



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 151–162
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 151–162
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-151-162>, EDN: HIBFAZ

Научная статья
УДК 54.03

Исследование влияния условий электроформования на характеристики нетканого материала на основе фторопласта Ф42Л



А. Ю. Шабунина ✉, Л. Д. Волоковойнова, И. О. Кожевников, Д. П. Зайцев,
Д. В. Терин, М. С. Савельева, Т. Ю. Русанова, А. А. Сердобинцев, П. А. Демина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Шабунина Анна Юрьевна, аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, kalinichenkoau@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-5329-9896>

Волоковойнова Лариса Дмитриевна, аспирант кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, loris.volkoff@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6780-9865>

Кожевников Илья Олегович, старший преподаватель, заведующий учебной лабораторией по полупроводниковой электронике Института физики, kozhevnikov_io@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8911-3084>

Зайцев Дмитрий Павлович, студент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, dimitrie.zai.200116@gmail.com

Терин Денис Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, terinden@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2850-4406>

Савельева Мария Сергеевна, младший научный сотрудник лаборатории дистанционно управляемых систем для тераностики, mssaveleva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2021-0462>

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии Института химии, tatyanyars@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Сердобинцев Алексей Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, serdobintsevaa@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3281-8352>

Демина Полина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории дистанционно управляемых систем для тераностики, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Аннотация. Нетканые материалы, полученные методом электроформования, успешно применяются в самых различных сферах благодаря уникальному сочетанию своих свойств. Важно исследовать влияние параметров технологического процесса получения этих материалов на их результирующие свойства. В данной работе исследованы нетканые материалы на основе фторопласта Ф42Л, полученные при варьировании параметров процесса на установке с горизонтальным напылением и вертикально расположенным неподвижным коллектором. Изучено влияние таких параметров, как межэлектродное расстояние (при постоянном значении напряженности электрического поля) и вязкость формовочного раствора, на характеристики сформованных материалов, включая размер самого материала, диаметр его волокон, а также смачиваемость его поверхности. В ходе исследования определено, что оптимальное межэлектродное расстояние должно составлять от 15 до 25 см. При этом изменение вязкости раствора во время процесса формования не должно превышать 5–7%. Кроме того, выявлены изменения структуры макромолекул формируемого полимера, зависящие от скорости испарения растворителя в процессе вытягивания волокна. Результаты, полученные в данной работе, могут быть полезны для оптимизации технологических процессов промышленного получения нетканых полотен из фторопласта Ф42Л с заданными свойствами.

Ключевые слова: электроспиннинг, электроформование, фторопласт Ф42Л, гидрофобные нановолокна

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00481), <https://rscf.ru/project/24-23-00481/>.

Для цитирования: Шабунина А. Ю., Волоковойнова Л. Д., Кожевников И. О., Зайцев Д. П., Терин Д. В., Савельева М. С., Русанова Т. Ю., Сердобинцев А. А., Демина П. А. Исследование влияния условий электроформования на характеристики нетканого материала на основе фторопласта Ф42Л // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 151–162. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-151-162>, EDN: HIBFAZ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



Article

Influence of electrospinning conditions on the characteristics of a nonwoven material based on fluoroplast P(VDF-TFE)

A. Yu. Shabunina ✉, **L. D. Volokovoynova**, **I. O. Kozhevnikov**, **D. P. Zaitsev**, **D. V. Terin**,
M. S. Saveleva, **T. Yu. Rusanova**, **A. A. Serdobintsev**, **P. A. Demina**

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Anna Yu. Shabunina, kalinichenkoau@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-5329-9896>

Larisa D. Volokovoynova, loris.volkoff@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6780-9865>

Iliya O. Kozhevnikov, kozhevnikov_io@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8911-3084>

Dmitrij P. Zaitsev, dimitrie.zai.200116@gmail.com

Denis V. Terin, terinden@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2850-4406>

Mariia S. Saveleva, mssaveleva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2021-0462>

Tatiana Yu. Rusanova, tatyaryas@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Alexey A. Serdobintsev, serdobintsevaa@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3281-8352>

Polina A. Demina, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Abstract. Nonwovens produced through electrospinning technique have been successfully used in various fields due to their unique properties. It is essential to investigate the impact of the parameters in the manufacturing process on the resulting properties of these materials. This research focuses on nonwovens made from fluoroplast P(VDF-TFE) using a horizontal spraying system with a vertically positioned collector. The parameters studied include the interelectrode distance, the electric field strength, and the viscosity of the molding solution. The study aims to determine the optimal parameters for producing nonwovens with specific characteristics, such as size, fiber diameter, and surface wettability. The results indicate that the interelectrode distance between 15 and 25 centimeters yields the best results. In this study, we have investigated the change in viscosity of the solution during the electrospinning process and have found that it should not exceed 5–7%. Additionally, we have observed changes in the structure of the polymer macromolecules, which depended on the rate of solvent evaporation during the fiber stretching process. The results obtained in this research can be used to optimize the technological processes for industrial production of nonwoven fabrics made from fluoroplast P(VDF-TFE) with specific properties.

Keywords: electrospinning, electroforming, fluoroplast P(VDF-TFE), hydrophobic nanofibers

Acknowledgments: This work is supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-23-00481), <https://rscf.ru/project/24-23-00481/>.

For citation: Shabunina A. Yu., Volokovoynova L. D., Kozhevnikov I. O., Zaitsev D. P., Terin D. V., Saveleva M. S., Rusanova T. Yu., Serdobintsev A. A., Demina P. A. Influence of electrospinning conditions on the characteristics of a nonwoven material based on fluoroplast P(VDF-TFE). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 151–162 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-151-162>, EDN: HIBFAZ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Нетканые материалы представляют собой уникальный класс современных материалов, изготовленных из набора нерегулярно расположенных волокон или рубленых нитей, которые получают прочность благодаря механическим, химическим или термическим процессам склеивания [1, 2]. Характеристика нетканого материала определяется выбранным типом связующего волокна и производственными параметрами. Эти материалы, в отличие от традиционных конструкционных материалов, обладают превосходными удельными механическими свойствами, обеспечивая идеальное отношение прочности к весу и жесткости к удельному весу [3]. Универсальность свойств предлагает инновационные и экономичные решения для многих инженерных задач. На-

пример, изменение состава сырья или методов финишной обработки может обеспечить высокую пластичность, способность поглощать энергию, гибкость, впитывающую способность и огнестойкость для целей баллистической защиты, укрепления грунта, поглощения жидкости и противопожарной изоляции [4]. Кроме того, нетканые материалы могут использоваться в качестве износостойких, антистатических, дышащих, не содержащих пыли, жестких и устойчивых к разрыву материалов.

