

На правах рукописи

РЫЛКОВА МАРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**СОЗДАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

МОСКВА – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» на кафедре Технологии полимерных плёночных материалов и искусственной кожи.

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Бокова Елена Сергеевна
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных технологий в полиграфическом и упаковочном производстве ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова» Баблюк Евгений Борисович кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» Ольхов Анатолий Александрович
Ведущая организация:	ФГУП "НИИ Полимеров" им. академика В.А. Каргина с опытным заводом, г. Дзержинск, Нижегородской обл.

Защита состоится « » _____ 2014 г. в ___ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по адресу: 117997, Москва, ул. Садовническая, д. 33., ауд. 156.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Алексанян К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Электроформование волокон субмикронного диаметра из растворов полимеров, а также получение на их основе композиционных волокнистых нетканых материалов является прогрессивной технологией настоящего времени. Этим способом в отечественной и мировой практике производят высокоэффективные аэрозольные фильтры, аналитические ленты для контроля уровня загрязнения воздуха, текстильные материалы с регулируемой водо- и паропроницаемостью и др.

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к применению нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования, в биоинженерии и медицине для создания изделий санитарно-гигиенического, косметологического и лечебного назначения. Учитывая условия их эксплуатации в контакте с человеческим организмом, наиболее предпочтительными системами для их формования являются экологически чистые композиции без использования высокотоксичных растворителей. В научной литературе в этой связи имеются сведения о водных растворах поливинилового спирта, коллагена, хитозана. Производство волокон и нетканых материалов на их основе, как правило, включает в себя довольно сложную технологию приготовления прядильных растворов с применением большого числа технологических добавок и специальных приемов для достижения требуемого комплекса свойств готового материала: нерастворимости в воде, эластичности, прочности, паропроницаемости, гигроскопичности, биосовместимости и др.

Одним из возможных вариантов ухода от сложной модификации представляется использование в качестве исходного сырья для электроформования смесевых композиций водорастворимых полимеров, а также интерполимерных комплексов (ИПК) на их основе.

Учитывая опыт и результаты ранее проведенных работ, особенно интересны для этих целей интерполимерные комплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, поскольку именно эти представители огромного семейства ИПК в условиях относительной влажности окружающей среды, соответствующей комфортной эксплуатации готовых изделий, проявляют эластомерные свойства и обладают сверхвысокой сорбционной и «транспортной» активностью по отношению к парам воды.

Цель диссертационной работы – разработка научных основ и технологических решений получения волокон и нетканых материалов из

комплексообразующих водорастворимых полимеров методом электроформования.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить ряд задач: разработать состав прядильных растворов на основе водорастворимых полимеров и интерполимерных комплексов; изучить влияние состава формовочного раствора и параметров процесса электроформования на структуру и свойства волокон; получить нетканые материалы на основе ИПК и исследовать их структуру, физико-механические и гигиенические свойства и предложить возможные области применения.

Научная новизна работы:

- разработаны и научно обоснованы условия получения волокон и нетканых материалов по бесфильтровой технологии электроформования из растворов комплексообразующих полимеров и интерполимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и полиэтиленоксида;

- выявлены основные рецептурные факторы и условия проведения процесса комплексообразования, влияющие на процесс электроформования волокон, их структуру и свойства;

- установлены диапазоны концентрации и вязкости водных растворов полимеров, их смесей и интерполимерных комплексов для электроформования бездефектных волокон и материалов на их основе;

- показана взаимосвязь между условиями получения, составом, структурой и комплексом физико-механических и гигиенических свойств волокон и материалов;

- предложены составы ИПК и обоснованы преимущества их применения по сравнению со смесевыми композициями водорастворимых полимеров для создания волокнисто-пористых композиционных материалов санитарно-гигиенического назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств.

Практическая значимость. В результате выполнения работы предложены составы формовочных растворов интерполимерных комплексов и технологические решения получения на их основе нетканых материалов для производства распределительных слоев средств детской гигиены (подгузников).

По результатам работы подана заявка на выдачу патента РФ №2012149770 от 22.11.12 «Состав для получения волокон методом электроформования».

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке, решении задач, получении экспериментальных данных,

формулировке выводов по работе, разработке и изготовлении опытных образцов нетканых материалов. По результатам выполненных исследований опубликовано 23 работы, из них 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 – в журнале "Fiber Chemistry", поданы 2 заявки на патент РФ.

Апробация работы. Результаты работы изложены на 19 конференциях, в том числе 6 международных: «Восьмые и Девятые Петряновские чтения» (Москва 2011, 2013), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки (Москва, 2011), XI и XII Всероссийских выставках научно-технического творчества молодежи НТТМ (Москва 2011, 2012), VI и VII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011 и 2012), Всероссийском смотре-конкурсе научно-технического творчества вузов «ЭВРИКА-2012» (Новочеркасск, 2012), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах (Казань, 2012), Международной научно-практической конференции «Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля» (Москва, 2012), 10-th Joint International Conference “Innovative materials and technologies in made-up textile articles, protective clothing and footwear” (Варшава, 2012), научно-практической конференции «Применение новых текстильных и композитных материалов в техническом текстиле» (Чебоксары, 2013), V Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2013), Международной научной конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности» (Витебск, 2013), V Международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2013), VIII Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники – 2013» (Радом, Польша).

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Работа изложена на 120 страницах, содержит 6 таблиц и 58 рисунков. Библиография включает 95 источников. Приложение содержит акты о выпуске опытной партии нетканых материалов в лаборатории НИФХИ им. Л.Я. Карпова и их апробации на предприятии ИНТЦ «ПОИСК».

Диссертация выполнена при поддержке гранта МГУДТ «Использование водорастворимых полимеров для создания волокнистых материалов методом электроформования» (2012 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель, отражены научная новизна, практическая значимость и личный вклад автора.

В первой главе представлены данные о современных методах получения химических волокон наноразмерного ряда, рассмотрены основные закономерности и определяющие факторы процесса электроформования, а также перспективные сферы применения нановолокон и нетканых материалов на их основе.

Вторая глава включает описание объектов и методов исследования.

В качестве основных комплексообразующих веществ применяли полиакриловую кислоту (ПАК) $M_n = 250$ кДа (ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. ак. В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, Россия), поливиниловый спирт (ПВС) $M_n = 87$ кДа (фирмы «Chang Chun Petrochemical CO., LTD», Тайвань) и полиэтиленоксид (ПЭО) $M_n = 1 \cdot 10^6$ Да (Sigma Aldrich, США). Для получения смесевых композиций и ИПК использовали водные растворы вышеуказанных полимеров.

Динамическую вязкость растворов определяли на вискозиметре (Brookfield DV-II-Pro), структурную – на ротационном вискозиметре Reotest-2, удельную объемную электропроводность – с помощью кондуктометра Эксперт-002, поверхностное натяжение растворов измеряли по методу Дю Нуи (метод отрыва кольца).

Анализ процессов комплексообразования изучали методами турбидиметрического титрования и вискозиметрии с применением электронного рН – метра, однолучевого электрического колориметра КФО и вискозиметра Уббелюде.

Исследование размерных характеристик нетканых материалов и отдельных волокон проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

Для анализа химического состава нетканых материалов использовали ИК-спектроскопию («Nicolet 6700» «Thermo Scientific», США), термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию

(совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDTQ600 V10.9 Build 20 (TA Instruments (США))).

Показатели физико-механических (относительное удлинение, разрывная нагрузка) и гигиенических (паропроницаемость, гигроскопичность, влагоотдача, сорбционная емкость) свойств нетканых материалов определяли согласно методикам ГОСТ.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ И РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОВОЛОКОН

Одной из актуальных задач химии и технологии полимеров является изучение процессов кооперативного взаимодействия между комплементарными группировками индивидуальных полимеров с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) стабилизированных водородными связями. Это связано с уникальным двутяжным строением этого относительно нового класса ВМС, их высокой гидрофильностью, а также возможностью получения в виде порошков, гелей и растворов в зависимости от условий комплексообразования.

