

УДК 677.014.27

СТРУКТУРА И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУБОК НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКОН ИЗ ПОЛИ(L-ЛАКТИДА)

© 2020 г. И. П. Добровольская^{a,b,*}, Н. А. Завражных^a, П. В. Попрядухин^{a,b}, И. А. Касаткин^c,
Е. Н. Попова^b, Е. М. Иванькова^{a,b}, Н. Н. Сапрыкина^b, В. Е. Юдин^{a,b}

^a Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

^b Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

*e-mail: zair2@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 28.11.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2020 г.

Методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы структура и механические свойства трубок на основе микроволокон из поли(L-лактида), полученных методом электроформования из раствора в дихлорэтане и предназначенных для имплантации в кровеносные сосуды малого диаметра при протезировании. Показано, что свежесформованные микроволокна имеют аморфную структуру, их термообработка при температуре 70–160°C сопровождается кристаллизацией полимера. Микроволокна состоят из ламелей размером ~20 × 200 нм, а их кристаллиты, размеры которых зависят от температуры обработки и составляют 25–34 нм, характеризуются α-модификацией. Рассмотрены особенности прочностных и деформационных характеристик полученных трубок.

DOI: 10.31857/S2308112020040057

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей тканевой инженерии является воссоздание органов человека или животного, утраченных вследствие травм или болезней. Для этого используют тканеинженерные конструкции, состоящие из одно-, двух- или трехмерных матриц, стволовых или соматических клеток, факторов роста, стимулирующих пролиферативную активность клеток, а также их направленную дифференцировку [1, 2]. Такой материал, помещенный в живой организм, приводит к регенерации нативной ткани (костной, мышечной, сосудистой, покровной и т.д.). Одновременно с формированием новой ткани или органа под действием биологической активной среды происходит резорбция полимерной матрицы. Главное требование к материалу матрицы, а также продуктам ее резорбции – отсутствие негативного влияния на окружающие ткани. Второе требование – прогнозируемая скорость резорбции, которая должна быть сопоставима со скоростью формирования ткани. Преждевременное биоразложение полимерной матрицы будет приводить к образованию дефектов реконструируемого орга-

на, низкая скорость – препятствовать пролиферации клеток, замедлять формирование ткани. Как показали многочисленные исследования [3–7], полимеры молочной кислоты различных структурных форм, а также их смеси с другими биорезорбируемыми полимерами отвечают основным требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения и являются перспективным материалом для получения полимерных матриц и тканеинженерных конструкций. Материалы из поли(L-лактида) (ПЛА) в настоящее время широко применяются в медицине [3–5]. В связи с развитием трансплантологии и тканевой инженерии резко возрос интерес к волокнам и пленкам из ПЛА, а также композиционным материалам на его основе [6, 7].

Авторами настоящей статьи были разработаны материалы на основе нано- и микроволокон из ПЛА, которые успешно использованы в качестве резорбируемых матриц для тканеинженерных препаратов [8, 9]. В экспериментах *in vivo* трубки на основе нановолокон из ПЛА имплантировали в брюшную часть аорты крысы. Показано, что в процессе резорбции нановолокон происходит их замещение тканями сосуда (эндотелием, соеди-

нительной тканью). В результате комплекса клеточных процессов формируется фрагмент аорты по тканевому составу близкий к нативному.

Образцы трубок на основе микро- и нановолокон, полученные методом электроформования, могут быть использованы в качестве протезов кровеносных сосудов в трансплантологии. Сосуды в процессе жизнедеятельности человека или животного испытывают высокие динамические нагрузки. В связи с этим для успешного использования трубок в сосудистой хирургии необходим определенный уровень их прочностных и деформационных характеристик. Данные свойства зависят как от надмолекулярного строения отдельных волокон, размеров кристаллитов и наличия ламелярных или фибриллярных образований, так и от макроструктуры образца – диаметра волокна, их ориентации относительно оси трубки.