Нетканые материалы получают в основном методом электроформования (электроspinning) [5]. В настоящее время электроspinning применяется для формования широкого спектра полимеров и получения различных типов материалов на их основе, в том числе композитных [6]. Например, электроформованием получают нетканые полотна на основе



полиэфира с различными добавками [7], лигнина [8], хитозана [9,10], полиимида [11, 12], полиакрилонитрила [13], алкилакрилата [14], полидиметилсилоксана и поливинилиденфторида [15, 16], полиуретана [17], а также политетрафторэтилена (фторопласта) [18].

В нашем исследовании в качестве полимера для формования выбран фторопласт Ф42Л, представляющий собой сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом и имеющий формулу $(CF_2-CF_2-CH_2-CF_2)_n$. Данный полимер гидрофобен, обладает повышенной стойкостью к УФ-излучению и широкому диапазону температур, способен образовывать пленочные покрытия [19–21]. Эти свойства делают его перспективным инкапсулянт веществ, нестабильных при температуре и на воздухе из-за их взаимодействия с кислородом, углекислым газом, водяным паром, для создания перспективных электронных и фотонных материалов, таких как перовскитные наночастицы [22–24], черный фосфор [25], фториды редкоземельных элементов [26], оксиды церия [27] и др.

Исследование параметров процесса электроформования и их влияния на характеристики получаемых волокон очень важно для оптимизации технологического процесса и его адаптации для различных задач [28, 29]. Поэтому целью данной работы было исследование влияния таких параметров, как межэлектродное расстояние и вязкость формовочного раствора на структуру формируемого полотна и структурные аспекты полимерных молекул.

Материалы и методы

Фторопласт Ф42Л $((CF_2-CF_2-CH_2-CF_2)_n)$ производства ОАО «Пластполимер», бутилацетат (БА, х.ч.) и диметилформамид (ДМФА, х.ч.) производства Реахим. Шприцевой насос Infusetek SPLab02 (DK Infusetek Technology, Китай), высоковольтный источник напряжения FuG HSP 140-65000 (FuG Elektronik GmbH, Германия).

Приготовление формовочного раствора полимера и получение нетканых материалов

Навеску полимера (12.5% мас.) растворяли в смеси БА/ДМФА (соотношение 3:2) при постоянном перемешивании (300 об/мин) и нагреве (50°C). После полного растворения полимера полученную смесь переносили в формовочный шприц и начинали процесс электроформования. Шприцевой насос располагается на подвиж-

ной платформе, меняющей свое положение по оси абсцисс, что обеспечивало вариативность расстояний от кончика формовочной иглы до коллектора. При формовании расстояние изменялось от 3 до 30 см с шагом 1 см для первой серии образцов, и с 30 см до 3 см с шагом 1 см для второй серии образцов (обозначение в названии образца 1с и 2с соответственно). Напряженность электрического поля поддерживалась постоянной путём варьирования напряжения при изменении расстояния и равнялась 2.17 кВ/см. Время формования одного образца составляло 5 мин, скорость подачи формовочного раствора была 750 мкл/мин. Для дальнейшей характеристики рассматривали образцы, полученные на расстоянии 3, 17 и 30 см (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Результаты измерения краевого угла смачивания (время напыления 5 мин, напряженность 2,17 кВ/см)

Measuring results of the water contact angle (electrospinning time 5 min, electric field force 2,17 kV/cm)

Название образца / Sample name	Расстояние, см / Distance, cm
30_1с	30
17_1с	17
3_1с	3
3_2с	3
17_2с	17
30_2с	30

Измерение вязкости формовочного раствора

Измерение вязкости формовочного раствора фторопласта (12.5% мас.) проводили с помощью вискозиметра ротационного ViscoTester D (Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Германия). Измерения проводились каждые 5 мин в течение 4 ч. Между измерениями анализируемый раствор плотно накрывали крышкой во избежание выпаривания растворителя.

Измерение краевого угла смачивания

Исследование гидрофильно-липофильных свойств поверхности полученных образцов нетканых материалов проводили с помощью прецизионного оптического тензиометра Attension® Theta Life Optical Tensiometer TL 100 (Biolin Scientific, Швеция). Видеоизображения подвергались обработке с помощью специализированной компьютерной программы Attension® Theta, позволяющей получать аппроксимацию



экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа, определять краевые углы смачивания с погрешностью $\pm 0.1^\circ$ в диапазоне от 0 до 180° .

Изучение морфологии нетканых материалов на основе фторопласта

Поверхность и морфологию полученных нетканых материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе MIRA II LMU (TESCAN, Чехия) при рабочем напряжении 30 кВ. Для этого образец помещали на проводящий скотч, затем наносили тонкий слой золота (толщина около 5 нм) с помощью установки вакуумного напыления Emitech K350 (Emitech Ltd, Англия). Изображения СЭМ проанализированы с использованием программного обеспечения ImageJ [30], для каждого типа образца выборка составляла 200 волокон. По СЭМ-изображениям были рассчитаны средний диаметр волокна, средний размер пор и площадь пор. Средний размер пор был рассчитан путем вписания эллипса в поры, образованные волокнами в одной плоскости. Размер каждой поры представлял собой среднее значение между длинным и коротким диаметрами вписанного эллипса [31]. Средняя площадь пор была рассчитана с помощью инструментов анализа площади изображения в программе ImageJ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) использовали спектрометр Renishaw InVia (Renishaw, Великобритания) с длиной волны лазерного возбуждения 532 нм и объективом $50\times/0.5$ п.а. Раздельно получали спектры КР полученных нетканых материалов, а также исходного порошка Ф42Л. Для каждого образца спектры КР регистрировали в матрице точек 3×3 с шагом 15 мкм при мощности лазера 0.25 мВт, время регистрации составляло 15 с. Для каждого образца получали 9 одиночных спектров КР, по которым далее рассчитывали средний сигнал по образцу. Усредненный спектр аппроксимировали функцией Фойгта. Далее получали значения положения пиков и их ширины на полувысоте (FWHM). Относительная погрешность положения пика составила менее 0.1 см^{-1} (калибровку системы перед измерениями проводили после термостабилизации лазера с использованием эталонного образца кремния).

