. – Vol. 10. – P. 465–474.

110. George, M. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan – a review / M. George, T. E. Abraham // *Journal Controlled Release*. – 2006. – Vol. 114(1). – P. 1–14.
111. Smidsrød, O. Alginate as immobilization matrix for cells / O. Smidsrød, G. Skjåk-Braek // *Trends Biotechnol.* – 1990. – Vol. 8. – P. 71–78.
112. Di Martino, A. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering / A. Di Martino, M. Sittinger, M. V. Risbud // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26(30). – P. 5983–5990.
113. Nakajima, K. Comparison of the bone regeneration ability between stem cells from human exfoliated deciduous teeth, human dental pulp stem cells and human bone marrow mesenchymal stem cells / K. Nakajima, R. Kunitatsu, K. Ando [et. al.] // *Biochem Biophys Res Commun.* – 2018. – Vol. 497. – P. 876–882.
114. Eap, S. Nanofibers implant functionalized by neural growth factor as a strategy to innervate a bioengineered tooth / S. Eap, T. Becavin, L. Keller [et. al.] // *Adv. Healthcare Mater.* – 2014. – Vol 3. – P. 386–391.
115. Deepachitra, R. In vitro study of hydroxyapatite coatings on fibrin functionalized/pristine graphene oxide for bone grafting / R. Deepachitra, N. Nigamb, P. Shiv Dutt [et. al.] // *Mater. Manuf. Processes*. – 2015. – Vol. 30. – P. 804–811.
116. Sehgal, R. Nanostructured gellan and xanthan hydrogel depot integrated within a baghdadite scaffold augments bone regeneration / R. Sehgal, I. Roohani, H. Zreiqat, R. Banerjee // *Journal Tissue Eng. Regen. Med.* – 2017. – Vol. 11. – P. 1195–1211.
117. Saudi, A. Assessing physicochemical, mechanical, and in vitro biological properties of polycaprolactone/poly(glycerol sebacate)/hydroxyapatite composite scaffold for nerve tissue engineering / A. Saudi, S. M. Zebarjad, H. Salehi, E. Katoueizadeh // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 275. – Art. 125224.
118. Venugopal, J. R. In vitro culture of human dermal fibroblasts on electrospun polycaprolactone collagen nanofibrous membrane / J. R. Venugopal, Y. Zhang, S. Ramakrishna // *Artif Organs*. – 2006. – Vol. 30(6). – P. 440–446.
119. Fang, H. W. Effects of polypropylene carbonate/poly(d,l-lactic) acid/tricalcium phosphate elastic composites on improving osteoblast maturation / H. W. Fang, W. Y. Kao, P. I. Lin, G. W. Chang // *Ann. Biomed. Eng.* – 2015. – Vol. 43. – P. 1999–2009.
120. Van Norman, G. A. Phase II trials in drug development and adaptive trial design / G. A. Van Norman // *JACC Basic Transl. Sci.* – 2019. – Vol. 4. – P. 428–437.
121. Yagmurlu, M. F. Sulbactamcefoperazone polyhydroxybutyrate-co- hydroxyvalerate (PHBV) local antibiotic delivery system: In vivo effectiveness and biocompatibility in the treatment of implant-related experi-

mental osteomyelitis / M. F. Yagmurlu // *Biomed Mater Res.* – 1999. – Vol. 46(4). – P. 494–503.

122. Knowles, J. C. Development of a degradable composite for orthopaedic use: mechanical evaluation of an hydroxyapatite-polyhydroxybutyrate composite material / J. C. Knowles, G. W. Hastings, H. Ohta [et. al.] // *Biomaterials.* – 1993. – Vol. 14. – P. 793–796.

123. Ni, J. In vitro evaluation of hydroxyapatite reinforced polyhydroxybutyrate composite / J. Ni, M. Wang // *Mater Sci Eng.* – 2002. – Vol. 20. – P. 101–109.

124. Chen, G. Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials / G. Q. Chen, Q. Wu // *Biomaterials.* – 2005. – Vol. 26(33). – P. 6565–6578.

125. Deng, Y. Study on the three-dimensional proliferation of rabbit articular cartilage-derived chondrocytes on polyhydroxyalkanoate scaffolds / Y. Deng, K. Zhao, X. F. Zhang [et. al.] // *Biomaterials.* – 2002. – Vol. 23(20). – P. 4049–4056.