Вышеперечисленные особенности строения и свойств, а также растворная форма существования ИПК открывают широкие перспективы их использования в качестве прядильных растворов для получения волокнистых нетканых материалов методом электроформования без применения высокотоксичных растворителей, дополнительной модификации и структурирования технологическими добавками, ухудшающими биосовместимость и экологическую чистоту готовых материалов.

В качестве комплексообразующих полимеров для получения волокон методом бескапиллярного прядения на установке «NanospiderTM» использовали полиакриловую кислоту (ПАК) и протоноакцепторные неионогенные полимеры – поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленоксид (ПЭО). Эти системы представляли наибольший интерес для исследования возможности их применения в качестве прядильных растворов, поскольку поликомплексы на их основе, полученные в водной среде, к настоящему моменту достаточно хорошо изучены, а все выбранные комплементарные соединения являются экологически безопасными для производства изделий медицинского и санитарно–гигиенического назначения.

Несмотря на широкое использование ПВС, ПЭО и ПАК, а также их смесей в качестве прядильных составов и технологических добавок для получения волокон по электрокапиллярной технологии формования, данные о них относительно бесфильтрованного прядения на установке «Nanospider™» носят разрозненный и несистематизированный характер. Поэтому на первом этапе исследований представлялось необходимым оценить волокнообразующую способность растворов этих индивидуальных полимеров.

Для получения волокон и нетканых материалов использовали растворы комплексообразующих веществ в диапазоне концентраций – от 8 до 16% для ПВС, 2 до 10% для ПЭО и от 10 до 40% для ПАК.

Волокна формировали с поверхности электрода при следующих параметрах: напряжение – 40 – 50 кВ, расстояние между электродами – 16 см, вращение электрода – 6,9 об/мин, скорость движения подложки – 0,13 м/мин. В качестве подложки использовали нетканый материал торговой марки Komitex на основе смеси полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) и вискозных (ВИС) (70:30) волокон.

Обобщенные данные анализа свойств прядильных растворов и визуальной оценки процесса электроформования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворов, анализ процесса электроформования и диаметра электроформованных волокон

Состав раствора	С, %	Характеристики растворов			Характер процесса электроформования	Средний диаметр волокон, нм
		$\dot{\eta}$, Па·с	κ , См/м	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м		
ПВС	8	0,478	0,23	48,7	электрогидродинамическое распыление	-
	10	0,543	0,26	51,1	устойчивое электроформование	300 – 400
	12	0,991	0,37	58,3	неустойчивое электроформование	200 – 700
	14	4,263	0,39	63,2	разряд, прекращение электроформования	-
	16	8,263	0,40	70,4	разряд, прекращение электроформования	-
ПЭО	2	0,158	0,11	57,4	электрогидродинамическое распыление	-
	4	0,207	0,11	59,9	неустойчивое электроформование	-
	6	0,656	0,16	65,2	устойчивое электроформование	1000 – 2000
	8	6,175	0,21	68,4	устойчивое электроформование	3000 – 4000
	10	8,432	0,21	69,7	разряд, прекращение электроформования	-
ПАК	10	0,172	0,35	56,4	электрогидродинамическое распыление	-
	15	0,268	0,39	58,6	электрогидродинамическое распыление	-
	20	0,372	0,43	59,9	неустойчивое электроформование	-
	25	0,517	0,42	62,5	неустойчивое электроформование	-
	30	0,935	0,39	67,4	устойчивое электроформование	120 – 220
	35	4,925	0,31	73,0	устойчивое электроформование	200 – 300
	40	5,265	0,31	73,5	разряд, прекращение электроформования	-

$\dot{\eta}$ – динамическая вязкость, κ – удельная электропроводность раствора, σ – поверхностное натяжение раствора, с – концентрация раствора

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: динамическая вязкость от 0,05 до 1 Па·с, электропроводность от 0,1 до 0,8 – 1,0 См/м и поверхностное натяжение ~ 50 мН/м. Тем не менее, эти показатели установлены для ограниченного круга полимеров и требовали уточнения для исследуемых в работе композиций.

Очевидно, что о полном соответствии экспериментальных данных указанным интервалам можно говорить только в отношении величины электропроводности, которая прогнозируемо увеличивается с ростом концентрации водных растворов неионогенных полимеров ПАК и ПВС. Для растворов ПАК изменение значений электропроводности носит экстремальный характер, типичный для слабых полиэлектролитов.

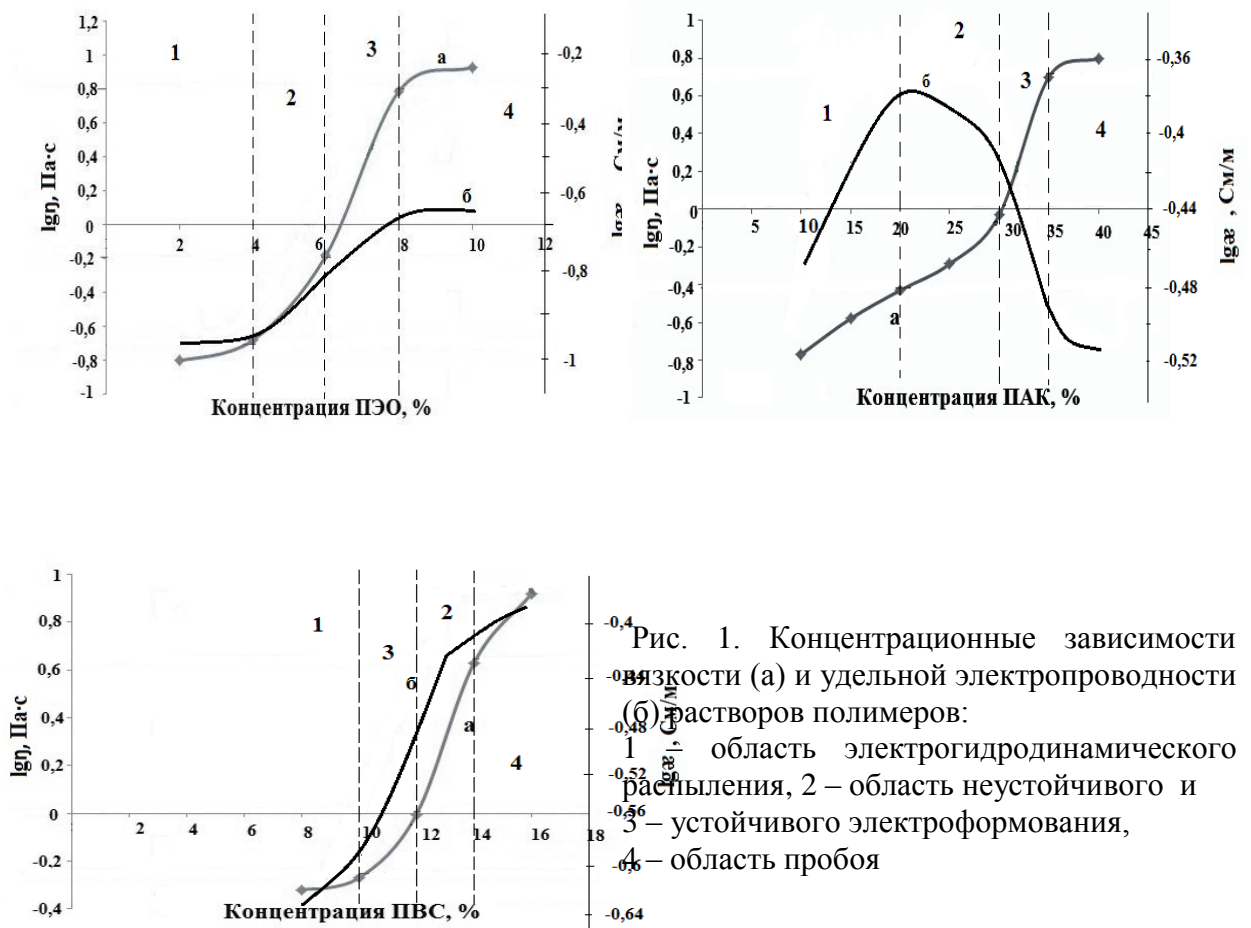
В целом, имея существенный разброс по величине электропроводности от 0,1 до 0,4 См/м, все исследованные растворы по этому показателю попадают в область устойчивого электроформования.