Результаты и их обсуждение

Схема процесса формирования нетканого материала представлена на рис. 1. Шприцевой насос (2) с шприцом с формовочным раствором

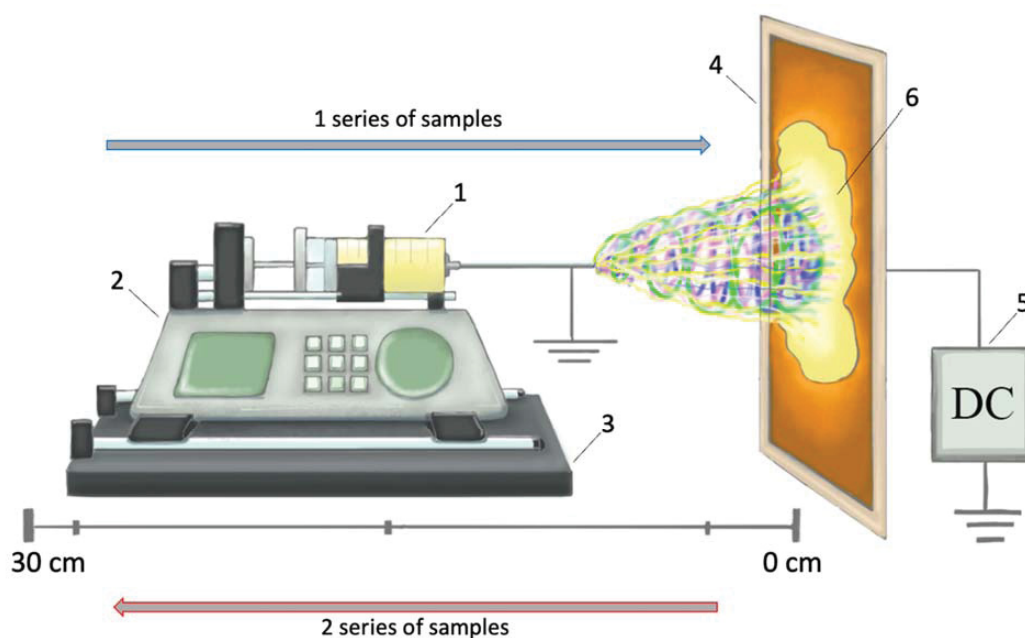


Рис. 1. Схема установки для электроформования: 1 – шприц с формовочным раствором, 2 – шприцевой насос, 3 – рельсы, 4 – коллектор, 5 – высоковольтный источник питания, 6 – нетканый материал. Стрелки указывают направление изменения расстояния при формовании в двух сериях эксперимента
Fig. 1. The scheme of the electrospinning process: 1 – syringe with molding solution, 2 – syringe pump, 3 – rail, 4 – collector, 5 – high-voltage power supply, 6 – nonwoven. The arrows indicate the direction of the distance change during molding in two series of the experiment



(1) закреплен на рельсах (3), за счет которых обеспечивается движение шприцевого насоса в горизонтальном направлении. Перемещение шприцевого насоса позволяет изменять расстояние от формовочной иглы до коллектора (4) в пределах от 0 до 30 см. Этапы формования шли таким образом, что сначала запускался шприцевой насос, а затем подавалось напряжение на пластину коллектора, из-за чего было выбрано вертикальное расположение пластины с целью исключить формирование сгустка полимера на подложке под действием силы тяжести. Таким образом, с целью установления оптимального рабочего расстояния в эксперименте получены 2 серии образцов нетканых материалов путем приближения формовочной иглы к коллектору (1-я серия образцов) и ее отдаления от коллектора (2-я серия образцов).

Влияние расстояния и времени выдержки раствора на площадь формируемого нетканого материала

На первом этапе изучено влияние расстояния формования на площадь получаемого материала. На рис. 2, а и 2, б представлены ре-

зультаты изменения площади образца для серий 1 и 2 соответственно. Как видно из представленных зависимостей, разница между сериями наблюдается, и при формировании образцов на расстояниях от 7 до 23 см она составляет более 25% (см. рис. 2, в).

Из графика зависимости вязкости формовочного раствора от времени (рис. 2, г) можно сделать вывод, что за 4 ч изменение данного параметра составляет порядка 10%, поэтому для минимизации влияния вязкости раствора на формирование нетканого материала целесообразно проведение процесса формования не более 2–3 ч.

Также следует отметить, что на больших (более 20 см) и на малых (до 5–7 см) расстояниях влияние вязкости на размер формируемого материала критично (рис. 2, а и 2, в). При этом, как видно из рис. 2, а, чем «свежее» раствор и больше расстояние от иглы до коллектора, тем больше площадь образца. В то время как близкое расположение иглы к коллектору и низкая вязкость раствора не дают достаточного для работы размера формируемого материала

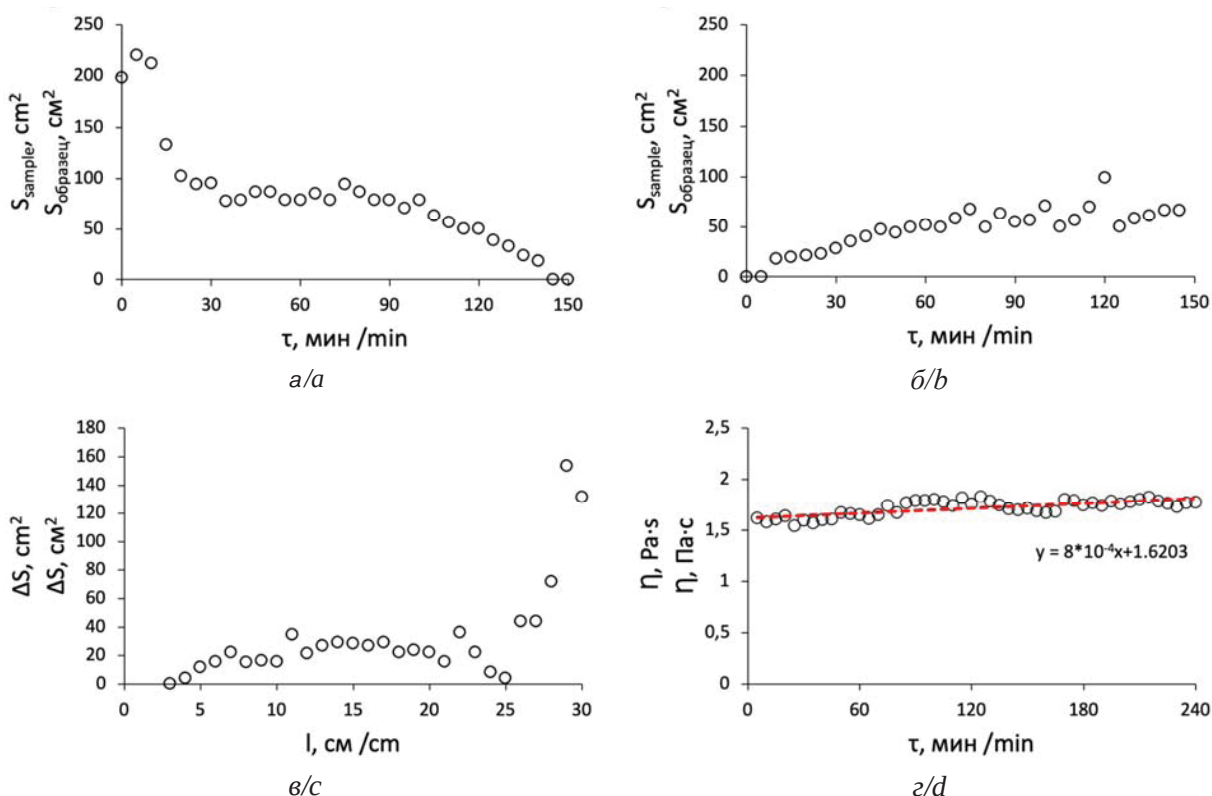


Рис. 2. Зависимость площади полученного образца во времени для 1-й (а) и 2-й (б) серий образцов; в – зависимость разницы площади полученных образцов от расстояния напыления; г – изменение вязкости формовочного раствора во времени

Fig. 2. The area dependence of the sample obtained over time for 1st (a) and 2nd (b) series; c – dependence of the difference in the area of the samples obtained on the electrospinning distance; d – change in the viscosity of the molding solution over time



(см.рис. 2, а). При увеличении вязкости формовочного раствора увеличение рабочего расстояния не приводит к увеличению площади материала, волокна летят в центр коллектора (см. рис. 2, б).

