

## ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ: ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ И ПРАКТИКИ

### ELECTROSPINNING FIBERS: HISTORY, DEVELOPMENT AND OUTLOOK

Е.С. Бокова<sup>1</sup>, И.Ю. Филатов<sup>2</sup>, И.А. Капустин<sup>1</sup>, Г.М. Коваленко<sup>1</sup>  
I.Yu. Filatov<sup>2</sup>, I.A. Kapustin<sup>1</sup>, E.S. Bokova<sup>1</sup>, G.M. Kovalenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина  
(Технологии. Дизайн. Искусство), (Москва)

<sup>2</sup>ООО «Электроспиннинг», (Москва)

<sup>1</sup> Kosygin Russian State University

(Technologies. Design. Art), (Moscow)

<sup>2</sup>ООО «Electrospinning», (Moscow)

E-mail: fiu@electrospinning.ru, kapustin@bk.ru,  
esbokova@yandex.ru, gregoryi84@mail.ru

В работе рассмотрены теоретические основы и перспективы использования технологии электроформования волокон (ЭФВ) для получения композиционных материалов. Проанализированы различные методы электроформования и их влияние на структуру и свойства формируемых полотен. Показаны возможности получения методом ЭФВ широкого спектра материалов: нетканые матрицы медико-биологического назначения с контролируемым выделением лекарственных препаратов, антиадгезионные волокнистые материалы для спецодежды, мембранные материалы с высокими показателями гигиенических свойств, нетканые полотна для химических источников тока.

Ключевые слова: электроформование волокон, нетканые материалы, медицинские материалы, мембранные материалы

The paper discusses the theoretical foundations and prospects of using the technology of electrospinning fibers (EPI) to obtain composite materials. Various electroforming methods and their characteristic influence on the structure and properties of the formed materials are analyzed. The possibilities of obtaining a wide range of materials by the EPI method are shown: non-woven matrices of biomedical purpose with controlled release of drugs, anti-adhesive fibrous materials for work clothes, membrane materials with high hygienic properties, non-woven fabrics for chemical current sources.

Key words: fiber electroforming, non-woven materials, medical materials, membrane materials

В реалиях развития Российской науки в последние годы, очевидно, преобладал вектор предпочтения в отношении финансирования прикладных исследований, где имеет место конкретный практический результат, обладающий большой потенциальной возможностью для внедрения. Однако в последние два года наблюдается устойчивая тенденция к возобновлению финансирования фундаментальных научных разработок, которые являются основой практико-ориентированных работ, и без которых не возможны прорывные конкурентоспособные технологии. При рассмотрении метода электроформования в этом ключе, целесообразно кратко затронуть его исторические предпосылки, теоретические основы и научные принципы реализации, а также проанализировать результаты практического применения и возможности их масштабирования и расширения.

Впервые явление струйного течения жидкости через капилляр в электростатическом поле было зафиксировано Дж. М. Бозе в 1745 году и лишь спустя 150 лет в 1902 году в США Мортонем и Колеем, были получены первые патенты на получение волокон из струи раствора, вводимого в пространство с сильным электрическим полем. В период с 1912 по 1931 год, вначале Е.Ф. Бартон и В.Б. Виганд, а затем Д. Зелени и В.А. Макки подтвердили и подробно исследовали это явление, а японским ученым в 1929 году, используя метод электроформования, впервые удалось получить из полимерных растворов искусственный шелк.

В 30-40-х годах XX века К.Л. Нортон впервые применил при электроформовании расплавы и растворы каучука и других синтетических смол, а А. Формхолс запатентовал различные виды установок для электроформования.

Параллельно с мировой наукой метод электроформования активно изучался в СССР на базе НИФХИ имени Л.Я. Карпова, где проводились работы по получению аэрозолей, а также волокон и нетканых материалов из растворов и расплавов полимеров. Здесь в 1937 году И.В. Петряновым и Н.Д. Розенблюмом под руководством Н.А. Фукса методом электроформования были получены первые волокнистые фильтрующие материалы, на которые в 1938 году было выдано авторское свидетельство [1].