126. Zhao, K. Polyhydroxyalkanoate (PHA) scaffolds with good mechanical properties and biocompatibility / K. Zhao, Y. Deng, J. C. Chen, G. Q. Chen // *Biomaterials.* – 2003. – Vol. 24. – P. 1041–1045.

127. Физические и химические свойства поливинилового спирта : [сайт]. – URL: <https://epolymer.ru/article/fizicheskie-i-himicheskie-svoystva-polivinilovogo-spirta> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.

128. Николаев, А. Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко. – Ленинград: Химия, 1979. – 144 с.

129. Кабанов, В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 2 Полинозные волокна/ В. А. Кабанов, М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев [и др.]. – Москва : Советская энциклопедия, 1974. – 1032 с.

130. Химия. Глицерин : [сайт]. – URL: <https://himya.ru/glicerin.html> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.

131. Глицерин в медицине : [сайт]. – URL: <https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.

132. Arianto, D. The initial study of polyvinyl alcohol/honey/glycerin composite fibers / D. Arianto, D. Edikreshna, T. Suciati, Khairurrijal // *Materials Today: Proceedings.* – 2021. – Vol. 44. – P. 3408–3411.

133. Gonçalves, M. M. Morphological study of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol)/glycerol nanofibres for skin care applications / M. M. Gonçalves, K. L. Lobsinger, J. Carneiro [et. al.] // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2022. – Vol. 194. – P. 172–178.

134. Zhang, Y. Superior water stability and antimicrobial activity of electrospun gluten nanofibrous films incorporated with glycerol

monolaurate / Y. Zhang, L. Deng, H. Zhong, J. Pan // Food Hydrocolloids. – 2020. – Vol. 109. – Art. 106116.

135. Лебедева, А. В. Исследование получения нановолокон из водных растворов поливинилового спирта методом электроспиннинга / А. В. Лебедева, Н. Т. Ву, Р. О. Олехнович [и др.] // Вестник ВГУИТ. – 2022. – Том 84. – №. 2. – С. 210–220.

136. Демидова, М. А. Выбор марки поливинилового спирта для получения нановолокнистых материалов методом электроформования / М. А. Демидова, В. М. Азарченко, Д. Б. Рыклин // Материалы международной научно-практической конференции «Современные концепции обеспечения качества изделий хлопковой, текстильной и легкой промышленности» : в 2 томах, Наманган, 21–22 апреля 2021 г. / Наманганский Механико-технологический институт. – Наманган, 2021. – Т. 1. – С. 78–81.

137. Демидова, М. А. Выбор марки поливинилового спирта для получения биомедицинских электроформованных материалов / М. А. Демидова, В. М. Азарченко, Д. Б. Рыклин // Материалы XIV Всероссийской научно-практической студенческой конференции «России – творческую молодежь» : в 2 томах, Камышин, 12–13 мая 2021 г. – Волгоградский государственный технический университет. – Камышин, 2021. – Т. 2. – С. 76–79.

138. Рыклин, Д. Б. Определение рациональных режимов электроформования с использованием прядильных головок различной конструкции / Д. Б. Рыклин, В. М. Азарченко, М. А. Демидова // Химические волокна. – 2019. – № 4. – С. 13–15.

139. Рыклин, Д. Б. Исследование влияния свойств растворов поливинилового спирта на структуру электроформованных материалов / Д. Б. Рыклин, Н. Н. Ясинская, М. А. Демидова [и др.] // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2020. – № 2 (39) – С. 130–139.

140. Liu, Y. Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers / Y. Liu // Polymer International. – 2008. – Vol. 57. – P. 632–636.

141. Teo, W. E. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies / W. E. Teo, S. Ramakrishna // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 89–106.

142. Dalton, P. D. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations / P. D. Dalton, D. Grafahrend, K. Klinkhammer [et. al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – P. 6823–6833.

143. Topuz, F. Nanofiber engineering of microporous polyimides through electrospinning: Influence of electrospinning parameters and salt addition / F. Topuz, M. A. Abdulhamid, T. Holtzl, G. Szekely // Materials & Design. – 2021. – Vol. 198. – Art. 109280.

144. Jian, H. Y. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers / H. Y. Jian, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – P.4789–4797.