Полученные зависимости могут быть объяснены следующим образом. При большей вязкости раствора волокна длиннее и, как следствие, тяжелее, поэтому угол разлета конуса Тейлора мал, и волокно собирается в центре подложки. При малой вязкости волокна короче, легче и разлетаются больше по подложке, и площадь образца становится больше.

Исследование морфологии формируемых нетканых материалов методом сканирующей электронной микроскопии

Как говорилось выше, размер получаемого нетканого материала зависит от вязкости формовочного раствора. Поэтому на следующем этапе исследования изучалась морфология сформированных образцов на микроскопическом уровне. Для этого выбраны граничные точки в обеих сериях образцов: 3, 17 и 30 см. Образцы, полученные на расстоянии между иглой и коллектором менее 3 см, не исследовались ввиду возникновения электрических пробоев.

Результаты СЭМ представлены на рис. 3. Диаметр волокон для обеих серий образцов не превышает 0.7 мкм (см. рис. 3, б). Образцы 3_1с

и 3_2с, полученные на расстоянии 3 см, имеют диаметры волокон 0.50 ± 0.12 и 0.68 ± 0.16 мкм соответственно, причем можно наблюдать слипание волокон между собой. Таким образом, при уменьшении расстояния диаметр волокна увеличивается. Это может быть объяснено следующими факторами: 1) при малом расстоянии между иглой и электродом у формирующейся струи мало времени на вытяжку; 2) недостаточно времени для испарения растворителя, из-за чего волокна могут склеиваться между собой. В случае образцов 30_1с и 30_2с не отмечается влияние вязкости раствора на упорядоченность формируемых волокон, при этом диаметры волокон близки по значению и составляют 0.47 ± 0.11 и 0.52 ± 0.72 мкм соответственно. При формировании нетканого материала на расстоянии 17 см от иглы до коллектора диаметры волокон для 1-й и 2-й серии равны 0.38 ± 0.57 и 0.69 ± 0.13 мкм соответственно. Причем стоит отметить, если для двух образцов значения площади полотна сформованного материала будут лежать в пределах погрешности измерения (см. рис. 1, а–в), то при этом диаметры их волокон могут существенно различаться (см. рис. 3, б). Данные различия в параметрах материала можно объяснить погрешностью в условиях процесса формования, поскольку эти образцы получены в разные дни.

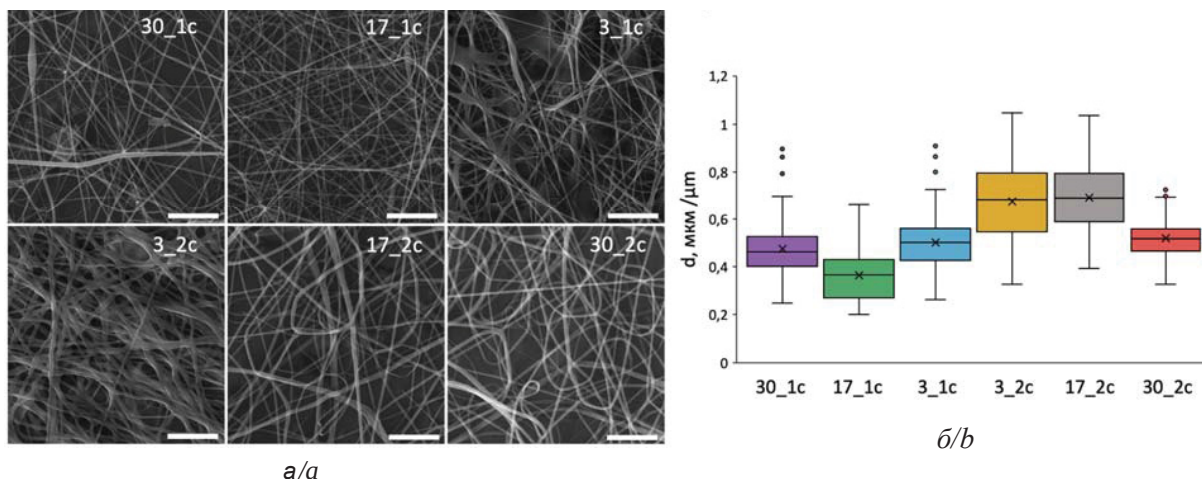


Рис. 3. СЭМ-изображения (а) и значения диаметра волокон (б) для полученных образцов. Масштабный отрезок 10 мкм
Fig. 3. SEM images (a) and fiber diameter (b) of obtained samples. The scale bar corresponds to 10 μm

Анализ СЭМ-изображений позволил получить информацию как о диаметрах волокон, так и о размерах и площади пор [31]. Расчет таких параметров нетканых материалов, как размер и площадь пор имеет существенное значение,

поскольку размер пор будет определять физико-химические и механические свойства материалов. Из представленных в табл. 2 данных видно, что рассчитанные параметры не коррелируют друг с другом, что говорит о том, что в процессе



Таблица 2 / Table 2

Параметры образцов, полученные по результатам изменения СЭМ
Sample parameters obtained from the SEM measurement results

Название образца / Sample name	Диаметр волокна, мкм / Fiber diameter, μm	Размер пор, мкм / Pore size, μm	Площадь пор, мкм ² / Pore area, μm^2
30_1c	0.47±0.11	3.2±0.7	5.3±1.2
17_1c	0.38±0.17	3.5±0.6	6.9±1.7
3_1c	0.50±0.12	6.3±1.1	9.1±1.5
3_2c	0.68±0.16	3.8±0.6	9.3±0.8
17_2c	0.69±0.13	6.0±0.6	26.1±5.4
30_2c	0.52±0.12	3.7±0.3	10.7±1.1

формования материал формируется различными способами: от расстояния и времени формования зависит не только диаметр получаемых волокон, но и то, каким образом эти волокна укладываются на подложку.

Определение контактного угла смачивания исследуемых нетканых материалов

Поскольку результаты СЭМ показали, что различия в микропараметрах полученных материалов значительны, то данные различия могут влиять на поверхностные свойства этих материалов. Поэтому следующим этапом было их исследование, а именно, определение контактного угла смачивания.