По параметру вязкости и поверхностного натяжения большинство систем, за исключением 10% ПВС, 6% ПЭО и 30 % ПАК, находятся за верхней границей теоретически обоснованных значений, что однако не препятствует процессу волокнообразования и приводит к получению бездефектных волокон, например из 8% ПЭО ($\eta = 6,18$ Па·с, $\sigma = 68,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м), 35 % раствора ПАК ($\eta = 4,93$ Па·с, $\sigma = 73,0$ Н/м· 10^{-3}).

Известно, чем выше электропроводность растворов полимеров, тем больше вероятность их электрического пробоя при формовании, в тоже время высокие значения ϵ предопределяют возможность более эффективного расщепления струи и формирования волокон с меньшим диаметром. Столь же неоднозначно влияние вязкости. С одной стороны высокая вязкость это защитный барьер от электродинамического расщепления раствора и действия кавитации, а с другой – фактор формирования более неоднородных структур.

На рис. 1 представлены результаты совокупного влияния электропроводности и вязкости на процесс электропрядения, которые позволили выявить для всех систем 4 области электроформования: **область электрогидродинамического распыления (1)** (для ПАК: $c \leq 20$ мас.%, $\epsilon \leq 0,43$ См/м, $\eta \leq 0,37$ Па·с; для ПВС: $c \leq 10$ мас.%, $\epsilon \leq 0,26$ См/м, $\eta \leq 0,54$

Па·с; для ПЭО: $c \leq 4$ мас.%, $\alpha \leq 0,43$ См/м, $\eta \leq 0,37$ Па·с); **неустойчивого течения (2)** (для ПАК: $20 < c < 30$ мас.%, $0,43 < \alpha < 0,4$ См/м, $0,37 < \eta < 0,94$ Па·с; для ПВС: $12 < c < 14$ мас.%, $0,37 < \alpha < 0,39$ См/м, $1,0 < \eta < 4,3$ Па·с; для ПЭО: $4 < c < 6$ мас.%, $0,1 < \alpha < 0,2$ См/м, $0,21 < \eta < 0,66$ Па·с); **устойчивого волокнообразования (3)** (для ПАК: $30 < c < 35$ мас.%, $0,39 < \alpha < 0,31$ См/м, $0,94 < \eta < 5,27$ Па·с, для ПВС: $10 < c < 12$ мас.%, $0,26 < \alpha < 0,37$ См/м, $0,54 < \eta < 1,0$ Па·с, для ПЭО: $6 < c < 8$ мас.%, $0,12 < \alpha < 0,16$ См/м, $0,66 < \eta < 0,62$ Па·с); и **электрического пробоя (4)** (для ПАК: $c \geq 35$ мас.%, $\alpha \leq 0,31$ См/м, $\eta \geq 4,93$ Па·с, для ПВС: $c \geq 14$ мас.%, $\alpha \geq 0,39$ См/м, $\eta \geq 4,26$ Па·с, для ПЭО: $c \geq 8$ мас.%, $\alpha \geq 0,21$ См/м, $\eta \geq 6,175$ Па·с).



На рис. 2 представлены микрофотографии волокон, полученных в области устойчивого волокнообразования (3) из растворов индивидуальных полимеров. Можно говорить о практически одинаковой морфологии волокнистых слоев, которые характеризуются отсутствием локальных неоднородностей (рис. 2а) и достаточно широким интервалом вариации волокон по диаметру (рис. 2 б).

Для каждой системы повышение концентрации раствора приводит к увеличению среднего диаметра волокон (D) и расширению интервала полидисперсности (D_{\max} и D_{\min}).

Влияние вязкости и электропроводности на размер волокон не столь однозначно. Так, например, волокна с минимальным диаметром от 120 до 220 нм получены из 30% раствора ПАК, имеющего высокое, по сравнению с другими системами значение электропроводности (0,4 См/м) при низком (0,94 Па·с) значении вязкости.

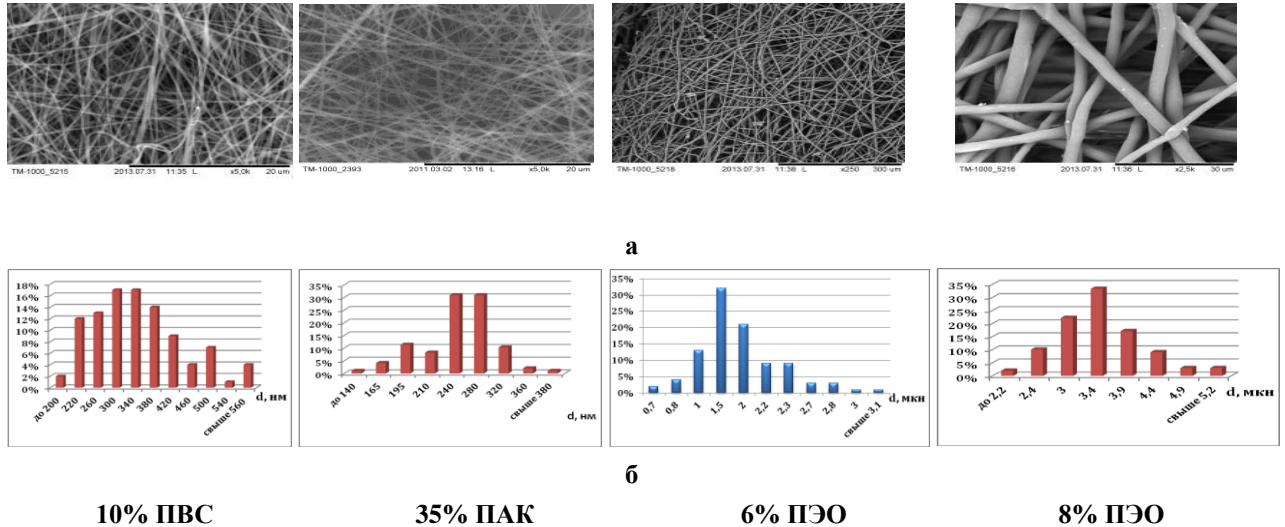


Рис. 2. Микрофотографии (а) и гистограммы распределения волокон по диаметру (б) материалов, полученных из индивидуальных растворов полимеров в области устойчивого электроформования

Для 6% раствора ПЭО, несмотря на сочетание относительно низких значений вязкости (0,66 Па·с) и электропроводности (0,16 См/м), происходит формирование волокон с диаметром 1000 – 2000 нм. Увеличение концентрации раствора ПЭО до 8%, при незначительном увеличении электропроводности до 0,21 См/м и существенном росте вязкости до 6,17 Па·с приводит к еще большему увеличению диаметра волокна до 3000–4000 нм.