Известно [10], что свойства полимеров, в частности кинетика их деструкции в активных средах под действием механических нагрузок, существенно зависят от их надмолекулярной структуры, параметров кристаллической структуры. В работах [11–13] приведены данные о кристаллической структуре ПЛА. Показано, что он хорошо кристаллизуется и имеет две кристаллические модификации – α и β . Под действием температуры и растягивающих напряжений возможны полиморфные превращения кристаллитов α -формы в β -форму. Показано, что для невытянутых волокон характерна α -структура, наличие псевдоромбической ячейки с параметрами $a = 10.62$, $b = 6.11$, $c = 28.79$ Å. Вытянутые при высоких температурах волокна и пленки обладают β -структурой с параметрами элементарной ячейки $a = 10.31$, $b = 18.21$ и $c = 9.00$ Å. Спиральные конформации $10/3$ и $3/1$ α - и β -цепей имеют примерно равные энергии упаковки. Однако, несмотря на сходство между α - и β -формами, переход одной структуры в другую возможен лишь при воздействии температуры и растягивающих напряжений. В работе [11] установлено, что α -структура образована кристаллитами со сложными цепями, имеет ламелярное строение, а β -структура – фибриллярное. Важными параметрами при получении высокопрочных волокон из ПЛА методом термической вытяжки являются скорость вытяжки и температура. Так, вытяжкой при $T = 191^\circ\text{C}$ были получены волокна с прочностью $\sigma = 2.3$ ГПа [14]. Между тем, связь между количеством α - или β -структуры и прочностью волокон не доказана. Рентгеновские и колориметрические измерения, проведенные на волокнах [15], продемонстрировали вклад обеих структур в прочность волокон. Было отмечено, что условия получения волокон, в частности температура вытяжки, а также их морфология определяют соотношение α - и β -структур. Увеличение числа переплетений между соседними ламелями препятствует полному превращению ла-

мелярной структуры в фибриллярную с удлиненной элементарной ячейкой.

В работе [16] показано, что при получении микроволокон из расплава ПЛА методом электроформования важными параметрами, определяющими качество этих микроволокон, являются температура фильеры и зона формования. С помощью высокоскоростной фотосъемки выявлено, что, если температура в зоне формования микроволокна ниже температуры стеклования полимера, то разделение струи подавляется быстрым осаждением полимера в зоне формования. Указанное обстоятельство препятствует вытяжке микроструй, приводит к увеличению их диаметра и соответственно диаметра волокон. При этом не наблюдалось изменений химической структуры ПЛА. В результате высокой скорости перехода расплава в твердое состояние волокна из ПЛА имели преимущественно аморфную структуру с небольшим содержанием β -кристаллов. Установлено, что ориентация макромолекул ПЛА способствует кристаллизации полимера при температуре около 95°C , причем степень кристалличности волокон ПЛА зависит от условий их термообработки.

Результаты исследования влияния термического воздействия на формирование кристаллической структуры ПЛА приведены в работе [17]. Показано, что отжиг при 90°C в течение 2 ч приводит к росту ламелярных кристаллов, ориентированная кристаллическая структура не переходит в сферолитную.

Кинетика резорбции, как и всех процессов разрушения зависит от структуры материала [10]. Для полимеров в ориентированном состоянии, в частности волокон, элементами надмолекулярной структуры, определяющими процесс разрушения, являются кристаллиты и межкристаллитные аморфные области. Кристаллическую структуру волокон и пленок ПЛА изучали в течение ряда лет, однако исследованию структуры нано- и микроволокон, полученных из раствора методом электроформования, уделено недостаточно внимания. Отсутствуют данные о структурных особенностях трубчатых образцов, влиянии термической обработки на их структуру и свойства. В связи с этим цель настоящей работы – исследование структуры микроволокон из ПЛА, а также влияния термической обработки на прочностные и деформационные свойства трубок, полученных из микроволокон.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Трубчатые образцы получали методом электроформования из раствора в дихлорэтаноле, использовали ПЛА марки PURASORB PL10, производства “Corbion Purac” (Нидерланды) с молеку-