Результаты измерения краевого угла смачивания представлены на рис. 4 и в табл. 3. По данным измерений видно, что минимальные значения контактного угла для обеих серий имеют образцы, полученные при формовании

на расстоянии 3 см. Это может быть связано с тем фактом, что у данных образцов диаметр волокон больше (см. рис. 3, а), но при этом из-за большого количества растворителя они более плоские. У образцов 17_2c и 30_2c схожие значения краевых углов, в то время как у 17_1c и 30_1c они различны. Краевой угол образца 30_1c меньше, поскольку образец имеет более развитую поверхность (см. табл. 2) и по СЭМ-изображениям (см. рис. 3, а) видно, что волокна расположены на разных расстояниях, делая при этом образец более «ворсистым».

По данным, представленным в табл. 3, видно, что значения контактного угла не прямо пропорционально связаны с шириной основания и высотой капли, что говорит о влиянии развитой поверхности на значения контактного угла (см. рис. 3, а).

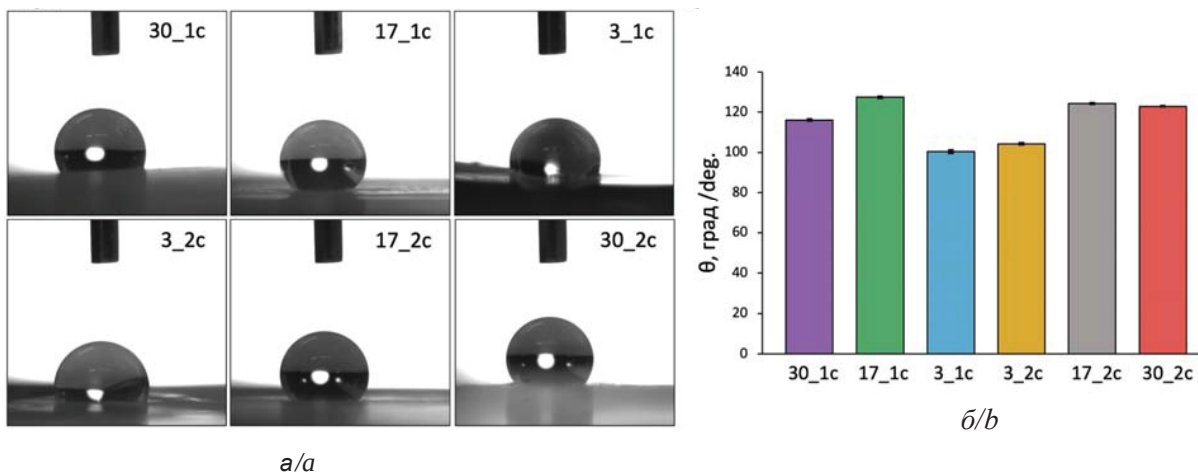


Рис. 4. Краевой угол смачивания для образцов двух серий: а – фотографии; б – значения
 Fig. 4. Water contact angle for two series of samples: a – photography, b – values



Таблица 3 / Table 3

Результаты измерения краевого угла смачивания
Measuring results of the water contact angle

Название образца / Sample name	Контактный угол, град / Water contact angle, deg.	Ширина основания, мм / Base width, mm	Высота, мм / Height, mm	Объем, мл / Volume, mL	Площадь, мм ² / Area, mm ²
30_1c	116.1±0.6	3.13±0.01	2.42±0.03	16.5±0.4	26.0±0.4
17_1c	127.4±0.5	2.57±0.02	2.65±0.02	16.2±0.3	26.9±0.4
3_1c	100.4±0.9	3.34±0.01	2.15±0.04	14.5±0.5	23.2±0.5
3_2c	104.2±0.5	3.49±0.01	2.31±0.02	17.2±0.3	26.1±0.4
17_2c	124.3±0.5	2.75±0.02	2.65±0.02	17.3±0.3	27.8±0.4
30_2c	122.9±0.3	2.74±0.01	2.57±0.02	16.1±0.3	26.3±0.3

Структурные изменения макромолекул фторопласта в зависимости от условий электроформования

Поскольку структура формируемого нетканого материала может зависеть от степени испарения растворителя и, как следствие, от расстояния, то следующим этапом работы было исследование изменений структуры макромолекул, происходящих в полученных в процессе электроформования образцах.

На рис. 5, а представлены спектры КР для образцов двух серий и в качестве референса приведен спектр порошка исходного Ф42Л. Также пунктирными линиями показано положение

характерных пиков данного фторопласта. По литературным данным, наиболее характерными для фторопластов являются пики с положениями 811 [32,33], 840 [32,33], 882 [32,33], 1432 [32,33], 2977 [32–34] и 3014 см⁻¹ [32–34]. Пик с положением 820 см⁻¹ [35] может быть характерен для конкретного вида фторопласта Ф42Л, используемого в данной работе. Исходя из обнаруженных пиков, можно сделать предположение, что исследуемый Ф42Л находится преимущественно в β- и γ-фазах [32–35].

Значения ширины на полувысоте (FWHM) для исследуемых пиков представлены на рис. 5, б. Статистический анализ показывает,

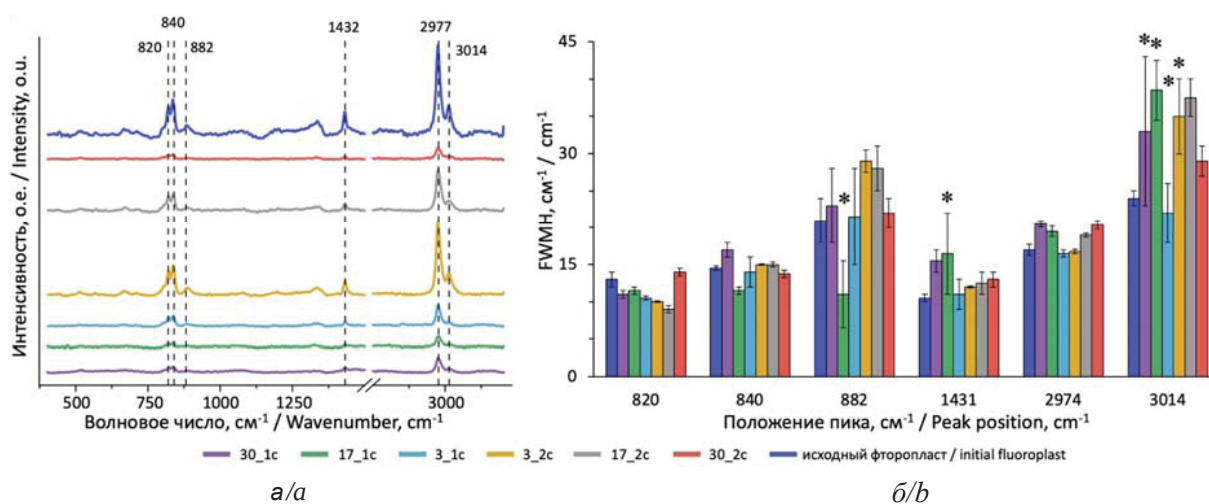


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния нетканых материалов на основе фторопласта Ф42Л, полученных методом электроформования при разных расстояниях и времени (а) и значение ширины на полувысоте (FWHM) для характеристических пиков (б). Звездочка (*) указывает на значительные отличия от исходного порошка фторопласта.