145. Демидова, М. А. Влияние композиций электроформовочных растворов на их основные свойства / М. А. Демидова // *Материалы и технологии*. – 2022. – № 2 (10). – С. 48–53.

146. Рыклин, Д. Б. Оценка стабильности свойств растворов поливинилового спирта, применяемых для электроформования нановолокнистых материалов / Д. Б. Рыклин, В. М. Азарченко, М. А. Демидова // *Всероссийская научно-практическая конференция «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий» : сборник материалов, Кострома, 4–5 апреля 2019 г. / ФГБОУ ВО Костромской государственный университет*. – Кострома, 2019. – С. 167–169.

147. Nanofibers are the future of your products : [сайт]. – URL: <https://www.elmarco.com/> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.

148. Demidova M. A. Research of features of the coaxial electrospinning of nanofibers / M.A. Demidova, D. B. Ryklin // *Материалы IV Международной научно-практической конференции «Education and science in the 21st century», Витебск, 18 октября 2019 г. / УО ВГТУ*. – Витебск, 2019. – С. 10–12.

149. Рыклин, Д. Б. Оптимизация процесса электроформования на установке Fluidnatek LE-50 / Д. Б. Рыклин, В. М. Азарченко, М. А. Демидова // *Материалы международного научно-технического симпозиума «Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование» в рамках «Косыгинского форума – 2019» : сборник научных трудов : в 2 томах, Москва, 29 октября – 1 ноября 2019 г. / Российский государственный университет им. Косыгина*. – Москва, 2019. – Т. 1. – С. 149–152.

150. Демидова, М. А. Определение рациональных режимов электроформования с использованием коаксиальной прядильной головки / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин, В. М. Азарченко // *Материалы докладов 52-ой Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов : в 2 томах, Витебск, 24 апреля 2019 г. / УО ВГТУ*. – Витебск, 2019. – Т. 2. – С. 289–292.

151. Азарченко, В. М. Определение рациональных режимов получения нановолокнистых материалов методом электроформования на установке Fluidnatek LE 50 / В. М. Азарченко, М. А. Демидова // *Национальная молодёжная научно-техническая конференция «Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК-2019)», Иваново, 24–26 апреля 2019 г. / Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ»*. – Иваново, 2019. – С. 7–10.

152. Ryklin, D. B. Influence of glycerin adding on the electrospun nanofibers diameter / D. B. Ryklin, M. A. Demidova, V. M. Azarchenko

[и др.] // Материалы международной научно-технической конференции «Инновации в текстиле, одежде и обуви (ICTAI-2021)», Витебск, 8–10 июня 2021 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2021. – С. 030002-1–030002-8.

153. Демидова, М. А. Влияние параметров процесса электроформования на расход формовочного раствора поливинилового спирта / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы: XXV Международный научно-практический форум «SMARTEX-2022», 6–7 октября 2022 г. / ИВГПУ. – Иваново, 2022. – С. 146–151.

154. Demidova, M. A. Determination of rational modes of obtaining nanofibrous materials by electrospinning on the Fluidnatek LE-50 / M. A. Demidova, D. B. Ryklin // Материалы V Международной научно-практической конференции «Education and science in the 21st century», Витебск, 29 октября 2020 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2020. – С. 13–15.

155. Демидова, М. А. Определение влияния этилового спирта на процесс электроформования нановолокнистых материалов на установке Fluidnatek LE-50 / М. А. Демидова, В. М. Азарченко, Д. Б. Рыклин // Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности»: сборник статей, Витебск, 13–14 ноября 2019 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2019. – С. 43–45.

156. Рыклин, Д. Б. Влияние параметров процесса электроформования на диаметр неоднородных нановолокон / Д. Б. Рыклин, М. А. Демидова, Н. Н. Ясинская [и др.] // Материалы международного научно-технического симпозиума «Современные инженерные проблемы ключевых отраслей экономики страны» в рамках 3-го Международного Косыгинского форума: в 3 томах, Москва, 20–21 октября 2021 г. / Российский государственный университет им. Косыгина. – Москва, 2021. – Т. 3. – С. 42–47.

157. Демидова, М. А. Влияние рецептуры прядильного раствора на структуру нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин // Технология текстильной промышленности. Известия высших учебных заведений. – 2022. – № 6 (402). – С. 74–80.