Таким образом, опираясь на исторические факты, сегодня является очевидным, что русские ученые И.В. Петрянов и Н.А. Фукс несомненно являлись родоначальниками таких научных направлений как: физика аэродисперсных систем; электроформование микро и нано- волокнистых полимерных материалов; высокоэффективная фильтрация газов от аэрозолей; создание экранирующих аэрозолей.

Следует отметить, что в настоящее время методом электроформования можно перерабатывать весьма широкий круг полимеров как природного, так и синтетического происхождения, а также всевозможные смесевые композиции, сочетающие волокнообразующие полимеры, либо волокнообразующий полимер с добавками не волокнообразующего модификатора. Говоря об основных параметрах прядильных растворов, с точки зрения электрохимии, это вязкость раствора и его электропроводность, с точки зрения электрофизики - напряженность электрического поля, расстояние между электродами, объемный расход раствора. И общий объединяющий фактор - это определённый метод электроформования, который в совокупности с перечисленными рецептурно-технологическими факторами оказывает существенное влияние на сам процесс электроформования, структуру и свойства получаемых материалов и в конечном итоге определяет область их практического применения [1, 2].

Так, отличительные особенности капиллярного метода, которые тождественны его преимуществам, это управляемость процессом с помощью расхода прядильного раствора; минимальная дефектность волокон и их узкое распределение по размеру; возможность образования длинных «непрерывных» волокон и их медленная вытяжка, обеспечивающая высокие показатели физико-механических свойств. К недостаткам можно отнести: необходимость большого числа капилляров от 1 – до 10 тыс.; затруднённый подбор капилляров с равным сопротивлением; высокие требования к чистоте раствора; влияние на расход прядильного раствора давления столба жидкости в разных участках коллектора; низкая плотность струй в объеме установки, а также неровнота материала по ширине.

В случае электроформования со свободной поверхности, не зависимо от того, что используется валики, струны, коаксиальные цилиндры и др., принцип метода одинаков и не зависит от расхода полимера ( на электрод подаётся столько раствора, сколько позволяют параметры процесса). Одним из самых востребованных на сегодняшний день является оборудование типа Nanospider, фирмы Elmarco. Преимуществами метода являются: саморегулирование расстояния между струями; хорошая равномерность материала (отсутствие неровноты); высокая плотность струй в объеме установки; медленная вытяжка и отвердевание. К недостаткам можно отнести активное подсыхание наружных слоев раствора; образование сгустков, гелей (для электродов в ваннах); падение производительности при росте диаметра волокон, наличие коротких волокон (при обрыве единичных струй).

При аэродинамическом методе, который является родственным методом для такой технологии получения волокон как Spunbond характерны высокая плотность струй в объеме установки; компактность формирующих элементов и удобство их движения для равномерности материала; эффективное высушивание волокон в потоке воздуха. Недостатки – сильная дефектность волокон и материала, такие как утолщение волокон, образование пленок и дыр, широкое распределение волокон по размеру.

Центробежный метод, который является подвидом капиллярного способа, со значительной его интенсификацией обладает высокой производительностью формующего элемента; компактностью формующих элементов, что создает условия для обеспечения равномерности материалов по ширине. Недостатки – сильная дефектность волокон (утолщения) и материала (пленки, дыры), широкое распределение волокон по размеру, необходимость компенсации подсыхания раствора повышением его расхода (высокая скорость вращения, тонкий слой раствора), короткие волокна [1].

При рассмотрении методов ЭФВ, не раз был употреблен термин «дефекты», которые действительно могут иметь место в материалах, полученных тем или иным методом электроформования, например, при ухудшении качества растворителя в прядильном растворе, увеличении относительной влажности рабочей зоны при формовании, варьировании технологических параметров и др. Однако, такие дефекты не всегда следует рассматривать в прямом понимании этого слова. Зачастую дефекты как самих волокон, наличие в них пустот и неровностей, так и дефекты материала в целом, например, широкое распределение волокон по размерам, является необходимым условием для придания материалам специальных свойств, облегчения модификации, удержания модифицирующих добавок на поверхности волокна, увеличения удельной поверхности и гетеропорозности и т. д.