В целом, проведенные исследования показали не полное совпадение областей устойчивого формования в ряду исследованных полимеров, что, вместе с дальнейшей задачей получения ИПК, вызвало интерес к исследованию волокнообразующей способности их смесей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЯ ИЗ СМЕСЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Прежде чем использовать ИПК в качестве прядильных составов, необходимо было изучить поведение смесевых композиций

комплексообразующих полимеров под действием электрического поля. Для составления смесевых композиций использовали ПАК (35%) – ПВС (10%) и ПАК (35%) – ПЭО (8%) при мольном соотношении компонентов (1:1), (2:1), (3:1).

Для системы ПАК – ПВС гомогенные растворы были получены при всех указанных соотношениях. Для системы ПАК – ПЭО однородные растворы образовывались при избытке ПАК.

Гомогенные смеси были использованы для получения волокон на установке «Nanospider™» при следующих параметрах электроформования: напряжение 40 – 60 кВ, расстояние между электродами 14 – 16 см, скорость вращения электрода 7 – 9 об/мин, скорость движения подложки 0,12 м/мин.

Микрофотографии полученных волокон и их распределение по диаметру представлены на рис. 3.

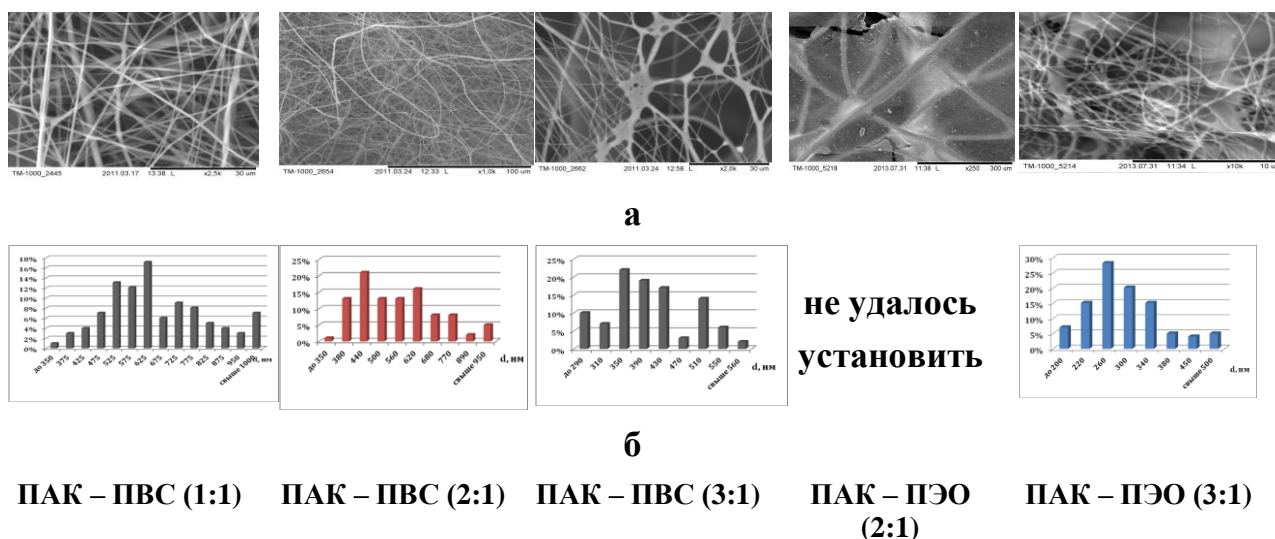


Рис. 3. Микрофотографии (а) и гистограммы распределения волокон по диаметру (б) материалов, полученных из смесевых водных композиций комплексообразующих полимеров

Очевидно, что морфология материалов резко отличается. Наиболее равномерная структура без явно выраженных дефектов характерна для смесей ПАК – ПВС (1:1) и (2:1), ПАК – ПЭО (3:1). Для системы ПАК – ПВС (3:1) и ПАК – ПЭО (2:1) на волокнах наблюдаются утолщения, склейки, а также значительные участки близкие к пленочным структурам.

В табл. 2 и на рис. 3б представлены результаты влияния параметров прядильных растворов на диаметр волокон и их распределение по размеру.

Видно, что из-за избытка ПАК в смесях ПАК – ПВС, характеристики растворов и области устойчивого электроформования, в основном, соответствуют диапазонам переработки индивидуальных растворов ПАК ($0,33 < \alpha < 0,36$ См/м, $3,09 < \eta < 5,44$ Па·с).

Таблица 2. Характеристики растворов смесей полимеров и их влияние на диаметр волокон

Система	Характеристики растворов			D, нм
	η , Па·с	α , См/м	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м	
ПАК-ПВС 1:1	3,09	0,33	45	400 – 700
	5,44	0,36	47	450 – 600
	4,51	0,35	56	300 – 400
ПАК-ПЭО 2:1	0,60	0,37	65	–
	1,34	0,38	66	200 – 300

Для смесей ПАК – ПЭО волокна с $D = 200 - 300$ нм образуются при $\eta = 1,3$ Па·с, $\alpha = 0,38$ См/м и соотношении компонентов в смеси (3:1). При соотношении ПАК – ПЭО (2:1) устойчивое волокнообразование отсутствует ввиду низкого значения вязкости $\eta = 0,6$ Па·с при достаточно высоком значении электропроводности $\alpha = 0,37$ См/м.

Установлено, что волокна и нетканые материалы, полученные из индивидуальных полимеров ПАК, ПВС, ПЭО, а также их смесей во всех исследованных диапазонах соотношений являются водорастворимыми.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА ИПК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Настоящая работа является первым исследованием, в котором ИПК применены в качестве прядильных растворов для переработки методом электроформования. В связи с этим необходимо было решить ряд задач, связанных с особенностями и закономерностями процесса комплексообразования таких систем, подбора параметров электроформования, исследования структурно-эксплуатационных характеристик материалов и доказательства наличия в составе нетканых материалов действительно ИПК, а не механической смеси исходных полимеров.

Поликомплексы ПАК – ПВС, ПАК – ПЭО получали методом смешения водных растворов индивидуальных полимеров при комнатной температуре, регулируя глубину конверсии реакции комплексообразования изменением pH реакционной среды 0,2 N раствором соляной кислоты. Концентрация исходных водных растворов составила: для ПВС – 10%, ПЭО – 8%, ПАК – 1%. При выборе концентрации ПАК исходили из необходимости ее диссоциации как обязательного условия начала процесса комплексообразования.

Для исследования процесса комплексообразования и определения стехиометрии комплексов использовали метод турбидиметрического титрования и вискозиметрии. Максимумы на кривых изменения оптической плотности (кр.1, рис.4) совпадают с минимумами на кривых вискозиметрии (кр.2), что согласно общепринятым закономерностям процесса комплексообразования свидетельствует об образовании ИПК, стабилизированных водородными связями.

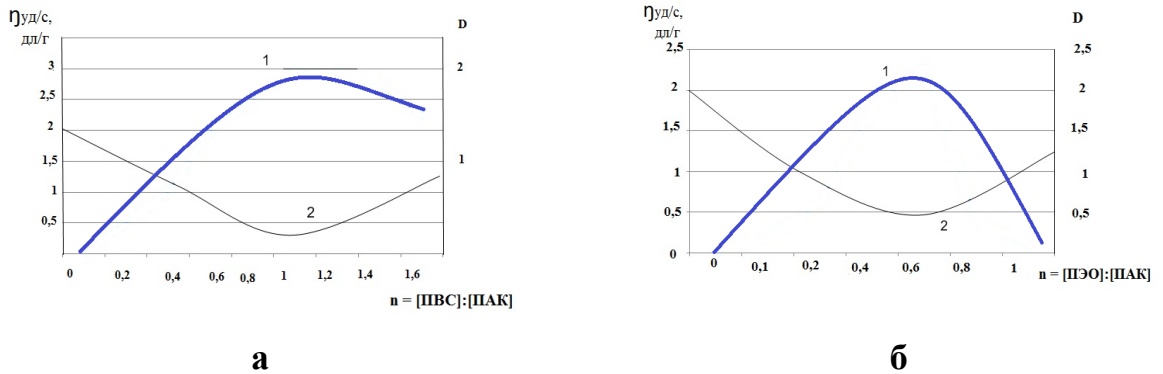


Рис. 4. Кривые турбидиметрического (1) и вискозиметрического (2) титрования раствора ПАК раствором ПВС (а) и раствором ПЭО (б) при рН 1,5

Положение экстремумов на кривых указывает на получение стехиометрического комплекса ПАК – ПВС (1:1) и нестехиометрического ПАК – ПЭО (1:0,6). Нарушение стехиометрии ИПК ПАК – ПЭО может быть вызвано рядом факторов: изменением числа протоноакцепторных центров в неионогенном полимере, нарушением стерического соответствия между комплементарными цепями, а также конкуренцией за образование внутри- и межмолекулярных водородных связей внутри цепи.