158. Рыклин, Д. Б. Оценка влияния добавки глицерина в прядильный раствор на структуру электроформованных материалов / Д. Б. Рыклин, Н. Н. Ясинская, М. А. Демидова, В. М. Азарченко // Сборник материалов XXI Международного научно-практического форума «SMARTEX-2020» «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново, 20–23 октября 2020 г. / Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ». – Иваново, 2020. – № 1. – С. 88–93.

159. Ellison, C. J. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup / C. J. Ellison, A. Phatak, D. W. Giles [et. al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – P. 3306–3316.

160. Dosunmu, O. O. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface / O. O. Dosunmu, G. G. Chase, W. Kataphinan, D. H. Reneker // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 1123–1127.

161. Tan, D. H. Meltblown fibers: Influence of viscosity and elasticity on diameter distribution / D. H. Tan, C. Zhou, C. J. Ellison [et.al.] // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2010. – Vol. 165. – P. 892–900.

162. Varabhas, J. S. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube / J. S. Varabhas, G. G. Chase, D. H. Reneker // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – P. 4226–4229.

163. Tsimliari, A. Optimizing the nanofibrous structure of nonwoven mats of electrospun biodegradable polymer nanocomposites / A. Tsimliari, S. Svinterikos, S. marras, I. Zuburtikudis // *Latest Advances in High Tech Textiles and Textile-Based Materials*. – 2009. – P. 128–133.

164. Milašius, R. Possibilities for the estimation of electrospun nanofiber diameter distribution by normal (Gaussian) distribution / R. Milašius, J. Malašauskiene, E. Kuchanauskaite // *Fibres and textiles in Eastern Europe*. – 2016. – Vol. 24. – P. 23–28.

165. Колмогоров, А. Н. О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении / А. Н. Колмогоров // *ДАН СССР* 31. – 1941. – Том 2. – С. 99–101.

166. Филиппов, А. Ф. О распределении размеров частиц при дроблении / А. Ф. Филиппов // *Теория вероятности и ее применение*. – 1961. – Том 6. – Выпуск 3. – С. 299–318.

167. Самойлова, Т. А. Разработка методов исследования процессов разъединения, разрыхления и очистки волокнистого сырья с использованием имитационных моделей : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : специальность 05.19.02 – Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья / Самойлова Татьяна Алексеевна ; Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина ; науч. рук. П. А. Севостьянов. – Москва, 2017. – 185 л.

168. Самойлова, Т. А. Статистические аспекты моделирования рыхления клочков хлопка / Т. А. Самойлова, П. А. Севостьянов, Д. А. Забродин, С. Г. Савельев // *Технология текстильной промышленности*. – 2013. – № 1 (343). – С. 147–150.

169. Королёв, В. Ю. О распределении размеров частиц при дроблении / В. Ю. Королёв // *Информатика и её применение*. – 2009. – Том 3. – Выпуск 3. – С. 60–68.

170. Рыклин, Д. Б. Обоснование закона распределения нановолокон по диаметру в материалах, полученных методом электроформования / Д. Б. Рыклин, М. А. Демидова, В. М. Азарченко, К. В. Скроцкая // *Технология текстильной промышленности. Известия высших учебных заведений*. – 2021. – № 4 (394). – С. 121 – 128.

171. Демидова, М. А. Определение влияния параметров электроформования на равномерность нановолокнистого покрытия / М. А. Демидова, В. М. Азарченко, Д. Б. Рыклин // Международный научно-практический симпозиум «Прогрессивные технологии и оборудование: текстиль, одежда, обувь» : сборник материалов, Витебск, 3 ноября 2020 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2020. – С. 29–32.

172. Богданова, Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов : учебное пособие / Ю. Г. Богданова. – Москва : МГУ им. Ломоносова, 2010. – 68 с.

173. ГОСТ Р 53498-2019. Изделия медицинские пластырного типа. Общие технические требования. Методы испытаний : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 сентября 2019 г. № 708-ст : взамен ГОСТ 53498-2009 : дата введения 2020-05-01. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 16 с.

174. Киселев, М. Г. Устройство определения усилия неравномерного отслаивания клеевого слоя гибких материалов от жесткой пластины / М. Г. Киселев // Вестник витебского государственного технологического университета. – 2020. – Том 1(38). – С. 40–51.