Статистический анализ проводился методом ANOVA с последующим тестом Тьюки ($p < 0.05$) (цвет онлайн)

Fig. 5. Raman spectra of nonwovens based on fluoroplast P(VDF-TFE) obtained by electroforming at different distances and times (a) and FWHM values (b). An asterisk (*) indicates significant differences from the initial fluoroplast powder. Statistical analysis was performed by ANOVA followed by the Tukey test ($p < 0.05$) (color online)



что различий в пиках 820, 840 и 2974 см^{-1} для всех образцов нет. Для положения пиков 882 и 1431 см^{-1} значения FWHM для всех образцов, кроме образца первой серии 17_1с, статистически не различимы. Это может говорить о присутствии α -фазы в данном образце [32, 33]. В то время как для пика 3014 см^{-1} сходство с исходным Ф42Л наблюдается только для образцов 17_2с и 30_2с.

Исходный полимер Ф42Л имеет кристаллическую структуру и строгую ориентацию макромолекул, в то время как при растворении данных кристаллов в полярном растворителе происходит дезориентация молекул полимера и при приложении электрического поля они упорядочиваются по направлению силовых линий. При вытягивании волокна из капилляра испаряется растворитель, скорость испарения которого напрямую зависит и от межэлектродного расстояния, и от вязкости раствора полимера. В свою очередь, скорость испарения растворителя будет влиять на характер ориентации полимерных молекул в сформованном волокне, которая далее обуславливает структурные изменения фторопласта.

Заключение

В ходе данного исследования изучено влияние условий электроформования на параметры полученных из фторопласта Ф42Л нетканых материалов на установке с горизонтальным напылением и вертикально расположенным неподвижным коллектором. Показано, что изменение межэлектродного расстояния при постоянном значении напряженности электрического поля, равной 2.17 кВ/см, влияет на размер сформованного материала, диаметр его волокон, а также на смачиваемость поверхности. Продемонстрировано, что минимальное расстояние, при котором возможно формование нетканого материала, составляет 3 см, однако при данных условиях наблюдается склеивание волокон. В то время как максимально возможное в условиях данной установки расстояние составило 30 см, на таких больших расстояниях большой вклад вносит вязкость формовочного раствора, что не дает высокой воспроизводимости нетканого материала. Исследование смачиваемости поверхности нетканых полотен показало, что на значения контактного краевого угла влияет не столько диаметр волокон, сколько их взаимное расположение в материале. В результате уста-

новлено, что оптимальные значения межэлектродного расстояния должны быть 15÷25 см и изменения вязкости раствора во время процесса формования не должны превышать $\Delta\eta = 5\div7\%$, что позволяет получить материал с волокнами требуемой морфологии. Кроме того, доказаны изменения структуры макромолекул фторопласта Ф42Л в результате электроформования, которые зависят от скорости испарения растворителя в процессе вытягивания волокна из капилляра.

Список литературы

1. *Batra S. K., Pourdeyhimi B.* Introduction to Nonwovens Technology. Destech Publications, Inc., 2012. 366 p.
2. *Иноземцева О. А., Сальковский Ю. Е., Северюхина А. Н., Видяшева И. В., Петрова Н. В., Метвалли Х. А., Стецюра И. Ю., Горин Д. А.* Электроформование функциональных материалов для биомедицины и тканевой инженерии // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 3. С. 251–74. <https://doi.org/10.1070/RCR4435?locatt=label:RUSSIAN>
3. *Martínez-Hergueta F., Ridruejo A., González C., LLorca J.* Ballistic performance of hybrid nonwoven/woven polyethylene fabric shields // *International Journal of Impact Engineering*. 2018. Vol. 111. P. 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2017.08.011>
4. *Handbook of Nonwovens / ed. S. J. Russell.* Woodhead Publishing, 2006. 530 p.
5. *Wendorff J. H., Agarwal S., Greiner A.* Electrospinning: Materials, Processing, and Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2012. 241 p.
6. *Li S., Duan G., Zhang G., Yang H., Hou H., Dai Y., Sun Y., Jiang S.* Electrospun nanofiber nonwovens and sponges towards practical applications of waterproofing, thermal insulation, and electromagnetic shielding/absorption // *Materials Today Nano*. 2024. Vol. 25. Art. 100452. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2024.100452>
7. *Azmami O., Sajid L., Majid S., Ahmadi Z. El, Benayada A., Gmouh S.* Development and application of nonwovens based on palm fiber as reinforcements of unsaturated polyester // *Journal of Composite Materials*. 2023. Vol. 57, № 5. P. 1035–1054. <https://doi.org/10.1177/00219983221148824>
8. *Gaynor J. G., Szlek D. B., Kwon S., Tiller P. S., Byington M. S., Argyropoulos D. S.* Lignin use in nonwovens: A review // *BioResources*. 2022. Vol. 17, № 2. P. 3445–3488. <https://doi.org/10.15376/biores.17.2.Gaynor>
9. *Tamzid F., Sakhawat S. B., Rashid T. U.* Chitosan based electrospun nanofibrous materials: A sustainable alternative for food packaging // *Trends in Food Science & Technology*. 2024. Vol. 151. Art. 104617. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104617>
10. *Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю.* Влияние характеристик прядильного раствора и параметров электроформования на скорость