Приготовленные комплексы были использованы в качестве прядильных растворов для формирования волокон и нетканых материалов. Параметры процесса аналогичны параметрам электроформования смесей индивидуальных полимеров.

При проведении электропрядения установлено, что из растворов обоих поликомплексов под действием электрического поля генерируется аэрозоль, образуя слой в виде капель и сфер (рис. 5а). По-видимому, такой эффект связан с слишком низким значением вязкости ИПК (0,05 – 0,08 Па·с), что вызвало необходимость введения в прядильный раствор избытка неионогенного полимера (ПВС для ИПК ПАК – ПВС и ПЭО для ИПК ПАК – ПЭО), имея в виду, что это никак не повлияет на процесс комплексообразования и стехиометрию полученных комплексных соединений.

Свойства прядильных растворов, структура полученных волокон и их распределение по диаметрам представлено в табл. 3 и на рис. 5а.

Для ИПК ПАК – ПЭО, по сравнению со смесью индивидуальных полимеров, наблюдается рост вязкости, что связано с избытком ПЭО в прядильном растворе. Для комплекса ПАК – ПВС вязкость резко падает, по сравнению со смесью, с 3,09 – 5,44 до 0,8 Па·с при избытке неионогенного полимера (ПВС). При этом для обеих систем характерно снижение на порядок значений электропроводности (с 0,35 – 0,38 до 0,062 – 0,065 См/м).

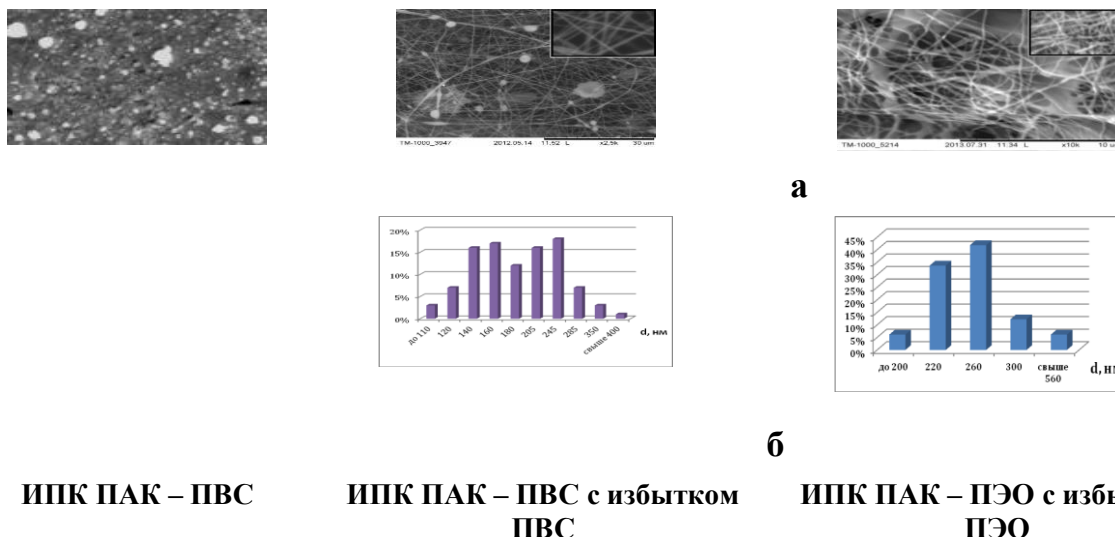


Рис. 5. Результат приложения электрического поля (а) к растворам ИПК до и после добавления избытка неионогенного полимера и распределение волокон по диаметру (б). Параметры процесса: напряжение 40 - 60 кВ, расстояние между электродами 14 - 16 см, вращение электрода 6,9 об/мин, скорость движения подложки 0,13 м/мин

Таблица 3. Характеристики растворов ИПК

Раствор ИПК с избытком неионогенного полимера	Характеристики прядильных растворов			D, нм
	η , Па·с	ε , См/м	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м	
ПАК-ПВС	0,8	0,065	50,4	200 – 350
ПАК-ПЭО	2,5	0,062	57,7	220 – 300

С теоретической точки зрения, условия получения бездефектных волокон являются аномальными, поскольку, например, для смеси ПАК – ПЭО (2:1) при сопоставимой вязкости 0,6 Па·с и несопоставимо высокой электропроводности 0,37 См/м процесс волокнообразования не наблюдался.

В целом результаты проведенных исследований показывают, что при всей значимости показателей поверхностного натяжения, вязкости, электропроводности формовочных растворов, решающее влияние на процесс

волоконнообразования оказывает структура раствора, в частности наличие в нем сетки зацеплений макромолекул в результате комплексообразования.

По-видимому, возможность получения бездефектных нановолокон с довольно узким распределением по диаметру из растворов комплексов, связано с уникальностью строения и структуры ИПК, которые в зависимости от условий комплексообразования могут представлять собой как компактные гидрофобизованные, так и частично структурированные гидрофилизованные ассоциаты с большим количеством «петель» и «хвостов».

Поскольку для получения бездефектных волокон из растворов комплексов возникла необходимость увеличения вязкости их растворов путем введения избытка неионогенного полимера, логично возникал вопрос о составе формируемых материалов. Гипотетически можно было предположить, что это материал только из одного полимера, взятого в избытке (ПВС, ПЭО) или из смеси волокон индивидуального полимера и ИПК.

Для ответа на этот вопрос использовали методы ИК-спектроскопии, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию.

Анализ МНПВО спектров нетканых материалов, полученных из смеси растворов и ИПК (рис. 6) показал, что в области спектра $4000 - 2800 \text{ см}^{-1}$ полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп смещается в коротковолновую область (у поликомплекса ПАК – ПВС с 3500 до 3300 см^{-1} , у ПАК – ПЭО с 3100 до 3000 см^{-1}).