175. Демидова, М. А. Выбор метода оценки адгезии нановолокнистых материалов / М. А. Демидова, В. М. Азарченко, Д. Б. Рыклин // Материалы докладов 54-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов : в 2 томах, Витебск, 28 апреля 2021 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2021. – Т. 2. – С. 199–200.

176. Demidova, M. A. Assessment of adhesion of nanofiber materials / M. A. Demidova, D. B. Ryklin // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Education and science in the 21st century», Витебск, 11 ноября 2021 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2021. – С. 8–11.

177. Рыклин, Д. Б. Оценка адгезии нановолокнистых материалов к различным видам подложек / Д. Б. Рыклин, Н. В. Скобова, М. А. Демидова, В. М. Азарченко // Национальная молодёжная научно-техническая конференция «Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК-2021)», Иваново, 27–29 апреля 2021 г. / Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ». – Иваново, 2021. – С. 31–34.

178. Демидова, М. А. Оценка адгезии нановолокнистых материалов к подложкам / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин, А. А. Кузнецов // Фан ва технологиялар Тараккиёти (Развитие науки и технологий). – 2023. – № 1. – С. 236–243.

179. Sakamoto, H. Nanofiber-guided orientation of electrospun carbon nanotubes and fabrication of aligned CNT electrodes for biodevice applications / H. Sakamoto, I. Fujiwara, E. Takamura, S. Suye // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 245. – Article 122745.

180. Dorati, R. The effect of process parameters on alignment of tubular electrospun nanofibers for tissue regeneration purposes / R. Dorati, E. Chiesa, S. Pisani, I. Genta // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2020. – Vol. 58. – Article 101781.
181. Rickel, A. P. Electrospun nanofiber scaffold for vascular tissue engineering / A. P. Rickel, X. Deng, D. Engebretson, Z. Hong // *Materials Science and Engineering: C*. – 2021. – Vol. 129. – Article 112373.
182. Eom, S. Fabrication of an align-random distinct, heterogeneous nanofiber mat endowed with bifunctional properties for engineered 3D cardiac anisotropy / S. Eom, S. M. Park, D. G. Hwang, H. W. Kim // *Composites Part B: Engineering*. – 2021. – Vol. 226. – Article 109336.
183. Pozzobon, L. G. Development of a conduit of PLGA-gelatin aligned nanofibers produced by electrospinning for peripheral nerve regeneration / L. G. Pozzobon, L. E. Sperling, C. E. Teixeira [et. al.] // *Chemico-Biological Interactions*. – 2021. – Vol. 348. – Article 109621.
184. Lei, T. Alignment of electrospun fibers using the whipping instability / T. Lei, P. Qianqian, Q. Chen, J. Xiong // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 193. – P. 248–250.
185. Arras, M. L. Electrospinning of aligned fibers with adjustable orientation using auxiliary electrodes / M. L. Arras, C. Grasl, H. Bergmeister, H. Schima // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 13. – Article 035008.
186. Li, L. Highly aligned PAN nanofiber bundles prepared via a novel Venturi tube high-speed airflow drafting (VAD) method / L. Li, J. Su, Y. Wang [et. al.] // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 302. – Article 130383.
187. Демидова, М. А. Анализ влияния скоростного режима электроформования на структуру и свойства нановолокнистых материалов / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин // *Вестник Витебского государственного технологического университета*. – 2021. – № 2 (41). – С. 9–15.
188. Руководство по инфекционному контролю в стационаре; пер. с англ. / под ред. Р. Венцеля, Т. Бревера, Ж-П. Бутцлера. – Смоленск : МАКМАХ, 2003. – 272 с.
189. Радиационная сшивка полимеров : [сайт]. – Режим доступа: <https://tecleor.tech/sfery-primeneniya/prochie-sfery-primeneniya/radiatsionnaya-sshivka-polimerov/> (дата обращения: 06.02.2023). – Текст : электронный.
190. Рыклин, Д. Б. Влияние радиационной стерилизации на свойства нановолокнистых материалов / Д. Б. Рыклин, М. А. Демидова, И. И. Черников // *Материалы Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ – 2022)*, 16 ноября 2022 г. – Москва : РГУ им. А.Н. Косыгина, 2022. – С. 36–39.
191. Демидова, М. А. Технология получения наноструктурных изделий из электроформованных нетканых материалов / М. А. Демидо-

ва, Д. Б. Рыклин // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2022. – № 2 (43). – С. 19–32.