- образования и диаметр волокон из хитозана // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 11. С. 109–112.
11. Jiang S., Cheong J. Y., Nam J. S., Kim I.-D., Agarwal S., Greiner A. High-density fibrous polyimide sponges with superior mechanical and thermal properties // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. Vol. 12, № 16. P. 19006–19014. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02004>
 12. Yao K., Song C., Fang H., Wang F., Chen L., Jiang S., Zha G., Hou H. Freezing-extraction/vacuum-drying method for robust and fatigue-resistant polyimide fibrous aerogels and their composites with enhanced fire retardancy // Engineering. 2023. Vol. 21. P. 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.024>
 13. Tao D., Li X., Dong Y., Zhu Y., Yuan Y., Ni Q., Fu Y., Fu S. Super-low thermal conductivity fibrous nanocomposite membrane of hollow silica/polyacrylonitrile // Composites Science and Technology. 2020. Vol. 188. Art. 107992. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.107992>
 14. Zhao J., Zhu W., Wang X., Liu L., Yu J., Ding B. Fluorine-free waterborne coating for environmentally friendly, robustly water-resistant, and highly breathable fibrous textiles // ACS Nano. 2020. Vol. 14, № 1. P. 1045–1054. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08595>
 15. Cheng X. Q., Jiao Y., Sun Z., Yang X., Cheng Z., Bai Q., Zhang Y., Wang K., Shao L. Constructing scalable superhydrophobic membranes for ultrafast water–oil separation // ACS Nano. 2021. Vol. 15, № 2. P. 3500–3508. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00158>
 16. Lee S., Park J., Kim M.C., Kim M., Park P., Yoon I.-J., Nah J. Polyvinylidene fluoride core–shell nanofiber membranes with highly conductive shells for electromagnetic interference shielding // ACS Applied Materials & Interfaces. 2021. Vol. 13, № 21. P. 25428–25437. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06230>
 17. Yue Y., Gong X., Jiao W., Li Y., Yin X., Si Y., Yu J., Ding B. In situ electrospinning of thymol-loaded polyurethane fibrous membranes for waterproof, breathable, and antibacterial wound dressing application // Journal of Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 592. P. 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.048>
 18. Liang Y., Ju J., Deng N., Zhou X., Yan J., Kang W., Cheng B. Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications // Applied Surface Science. 2018. Vol. 442. P. 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.126>
 19. Drobny J. G. Fluoroplastics. iSmithers Rapra Publ., 2005. 192 p. (Rapra Technology Limited).
 20. Drobny J. G., Ebnesajjad S. Technology of Fluoropolymers: A Concise Handbook. CRC Press, 2023. 348 p.
 21. Ohkura M., Morizawa Y. Chapter 4: Fluoroplastics and fluoroelastomers – basic chemistry and high-performance applications // Fluorinated Polymers / eds. B. Ameduri, H. Sawada. 2016. Vol. 2. P. 80–109 (Polymer Chemistry Series). <https://doi.org/10.1039/9781782629368-00080>
 22. Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // Science. 2017. Vol. 358, № 6364. P. 745–750. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>
 23. Kostopoulou A., Brintakis K., Nasikas N. K., Stratakis E. Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage // Nanophotonics. 2019. Vol. 8, № 10. P. 1607–1640. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0119>
 24. Wang S., Yousefi Amin A.A., Wu L., Cao M., Zhang Q., Ameri T. Perovskite nanocrystals: Synthesis, stability, and optoelectronic applications // Small Structures. 2021. Vol. 2, № 3. Art. 2000124. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000124>
 25. Li Q., Zhao Y., Guo J., Zhou Q., Chen Q., Wang J. On-surface synthesis: A promising strategy toward the encapsulation of air unstable ultra-thin 2D materials // Nanoscale. 2018. Vol. 10, № 8. P. 3799–3804. <https://doi.org/10.1039/C7NR09178H>
 26. Fedorov P. P., Semashko V. V., Korableva S. L. Lithium rare-earth fluorides as photonic materials: 1. Physicochemical characterization // Inorganic Materials. 2022. Vol. 58, № 3. P. 223–245. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030049>
 27. Ковыршина А. А., Цюпка Д. В., Попова Н. Р., Горячева И. Ю., Горячева О. А. Модификация наночастиц оксида церия полимерными материалами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 281–289. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-281-289>, EDN: WLYPMD
 28. Jacobs V., Anandjiwala R. D., Maaza M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 115, № 5. P. 3130–3136. <https://doi.org/10.1002/app.31396>
 29. Thompson C. J., Chase G. G., Yarin A. L., Reneker D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model // Polymer. 2007. Vol. 48, № 23. P. 6913–6922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017>
 30. Anon Image Processing and Analysis in Java. URL: <https://imagej.net/ij/index.html> (дата обращения: 26.05.2024).
 31. Wang Z., Cui Y., Wang J., Yang X., Wu Y., Wang K., Gao X., Li D., Li Y., Zheng X.-L., Zhu Y., Kong D., Zhao Q. The effect of thick fibers and large pores of electrospun poly(ε-caprolactone) vascular grafts on macrophage polarization and arterial regeneration // Biomaterials. 2014. Vol. 35, № 22. P. 5700–5710. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.078>
 32. Sedlak P., Sobola D., Gajdos A., Dallaev R., Nebojsa A., Kubersky P. Surface analyses of PVDF/NMP/[EMIM][TFSI] solid polymer electrolyte // Polymers. 2021. Vol. 13, № 16. Art. 2678. <https://doi.org/10.3390/polym13162678>
 33. Kmetík M., Kopal I., Král M., Dendisová M. Characterization of modified PVDF membranes using fourier transform infrared and raman microscopy