Так, сочетание слоёв микро- и нановолокон необходимо для получения высокоэффективных воздушных фильтрующих материалов, а также основ синтетической кожи (для которой важна гетеропорозность), волокна малой плотности необходимы для медицинских и биологических матриц, дефектные волокна с включением плёнок – для мембранных материалов одежды и обуви [3, 4].

Если абстрагироваться от преимуществ и недостатков каждого конкретного метода электроформования, а взять за основу возможность использования в качестве прядильных растворов широкого круга полимеров, многообразие структурных параметров - диаметра волокон, их распределения по размерам, наличия или отсутствия дефектов в самих волокнах и в материале, то очевидно, что в методе электроформования заложен огромный потенциал и многовариантность реализации принципа направленного структурообразования, заключающегося в тесной взаимосвязи трех составляющих состав – структура – свойства.

Для подтверждения этого постулата необходимо проанализировать современный научный интерес к технологии электроформования, а также динамику изменения этого интереса с привлечение наукометрии, основными источниками для которой являются современные базы цитирования, такие как Web of Science, Scopus, Google Academy и др.

Так в отношении метода электроформования обработка статистических данных по ключевым словам и понятиям показала, что в настоящее время пик публикационной активности пройден, а научное сообщество, работающее в этой области, вышло на так называемое «плато эффективности» (рис. 1), что позволяет говорить о сформированности научных школ.

Результаты наукометрии – это цифры, в дополнение к которым необходима информация по существу. Анализ публикаций по технологии электроформования позволяет выделить несколько наиболее емких областей, в которых в настоящее время ведутся научные и практико-ориентированные работы, как в России, так и за рубежом. Это аэрозольные фильтры для защиты от радионуклидов и отравляющих веществ; фильтры для сепарации жидкостей (топлив, масел); материалы биологического назначения (матрицы для выращивания клеток); текстильные материалы медицинского и санитарно-гигиенического назначения; мембранные материалы; материалы для химических источников тока и др. (рис.2) [2-5].

Основных участниками Российского консорциума, участвующих в разработках в рамках технологии электроформования выступают такие организации как: ООО «Технологии электроформования», МИРЭА - Российский технологический университет, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Московский

государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук и др.