192. Рыклин, Д. Б. Получение многослойных нановолокнистых материалов методом электроформования / Д. Б. Рыклин, Н. Н. Ясинская, М. А. Демидова, В. М. Азарченко // Материалы международного научно-технического симпозиума «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» в рамках 3-го Международного Косыгинского форума : в 2 томах, Москва, 20–21 октября 2021 г. / Российский государственный университет им. Косыгина. – Москва, 2021. – Т. 2. – С. 168–172.

193. Mehnath, S. Localized delivery of active targeting micelles from nanofibers patch for effective breast cancer therapy / S. Mehnath, K. Chitra, K. Karthinkeyan, M. Jeyaraj // International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – Vol. 584. – Art. 119412.

194. Xie, X. Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration / X. Xie, Y. Chen, X. Wang [et. al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Vol. 59. – P. 243–261.

195. Ben-Nun, Y. Cathepsin nanofiber substrates as potential agents for targeted drug delivery / Y. Ben-Nun, G. Fichman, L. Adler-Abramovich [et.al.] // Journal of Controlled Release. – 2017. – Vol. 257. – P. 60–67.

196. Narayanaswamy, R. Hydrogels and their applications in targeted drug delivery / R. Narayanaswamy, V. P. Torchilin // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – P. 1–21.

197. Bucci, R. Peptide grafting strategies before and after electrospinning of nanofibers / R. Bucci, F. Clerici // ActaBio-materialia. – 2021. – Vol. 122. – P. 82–100.

198. Kudryavtseva, V. Magnetron plasma mediated immobilization of hyaluronic acid for the development of functional double-sided biodegradable vascular graft / V. Kudryavtseva, S. Tverdokhlebov // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 529. – P. 147–196.

199. Ураков, А. Л. Метод стопроцентного гемостаза / А. Л. Ураков // Креативная хирургия и онкология. – 2020. – Том 4. – С. 270–274.

200. Пахлеваян, В. Г. Гемостаз в хирургии паренхиматозных органов брюшной полости. Обзор литературы / В. Г. Пахлеваян, С. А. Колесников // Вестник хирургической гастроэнтерологии. – 2015. – Том 1–2. – С. 50–56.

201. Nouri, S. Efficacy and safety of ferric chloride in controlling hepatic bleeding; an animal model study / S. Nouri, M. R. Sharif // Hepatitis Monthly. – 2014. – Vol. 6. – P. 1–6.

202. Будко, Е. В. Местные гемостатические средства и пути их усовершенствования / Е. В. Будко, Д. А. Черникова, Л. М. Ямпольский,

В. Я. Яцюк // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. – 2019. – Том 2. – С. 274–285.

203. Кобелевская, Н. В. Современные аспекты лекарственной гемостатической терапии / Н. В. Кобелевская // Вестник последипломного медицинского образования. – 2014. – Том 2. – С. 5–10.

204. Плотникова, Е. Ю. Актуальность антацидов и альгинатов в лечении заболеваний органов пищеварения / Е. Ю. Плотникова // Лечащий врач. – 2015. – Том 2. – С. 58–64.

205. Дворецкий, Л. И. Сульфат железа в лечении железодефицитной анемии: позиции сохраняются / Л. И. Дворецкий // Терапевтический архив. – 2017. – № 10. – С. 108–112.

206. Бейли, Д. Х. Обеспечение гемостаза, и контроля за десневой жидкостью: обязательное требование в современной стоматологии / Д. Х. Бейли, Д. Е. Фишер // Клиническая стоматология. – 2004. – Том 2. – С. 34–35.

207. Демидова, М. А. Получение гемостатических пленок методом электроформования / М. А. Демидова, В. А. Новицкая, Д. Б. Рыклин, С. В. Гвоздев // Материалы XXI Международного научно-практического форума «SMARTEX-2021» «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново, 12–14 октября 2021 г. / Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ». – Иваново, 2021. – № 1. – С. 181–186.

208. Демидова, М. А. Анализ способов приготовления прядильных растворов для получения гемостатических пленок методом электроформования / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин, В. А. Молоток, С. Э. Ржеусский // Технология текстильной промышленности. Известия высших учебных заведений. – 2022. – № 4 (400). – С. 115–121.