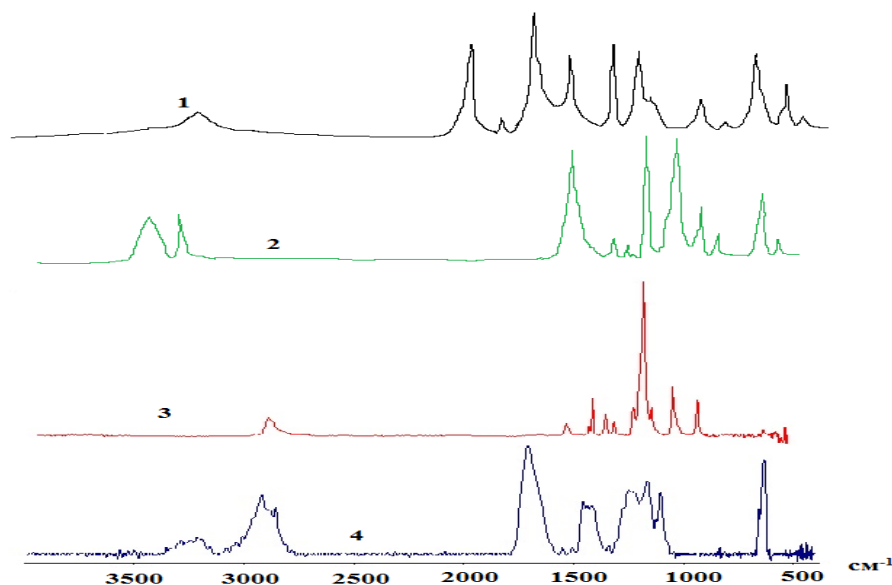


Рис. 6. МНПВО спектры нетканых материалов, полученных из растворов ИПК ПАК-ПВС с избытком ПВС(1), смеси ПАК - ПВС (2:1) (2), ИПК ПАК-ПЭО с избытком ПЭО (3), смеси ПАК - ПЭО (3:1) (4)

В области поглощения $3300 - 2700 \text{ см}^{-1}$ вместо двух пиков, характерных для смеси полимеров, появляется один максимум, характерный для поликомплексов.

В зоне колебаний $\text{C}=\text{O}$ групп от 2000 до 1500 см^{-1} происходит смещение пиков в коротковолновую область с 1900 до 1700 см^{-1} у материалов на основе ИПК ПАК – ПВХ, и с 1700 до 1500 см^{-1} из ИПК ПАК – ПЭО. Не смотря на наложение спектров материалов, полученных из растворов смесей на спектры материалов из растворов ИПК, общее изменение интенсивности всех пиков и их смещение в коротковолновую область позволяет утверждать, что в составе волокнистых материалов присутствует поликомплекс.

На кривой ДСК (рис.7) у механической смеси ПАК – ПЭО (3:1) (рис. 7а кр.3), в области температур $0 - 100^\circ\text{C}$ заметен явный эндотик ($65,17^\circ\text{C}$), который указывает на плавление ПЭО в смеси, тогда как у ИПК ПАК – ПЭО (рис. 7б кр.3) эндотик отсутствует, а имеет место изгиб кривой, что говорит об образовании поликомплекса (наличие одной $T_c = 64^\circ\text{C}$).

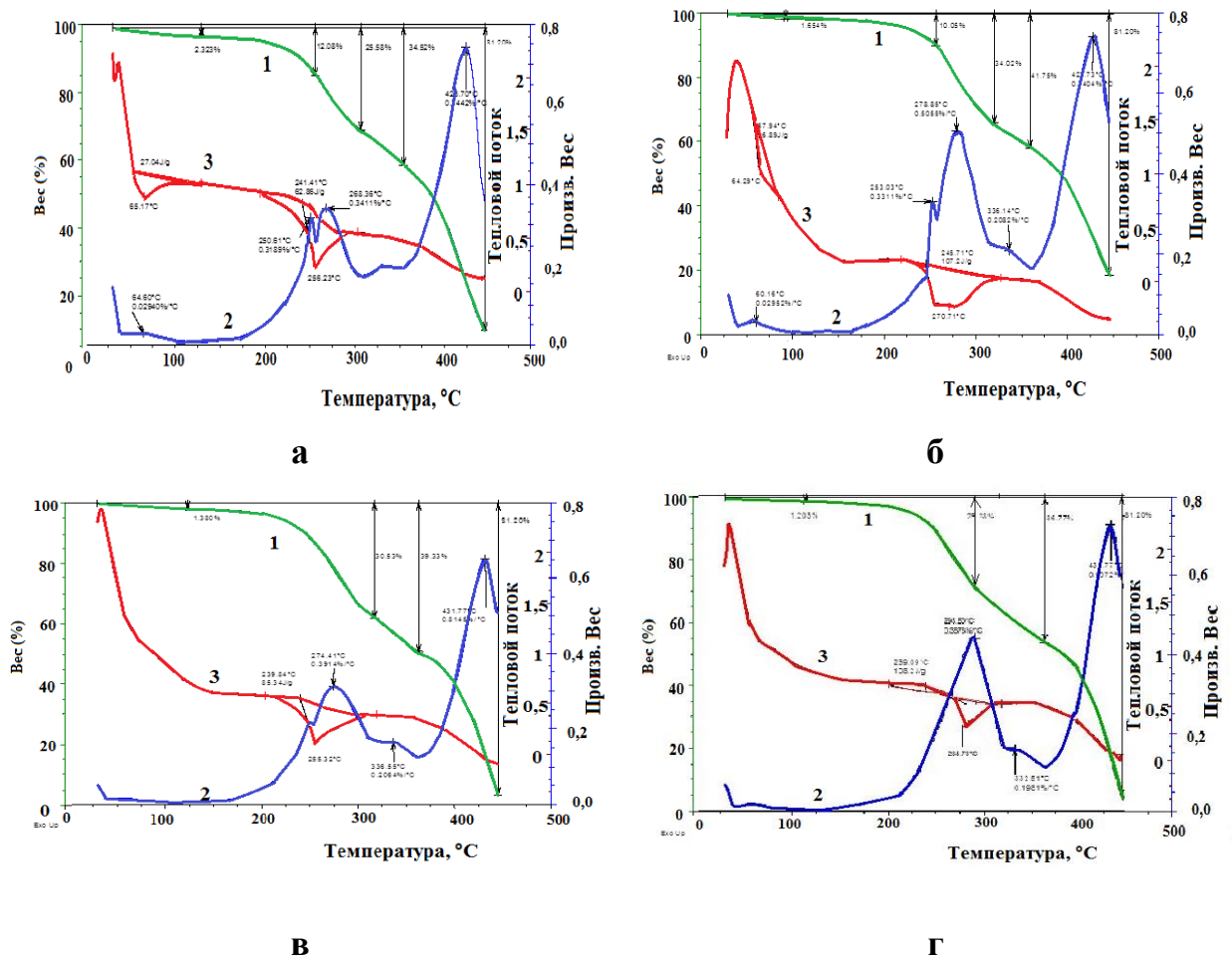


Рис. 7. Термограммы (1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТГА, 3 – кривая ДСК) материалов, полученных из растворов смеси ПАК-ПЭО 3:1 (а), ИПК ПАК-ПЭО (б), смеси ПАК-ПВХ 2:1 (в), ИПК ПАК-ПВХ (г)

В области температур 200 – 300°C на ДСК-грамме ИПК ПАК – ПЭО, в отличие от механической смеси, эндопик плавления сдвинут в область более высоких температур и энтальпия плавления увеличивается примерно в 1,5 раза (с 64 до 102 Дж/г), что свидетельствует об образовании устойчивого соединения, стабилизированного водородными связями. У смеси ПАК – ПВС (2:1), и поликомплекса на их основе характер кривых ДСК и ТГА аналогичен.

Для доказательства, что полученный материал действительно состоит из ИПК, а не из волокон индивидуальных полимеров для комплекса ПАК-ПВС дополнительно была использована качественная реакция на ПВС с использованием раствора йода в йодиде калия (раствор Люголя), который образует с полимером адсорбционный комплекс и вызывает изменение окраски с прозрачного на ярко малиновый.

Нетканые материалы, полученные из 10% ПВС, смеси ПАК – ПВС (2:1) и ИПК ПАК – ПВС помещали в воду и выдерживали в течение часа, после чего на нетканые полотна наносили раствор Люголя, сравнивая окраску с эталонным цветом, полученным в результате воздействия раствора индикатора на соответствующие прядильные составы (рис. 8).