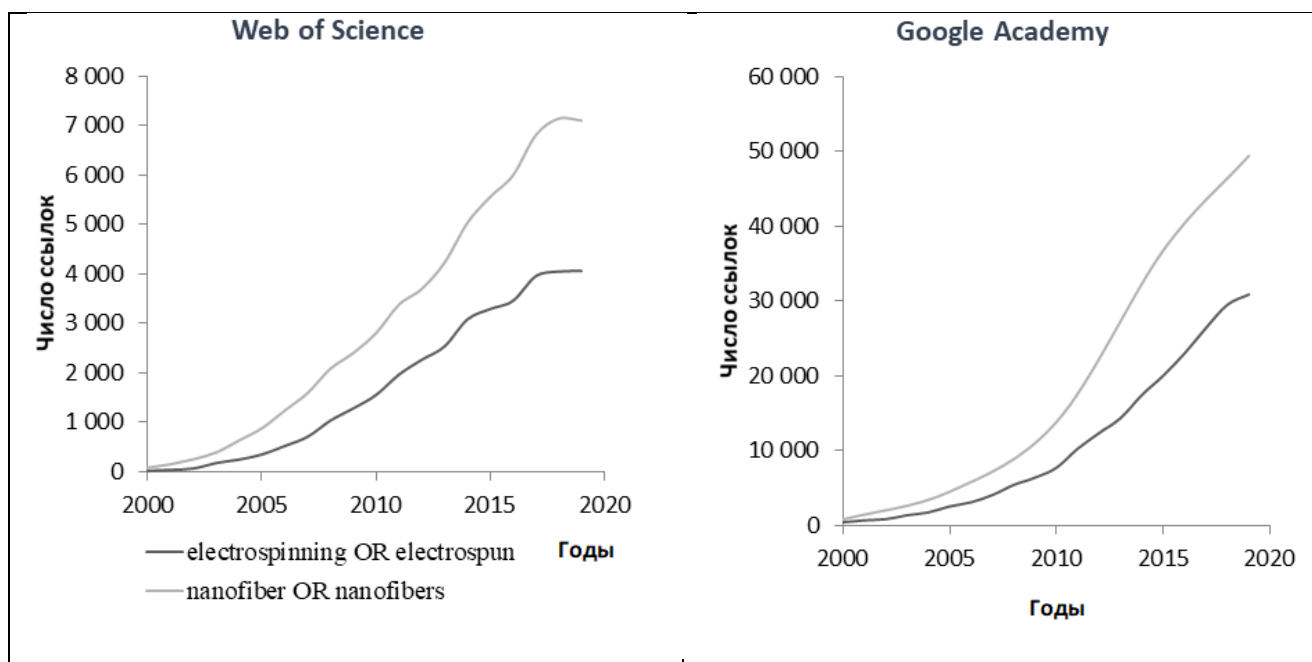


Рис. 1 Активность публикаций по технологии электроформования: а – публикационная активность в базе Web of science; б – публикационная активность в базе Google Academy



Рис. 2 Научный интерес к ЭФВ процессу. Основные направления публикаций

В их число входит Российский государственный университет им. А.Н Косыгина, на базе которого, совместно с ООО «Технологии электроформования» за период с 2014 по 2019 год было защищено более 10 диссертаций на соискание ученой степени кандидатов технических наук и 1 докторская диссертация.

Метод ЭФВ активно применяется при создании материалов медико-биологического назначения: раневые повязки с контролируемым выделением лекарственных препаратов, а также нетканые матрицы для культивирования клеток. Данное научное направление курирует проф. Кильдеева Н.Р.

Всё больший интерес вызывает применение нановолокон и материалов для получения сепарационных материалов: для химических источников тока и фильтрации топлив и масел. Руководитель направления д.х.н., проф. Филатов Ю.Н.

Поскольку получение нановолокон, а затем нетканых материалов относится к области текстильных материалов, немаловажным направлением является создание «умных» материалов, таких как основы для синтетической кожи с высокими показателями гигиенических свойств, мембранные одежные материалы, элементы для материалов санитарно-гигиенического назначения. Разработками в этой области руководит д.т.н., проф. Бокова Е.С.

За этими направлениями, помимо использования метода электроформования, стоят серьезные научные разработки в области модификации прядильных растворов, применения ранее не использованных смесевых композиций, дополнительной модификации уже готовых нетканых материалов методами пропитки, поверхностной обработки, дублирования, комбинирования и т.д. Все это в совокупности позволяет в рамках одной технологии создавать огромное число разнообразных по свойствам и функциональному назначению материалов для различных областей применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Москва: Нефть и газ, 1997, 297 с.
2. Elena S. Bokova, Grigory M. Kovalenko, Maria Pawlowa, Ksenia S. Bokova, Nataliya V. Evsyukova. Modification of polyurethane solutions by means of a hard depositor for fiber production by the electrospinning method. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2018; 26, 6(132), pp. 55-59
3. Ponomarev, I.I., Ponomarev, I.I., Filatov, I.Y., Filatov, Y.N., Razorenov, D.Y., Volkova, Y.A., Zhigalina, O.M., Zhigalina, V.G., Grebenev, V.V., Kiselev, N.A. Design of electrodes based on a carbon nanofiber nonwoven material for the membrane electrode assembly of a polybenzimidazole-membrane fuel cell. *Doklady Physical Chemistry*, Volume 448, Issue 2, 2013, Pages 23-27
4. Lavrenčev, A.V., Bokova, E.S., Kovalenko, G.M., Filatov, I.Y., Shchurov, P.M. Electrospinning of fibrous materials from modified polyurethane solutions. *Fibre Chemistry*, Volume 44, Issue 3, September 2012, Pages 153-156
5. Sokolov, V.V., Kildeeva, N.R., Filatov, I.Y., Filatov, Y.N. Development of a locally anesthetizing wound dressing based on eudragit RS ultrathin fibers. *Fibre Chemistry*, Volume 45, Issue 2, July 2013, Pages 74-78