209. Демидова, М. А. Анализ структуры гемостатических пленок, полученных методом электроформования / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин // Национальная молодёжная научно-техническая конференция «Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК-2022)», Иваново, 26–28 апреля 2022 г. / Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ». – Иваново, 2022. – С. 36–38.

210. Cherizol, R. Review of Non-Newtonian Mathematical Models for Rheological Characteristics of Viscoelastic Composites / R. Cherizol, M. Sain, J. Tjong // Green and sustainable chemistry. – 2015. – Vol. 5. – P. 6–14.

211. Миронов, А. Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств : в 2 ч. / А. Н. Миронов, Н. Д. Бунатян. – Москва : Гриф и К, 2012. – Ч. 1. – 944 с.

212. Новицкая, В. А. Оценка специфической активности пленки медицинской с солями железа (III) и алюминия хлорида / В. А. Новицкая, С. В. Гвоздев, М. А. Демидова [и др.] // Сборник материалов 73-ей

научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Актуальные вопросы современной медицины и фармации», Витебск, 21–22 апреля 2021 г. / УО «ВГМУ». – Витебск, 2021. – С. 157–160.

213. Ramakrishna, S. Electrospun nanofibers: solving global issues / S. Ramakrishna, K. Fujiwara, W. E. Teo, T. Yong // *Materials Today*. – 2006. – Vol. 9. – P. 40–50.

214. Ishchenko, O. Producing of nonwoven materials by electrospinning the biocompatible polymers with chitosan addition / O. Ishchenko, V. Plavan, I. Resnytskyi, I. Liashok // *Technology Audit and Production Reserves*. – 2018. – Vol. 5. – P. 4–7.

215. Черников, И. И. Анализ структуры двухслойного нановолокнистого материала косметологического назначения / И. И. Черников, Д. Б. Рыклин // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы : сборник материалов XXV Международ. науч.-практ. форума «SMARTEX-2022», 6–7 октября 2022 года*. – Иваново : ИВГПУ, 2022. – С. 360–365.

216. Рыклин, Д. Б. Влияние радиационной стерилизации на свойства нановолокнистых материалов / Д. Б. Рыклин, М. А. Демидова, И. И. Черников // *Материалы Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ – 2022), 16 ноября 2022 г.* – Москва : РГУ им. А.Н. Косыгина, 2022. – С. 36–39.

217. Kundu, B. Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations / B. Kundu, R. Rajkhowa, S. C. Kundu, X. Wang // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2013. – Vol. 65. – P. 457–470.

218. Wen, D. L. Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics / D. L. Wen, D. H. Sun, P. Huang [et. al.] // *Microsyst. Nanoeng.* – 2021. – Vol. 7. – P. 35–60.

219. Демидова, М. А. Разработка двухслойного нановолокнистого материала для косметологии / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин, И. И. Черников // *Материалы международной научно-технической конференции «Инновации в текстиле, одежде и обуви (ICTAI-2022)», Витебск, 23–24 ноября 2022 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2022. – С. 27–31.*

220. Cosmobase. Косметическая база : [сайт]. – URL: https://cosmobase.ru/handbook/show/ROSEWOOD_ESSENTIAL_OIL (дата обращения: 21.02.2025). – Текст : электронный.

221. Maia, J. G. S. Plant sources of Amazon rosewood oil / J. G. S. Maia, E. Andrade, H. A. R. Coutop, A. C. A. da Silva [et. al.] // *Qui'm Nova*. – 2007. – Vol. 30(8). – P. 1906–1910.

222. Демидова, М. А. Исследование структуры и свойств многослойных нановолокнистых материалов / М. А. Демидова, Д. Б. Рыклин // *Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и докторантов / Технический университет Молдовы, Кишинев, 29–31 марта 2022. – Кишинев – Vol. II – P. 464–467.*

Научное издание

Демидова Мария Александровна,
Рыклин Дмитрий Борисович,
Ясинская Наталья Николаевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИЛОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Монография

Редактор *Р. А. Никифорова*
Корректор *А. С. Прокопюк*
Компьютерная верстка *М. А. Демидова*

Подписано к печати 15.12.2025. Формат 60x90¹/₁₆. Усл. печ. листов 9,6.
Уч.-изд. листов 12,1. Тираж 50 экз. Заказ № 239.

Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр., 72.
Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.