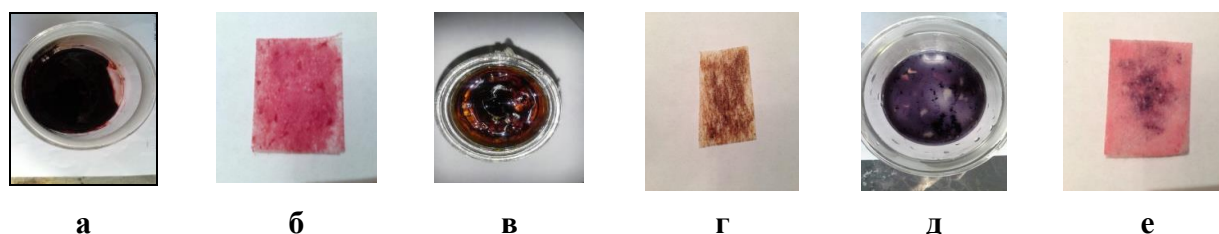


Рис. 8. Результат воздействия р-ра Люголя на прядильные растворы: 10% ПВС (а), смесь ПАК - ПВС (2:1) (в), ИПК ПАК-ПВС (д); нетканые материалы, полученные на их основе (б, г, е)

Материал из 10% ПВС приобретал бледно-розовую окраску, из смеси ПАК – ПВС (2:1) – бледно-коричневую, а материал на основе раствора ИПК имел двойную окраску в виде фиолетовых включений на розовом фоне. Таким образом показано, что материал, полученный из раствора ИПК ПАК – ПВС состоит из волокон на основе ИПК и фрагментарно содержит поливинилспиртовые волокна.

Было установлено отсутствие изменения массы материала после его пребывания в воде и последующей сушки, что свидетельствует о минимальном количестве ПВС-волокон в холсте.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКНИСТЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Структура и гидрофильная природа полученных материалов предопределили возможность их использование в качестве составляющего элемента изделий для детской гигиены (подгузников). Такие материалы, с точки зрения рецептурных и технологических особенностей производства, относятся к многослойным волокнисто-порошковым композитам, каждый элемент которых несет свою функциональную нагрузку (рис. 9).

В современных подгузниках основная функция впитывания и удерживания жидкости ложится на порошковый суперабсорбент, который распределен во впитывающем слое (как правило, на основе распушенной целлюлозы). Доля такого порошка в изделии достаточно велика, при этом в России отсутствует собственное производство этого дорогостоящего компонента.

С учетом эксплуатационных и санитарно-гигиенических требований к детским подгузникам, разработанные материалы на основе ИПК могут быть использованы в качестве распределяющего слоя, основной задачей которого является быстрое поглощение, набухание и замедление скорости проникновения влаги в следующий впитывающий слой, содержащий суперабсорбент.

В настоящее время для изготовления распределительных слоев используют материалы типа спанбонд/термобонд как отечественного, так и импортного производства на основе смесок различных волокон.



Рис. 9. Составляющие элементы подгузника

Результаты исследования ряда таких нетканых полотен, предназначенных для изготовления изделий по уходу за детьми (подгузников), по сравнению с материалами, полученными из растворов ИПК приведены в табл.4.

Установлено, что все материалы способны поглощать влагу и проводить ее через себя. Высокие значения паропроницаемости свидетельствуют об открытопористой структуре нетканых материалов и наличии в них сообщающихся пор. Высокие значения гигроскопичности полотен, полученных из растворов ИПК, по сравнению с промышленными образцами, свидетельствуют о их большей гидрофильности, а малые значения влагоотдачи о хорошей удерживающей способности.

В ходе проведения исследований у отечественных материалов марки Komitex ПЭТФ-ВИС (70:30) был установлен нежелательный эффект «капиллярности», который приводит к быстрому проникновению жидкости не только через распределяющий слой, но по всей его поверхности к периферии (у подгузников может происходить затекание на крылья и попадание на тело ребенка, что является недопустимым). Этот недостаток не так очевиден для импортного образца и полностью отсутствует у материалов, полученных из ИПК.

Таблица 4. Гигиенические свойства образцов нетканых материалов

Материал	ПП, мг/(см ² ·ч)	Г, %	ВО, %	Сорбционная емкость за 3 часа, %			W, %	F _{p сух.} Н	ε _{отн.сух.} , %
				S ₆₇	S ₉₁	S ₁₀₀			
Tenotex airten (Ю.Корея)	4,38	1,96	1,90	0,75	0,9	1,3	0	38	126
Komitex ПЭТФ- ВИС (70:30) (Россия)	4,25	8,06	7,81	5,9	6,2	6,5	2,3	32	90
Komitex ПЭТФ (100%) (Россия)	3,57	0,46	0,39	0,65	0,77	0,9	0	28	74
ИПК ПАК - ПВС	3,4	10,8	6,8	18,6	27,5	38,4	150	28	80
ИПК ПАК - ПЭО	3,8	12,3	6,1	45,4	54,7	57,2	200	28	82

ПП – паропроницаемость, мг/(см²·ч), Г – гигроскопичность, %, ВО – влагоотдача, %, W – набухание, %, F_{p сух.} – разрывная нагрузка сухого образца в продольном направлении, Н, ε_{отн.сух.} – относительное удлинение сухого образца при разрыве, %.

Различия в поведении нетканых полотен марок Tenotex airten и Komitex связаны с конфигурацией бикомпонентных волон, использованных для их производства (ядро-оболочка у Komitex и трехмерная конфигурация типа логотипа компании Мерседес у Tenotex airten). Конфигурация волокон импортного материала способствует формированию структуры полотна в виде замкнутых «сот» (по аналогии с пчелиными) с множеством сквозных отверстий, которые обеспечивают мгновенное проникновение влаги через материал и не дают ей распространяться по периферии (отсутствие капиллярности). Полное отсутствие «эффекта капиллярности» у материалов из

ИПК является следствием не только морфологии материалов, полученных методом электроформования, но и специфической двутяжной ленточной структуры ИПК из чередующихся упорядоченных гидрофобных и дефектных гидрофильных «петель» и «хвостов».

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования получения волокон и нетканых материалов из растворов комплексообразующих полимеров методом бесфильтрного электроформования на установке «Nanospider™». Доказана возможность и эффективность применения ИПК в качестве формовочных составов для создания волокнисто-пористых композиционных материалов санитарно-гигиенического назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств.

2. Предложены составы формовочных растворов и установлены основные параметры процесса электроформования индивидуальных растворов комплексообразующих полимеров. Выявлено, что для стабильного протекания процесса необходимы следующие характеристики растворов: для ПАК – вязкость 0,94 – 5,27 Па·с, электропроводность 0,31 – 0,39 См/м, для ПВС – вязкость – 0,54 – 1,0 Па·с, электропроводность – 0,37 См/м, для ПЭО – вязкость – 0,62 – 0,66 Па·с, электропроводность – 0,12 – 0,16 См/м.

Средний диаметр волокон из растворов ПВС составляет 300 – 400 нм, из растворов ПАК – 150 – 300 нм, из растворов ПЭО – 2 – 3 мкм.

3. Выявлены параметры формования бездефектных волокон из смесей ПАК–ПВС состава 1:1, 2:1 и 3:1 со средним диаметром 500 – 600 нм, 400 – 500 нм и 300 – 400 нм соответственно при вязкости от 0,6 до 5,44 Па·с и электропроводности 0,33 – 0,38 См/м.

4. Методами турбидиметрического титрования и вискозиметрии доказано образование интерполимерных комплексов ПАК – ПВС и ПАК – ПЭО, стабилизированных кооперативной системой водородных связей. Показано, что структура и свойства таких ИПК зависят от степени диссоциации поликислоты, кислотности реакционной среды, мольного соотношения компонентов. Выявлено, что при смешении равных объемов полимеров между ПАК – ПВС образуется стехиометрический ИПК состава 1:1, а между ПАК – ПЭО – нестехиометрический – состава 1:0,6.