- and infrared nanoimaging: Challenges and advantages of individual methods // *ACS Omega*. 2024. Vol. 9, № 23. P. 24685–24694. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01197>
34. Kasper P., Sobola D., Částková K., Dallaev R., Štátná E., Sedlák P., Knápek A., Trčka T., Holcman V. Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon nanotubes // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 6. Art. 1428. <https://doi.org/10.3390/ma14061428>
 35. Punetha D., Kumar A., Pandey S.K., Chakrabarti S. Tertiary nanocomposite-based self-powered E-skin as energy harvester and electronic nose // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35, № 2. P. 160. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11776-x>
- ### References
1. Batra S. K., Pourdeyhimi B. *Introduction to Nonwovens Technology*. Destech Publications, Inc., 2012. 366 p.
 2. Inozemtseva O. A., Salkovskiy Y. E., Severyukhina A. N., Vidyasheva I. V., Petrova N. V., Metwally H. A., Stetciura I. Y., Gorin D. A. Electrospinning of functional materials for biomedicine and tissue engineering. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 3, pp. 251–274 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4435?locatt=label:RUSSIAN>
 3. Martínez-Hergueta F., Ridruejo A., González C., LLorca J. Ballistic performance of hybrid nonwoven/woven polyethylene fabric shields. *International Journal of Impact Engineering*, 2018, vol. 111, pp. 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2017.08.011>
 4. Russell S. J., ed. *Handbook of Nonwovens*. Woodhead Publishing, 2006. 530 p.
 5. Wendorff J. H., Agarwal S., Greiner A. *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2012. 241 p.
 6. Li S., Duan G., Zhang G., Yang H., Hou H., Dai Y., Sun Y., Jiang S. Electrospun nanofiber nonwovens and sponges towards practical applications of waterproofing, thermal insulation, and electromagnetic shielding/absorption. *Materials Today Nano*, 2024, vol. 25, art. 100452. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2024.100452>
 7. Azmami O., Sajid L., Majid S., Ahmadi Z. El, Benayada A., Gmouh S. Development and application of nonwovens based on palm fiber as reinforcements of unsaturated polyester. *Journal of Composite Materials*, 2023, vol. 57, no. 5, pp. 1035–1054. <https://doi.org/10.1177/00219983221148824>
 8. Gaynor J. G., Szlek D. B., Kwon S., Tiller P. S., Byington M. S., Argyropoulos D. S. Lignin use in nonwovens: A review. *BioResources*, 2022, vol. 17, no. 2, pp. 3445–3488. <https://doi.org/10.15376/biores.17.2.Gaynor>
 9. Tamzid F., Sakhawat S. B., Rashid T. U. Chitosan based electrospun nanofibrous materials: A sustainable alternative for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, vol. 151, art. 104617. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104617>
 10. Dmitriev Yu. A., Shipovskaya A. B., Kossovich L. Yu. Influence of spinning solution characteristics and electroforming parameters on the formation rate and diameter of chitosan fibers. *News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2011, vol. 54, no. 11, pp. 109–112 (in Russian).
 11. Jiang S., Cheong J. Y., Nam J. S., Kim I.-D., Agarwal S., Greiner A. High-density fibrous polyimide sponges with superior mechanical and thermal properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, vol. 12, no. 16, pp. 19006–19014. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c02004>
 12. Yao K., Song C., Fang H., Wang F., Chen L., Jiang S., Zha G., Hou H. Freezing-extraction/vacuum-drying method for robust and fatigue-resistant polyimide fibrous aerogels and their composites with enhanced fire retardancy. *Engineering*, 2023, vol. 21, pp. 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.024>
 13. Tao D., Li X., Dong Y., Zhu Y., Yuan Y., Ni Q., Fu Y., Fu S. Super-low thermal conductivity fibrous nanocomposite membrane of hollow silica/polyacrylonitrile. *Composites Science and Technology*, 2020, vol. 188, art. 107992. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.107992>
 14. Zhao J., Zhu W., Wang X., Liu L., Yu J., Ding B. Fluorine-free waterborne coating for environmentally friendly, robustly water-resistant, and highly breathable fibrous textiles. *ACS Nano*, 2020, vol. 14, no. 1, pp. 1045–1054. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08595>
 15. Cheng X. Q., Jiao Y., Sun Z., Yang X., Cheng Z., Bai Q., Zhang Y., Wang K., Shao L. Constructing scalable superhydrophobic membranes for ultrafast water – oil separation. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 2, pp. 3500–3508. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00158>
 16. Lee S., Park J., Kim M.C., Kim M., Park P., Yoon I.-J., Nah J. Polyvinylidene fluoride core-shell nanofiber membranes with highly conductive shells for electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, vol. 13, no. 21, pp. 25428–25437. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c06230>
 17. Yue Y., Gong X., Jiao W., Li Y., Yin X., Si Y., Yu J., Ding B. In situ electrospinning of thymol-loaded polyurethane fibrous membranes for waterproof, breathable, and antibacterial wound dressing application. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, vol. 592, pp. 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.048>
 18. Liang Y., Ju J., Deng N., Zhou X., Yan J., Kang W., Cheng B. Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 442, pp. 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.126>
 19. Drobny J. G. *Fluoroplastics*. iSmithers Rapra Publ., 2005. 192 p. (Rapra Technology Limited).
 20. Drobny J. G., Ebnesajjad S. *Technology of Fluoropolymers: A Concise Handbook*. CRC Press, 2023. 348 p.
 21. Ohkura M., Morizawa Y. Chapter 4: Fluoroplastics and fluoroelastomers – basic chemistry and high-performance applications. In: Ameduri B., Sawada H., eds. *Fluorinated Polymers*, 2016, vol. 2, pp. 80–109 (Polymer Chemistry Series). <https://doi.org/10.1039/9781782629368-00080>



22. Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 2017, vol. 358, no. 6364, pp. 745–750. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>
23. Kostopoulou A., Brintakis K., Nasikas N. K., Stratakis E. Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage. *Nanophotonics*, 2019, vol. 8, no. 10, pp. 1607–1640. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0119>
24. Wang S., Yousefi Amin A.A., Wu L., Cao M., Zhang Q., Ameri T. Perovskite nanocrystals: Synthesis, stability, and optoelectronic applications. *Small Structures*, 2021, vol. 2, no. 3, art. 2000124. <https://doi.org/10.1002/ssr.202000124>
25. Li Q., Zhao Y., Guo J., Zhou Q., Chen Q., Wang J. On-surface synthesis: A promising strategy toward the encapsulation of air unstable ultra-thin 2D materials. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 8, pp. 3799–3804. <https://doi.org/10.1039/C7NR09178H>
26. Fedorov P. P., Semashko V. V., Korableva S. L. Lithium rare-earth fluorides as photonic materials: 1. Physicochemical characterization. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 223–245. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030049>
27. Kovyrshina A. A., Tsyupka D. V., Popova N. R., Goryacheva I. Yu., Goryacheva O. A. Modification of cerium oxide nanoparticles with polymeric materials. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 281–289. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-281-289>, EDN: WLYPMD
28. Jacobs V., Anandjiwala R. D., Maaza M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 115, no. 5, pp. 3130–3136. <https://doi.org/10.1002/app.31396>
29. Thompson C. J., Chase G. G., Yarin A. L., Reneker D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*, 2007, vol. 48, no. 23, pp. 6913–6922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017>
30. *Anon Image Processing and Analysis in Java*. Available at: <https://imagej.net/ij/index.html> (accessed May 26, 2024).
31. Wang Z., Cui Y., Wang J., Yang X., Wu Y., Wang K., Gao X., Li D., Li Y., Zheng X.-L., Zhu Y., Kong D., Zhao Q. The effect of thick fibers and large pores of electrospun poly(ϵ -caprolactone) vascular grafts on macrophage polarization and arterial regeneration. *Biomaterials*, 2014, vol. 35, no. 22, pp. 5700–5710. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.078>
32. Sedlak P., Sobola D., Gajdos A., Dallaev R., Nebojsa A., Kubersky P. Surface analyses of PVDF/NMP/[EMIM][TFSI] solid polymer electrolyte. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 16, art. 2678. <https://doi.org/10.3390/polym13162678>
33. Kmetík M., Kopal I., Král M., Dendisová M. Characterization of modified PVDF membranes using fourier transform infrared and raman microscopy and infrared nanoimaging: Challenges and advantages of individual methods. *ACS Omega*, 2024, vol. 9, no. 23, pp. 24685–24694. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01197>
34. Kaspar P., Sobola D., Částková K., Dallaev R., Šťastná E., Sedlák P., Knápek A., Trčka T., Holcman V. Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon nanotubes. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 6, art. 1428. <https://doi.org/10.3390/ma14061428>
35. Punetha D., Kumar A., Pandey S.K., Chakrabarti S. Tertiary nanocomposite-based self-powered E-skin as energy harvester and electronic nose. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, vol. 35, no. 2, pp. 160. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11776-x>

Поступила в редакцию 28.11.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024;
принята к публикации 10.12.2024; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 28.11.2024; approved after reviewing 02.12.2024;
accepted for publication 10.12.2024; published 30.06.2025