5. Установлены параметры процесса электроформования бездефектных волокон из растворов интерполимерных комплексов ПАК – ПВС и ПАК – ПЭО

со средним диаметром 200 – 300 нм при вязкости составов от 0,8 до 2,5 Па·с и электропроводности 0,062 – 0,065 См/м.

6. Методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТГА и проведением качественной реакции доказано образование волокон и нетканых материалов из интерполимерных комплексов ПАК – ПВС и ПАК – ПЭО, а не из их механической смеси. Выявлено, что полученные из ИПК нетканые материалы не растворяются в воде, имеют одну температуру стеклования ($T_g=63-67^\circ\text{C}$) и большую энтальпию плавления ($\Delta H=120$ Дж/г), чем у механической смеси полимеров ($\Delta H=62$ Дж/г).

7. Проведён сравнительный анализ гигиенических и физико-механических свойств полученных в работе волокнистых материалов и промышленных образцов нетканых полотен, используемых в качестве распределительного слоя детских изделий санитарно-гигиенического назначения. Установлено, что паропроницаемость нетканых материалов на основе ИПК составляет от 3,4 до 3,8 мг/(см²·ч), гигроскопичность от 10,8 до 12,3% , влагоотдача от 6,1 до 6,8%, сорбционная ёмкость от 18,6 до 57,2%, разрывная нагрузка 28 Н, относительное удлинение от 80 до 82%.

8. Предложены формовочные составы и технологические решения получения нетканых материалов на основе комплексообразующих полимеров, их смесей и интерполимерных комплексов методом электроформования с целью создания волокнисто-пористых композиционных материалов санитарно-гигиенического и медицинского назначения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Rylkova M.V., Bokova E.S., Kovalenko G.M., Filatov I.U. Use of water-soluble polymers for electrospinning processing // *Fibre Chemistry: Volume 44, Issue 3 (2012), Page 146-148*

Публикации в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК:

2. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Филатов И.Ю. Исследование свойств нетканых материалов, полученных из водорастворимых полимеров методом электроформования // *Дизайн и технологии, 2012, №28(70) – С.66 – 71*

3. Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Рылкова М.В., Кузнецов А.Д. Оценка комплекса физико-механических свойств иглопробивных нетканых материалов // *Дизайн и технологии, 2012, №31(73) – С. 55 – 65*

4. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Получение волокнистых материалов из растворов интерполимерных комплексов // *Перспективные материалы, 2013, №12 – С. 41 – 44*

5. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Использование водорастворимых полимеров и интерполимерных комплексов для создания нановолокнистых материалов методом электроформования // *Пластические массы, 2013, №8 – С. 58 – 62*

6. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Волокнисто-пористые композиционные материалы, модифицированные интерполимерными комплексами//

Известия Волгоградского Государственного Технического Университета, 2013, том 11, №19(122) – С. 95 – 99

Другие публикации:

7. Рылкова М.В., Лаврентьев А.В., Бокова Е.С. Использование метода электроформования для получения волокнистых материалов на основе водорастворимых полимеров. Тезисы докладов 63 научной конференции студентов « Молодые ученые - XXI веку». М., - М: ИИЦ МГУДТ, 2011. - С.105

8. Лаврентьев А.В., Рылкова М.В., Бокова Е.С., Филатов И.Ю. Получение волокнистых материалов на основе водорастворимых материалов методом электроформования и исследование их свойств. Тезисы докладов конференции «Восьмые Петряновские чтения». М., - М: ГНЦ НИФХИ им. Карпова Л.Я., 2011. – С.45

9. Рылкова М.В., Бокова Е.С. Получение волокон на основе поливинилового спирта, полиакриловой кислоты и их смесевых композиций методом электроформования. Тезисы докладов VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – ОАО «Издательство «Иваново», 2011. – С. 118

10. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Исследование волокнистых материалов на основе интерполимерных комплексов, полученных методом электроформования. Тезисы докладов 64 научной конференции студентов и аспирантов «Молодые ученые - XXI веку». М., – М: ИИЦ МГУДТ, 2012. – С.75

11. Рылкова М.В., Бокова Е.С. Исследование и прогнозирование физико-механических свойств нетканых композиционных материалов. Тезисы докладов 64 научной конференции студентов и аспирантов «Молодые ученые - XXI веку». М., – М: ИИЦ МГУДТ, 2012. – С. 82

12. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Получение нетканых нановолокнистых материалов санитарно-гигиенического и медицинского назначения. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля. Роль традиционных и высоких технологий («Медтекстиль – 2012»). – ОАО «Издательство «Иваново», 2012. – С. 43

13. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Волокна, полученные из интерполимерного комплекса поливинилового спирта и полиакриловой кислоты методом электроформования. Тезисы докладов VII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» («Крестовские чтения»), - Иваново, 2012. – С.178

14. Bokova E.S., Kovalenko G.M., Rylkova M.V. Fiber-porous composite material, modified interpolymeric complexes // Innovations in textile materials & protective clothing. Monograph. – Warsaw, 2012. P. 167 – 170

15. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Нановолокнистые материалы, полученные на основе комплексообразующих водорастворимых полимеров. Тезисы докладов 65-й межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству», – Кострома, 2013. – Том 2. – С. 80

16. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Электроформование как метод получения нановолокнистых материалов на базе водорастворимых полимеров. Статья на научно-практической конференции по теме: «Применение новых текстильных и композитных материалов в техническом текстиле» в рамках VI Чебоксарского экономического форума, – Чебоксары 2013. С. 136 – 139

17. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Исследование физико-механических свойств нетканых полотен в условиях растяжения-сжатия. Статья на научно-практической конференции по теме: «Применение новых текстильных и композитных материалов в техническом текстиле» в рамках VI Чебоксарского экономического форума, – Чебоксары 2013. С. 207 – 209

18. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Филатов И.Ю. Разработка композиций для получения волокнистых материалов на основе комплексообразующих полимеров методом электроформования. Тезисы докладов Девярых Петряновских Чтений. – М.: МГИУ, 2013 . – С.22

19. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Полимерные композиции для переработки методом электроформования. Тезисы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», – Иваново, 2013. – С.24

20. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Изучение возможности получения волокнистых материалов на основе растворов интерполимерных комплексов методом электроформования. Тезисы международной научной конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности», – Витебск, 2013. – С. 76 – 77

21. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Построение деформационных поверхностей как метод анализа анизотропии нетканых материалов. Тезисы международной научной конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности», – Витебск, 2013. – С. 75 - 76

22. Рылкова М.В., Коваленко Г.М. и Бокова Е.С. Нановолокнистые материалы для изделий медицинского назначения. Статья в сборнике статей V Международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине». Том 2. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2013. – С. 244 – 245

23. Рылкова М.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Ультратонкие волокна и материалы на их основе, полученные методом электроформования. Материали за 9-а международна научна практична конференция, «Achievement of high school», – 2013. Том 39. Химия и химически технологии. София. «Бял ГРАД-БГ» ООД, стр. 35 – 36

Заявки на выдачу патента:

24. Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Рылкова М.В., Лаврентьев А.В. Состав для получения волокон методом электроформования. Заявка №2012149770 от 22.11.12

25. Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Рылкова М.В., Дедов А.В., Рыжкин А.И. Способ получения волокнисто-пористого нетканого материала. Заявка №2013142222 от 17.09.13

РЫЛКОВА МАРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**СОЗДАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Автореферат на соискание учёной степени кандидата технических наук

Усл.-печ. __ Тираж 80 экз. Заказ №
Редакционно-издательский отдел МГУДТ
117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33. стр. 1
Отпечатано в РИО МГУДТ