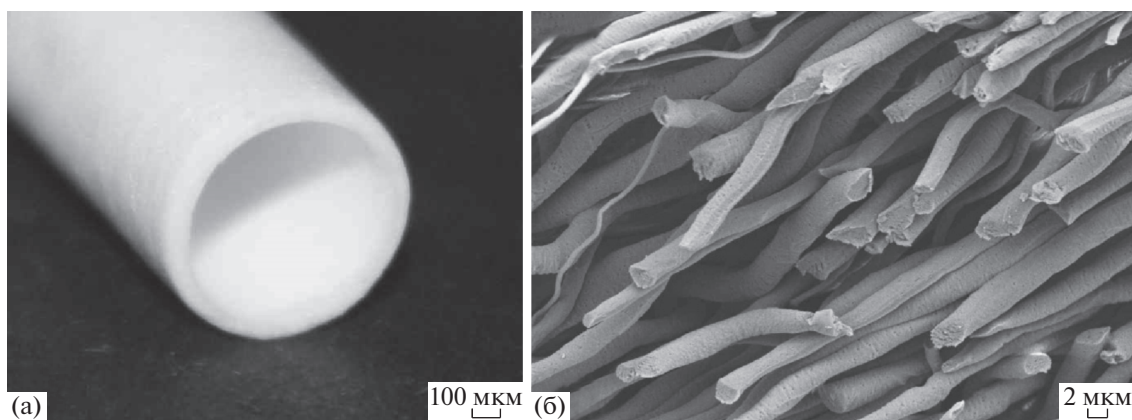


Рис. 1. Фотография трубки на основе микроволокон ПЛА (а) и микрофотография стенки трубки (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии журнала.

лярной массой $\sim 90 \times 10^3$. Дихлорэтан имел квалификацию х.ч. и был произведен Обществом с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив” (Россия). Концентрация полимера в растворе составляла 16 мас. %.

Электроформование волокон проводили на лабораторной установке “Nanon-01A” (МЕСС Со., Япония). Скорость подачи растворов ПЛА через электрод-фильтру с диаметром 1.2×10^{-3} м составляла $(2.8 \times 10^{-6}) - (7.0 \times 10^{-4})$ см³/с. Волокна осаждали на вращающийся приемный электрод в виде металлического стержня с диаметром 1.0 мм. Скорость вращения стержня составляла 500–2500 об/мин, расстояние между электродами 15 см, а электрическое напряжение между ними ~ 25 кВ.

На рис. 1а приведена микрофотография трубки на основе микроволокон из ПЛА, внутренний диаметр которой составляет ~ 1.0 мм, а толщина стенок ~ 0.3 мм. Электронно-микроскопическое изображение при большем увеличении (рис. 1б) позволяет оценить диаметр микроволокон, который равен ~ 2 мкм.

После электроформования трубки подвергали термообработке в диапазоне температур 40–160°C в изотермическом режиме, время выдержки на воздухе при каждой температуре 1 ч.

Для сравнения структуры микроволокон, полученных электроформованием, со структурой материала, сформованного в условиях, близким к равновесным, были приготовлены пленки из раствора ПЛА в дихлорэтано с концентрацией полимера 16 мас. %. Раствор поливали на стеклянную подложку и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, пленки имели толщину около 50 мкм.

Надмолекулярную структуру микроволокон исследовали на растровом электронном микроскопе “Supra 55 VP” (“Carl Zeiss”, Германия) в режиме регистрации вторичных электронов; пред-

варительно на поверхность образцов наносили тонкий слой платины. Кристаллическую структуру образцов трубок изучали методом рентгеновской дифракции, измерения проводили на дифрактометре “Bruker D2 PHASER” (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, фильтрованного Ni. Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов рассчитывали при полнопрофильном уточнении (метод Ритвельда), с помощью программы TOPAS 5.0 (“Bruker”). Степень кристалличности определяли по отношению интегральных интенсивностей рассеяния от кристаллических областей и диффузного рассеяния.

Термические свойства образцов ПЛА исследовали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре “DSC 204 F1 Phoenix” (“Netzsch”, Германия) в инертной среде при нагревании со скоростью 10 град/мин образца ПЛА с массой 5 мг.

Деформационно-прочностные свойства материалов изучали в режиме одноосного растяжения с помощью разрывной машины “Instron 5943” (Англия). Образцы пленок и трубок растягивали до их разрушения с помощью плоских зажимов пневматического типа; скорость растяжения 10 мм/мин, длина испытываемого участка 20 мм. Механические характеристики образцов определяли усреднением данных измерений для двадцати образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЛА относят к хорошо кристаллизующимся полимерам, о чем свидетельствуют результаты исследований его кристаллической структуры [11–13]. Это подтверждают и результаты рентгеноструктурных исследований гранул исходного ПЛА, а также пленки, сформованной из раствора при условиях кристаллизации, приближенных к равновесным, при температуре 20°C. На дифрак-

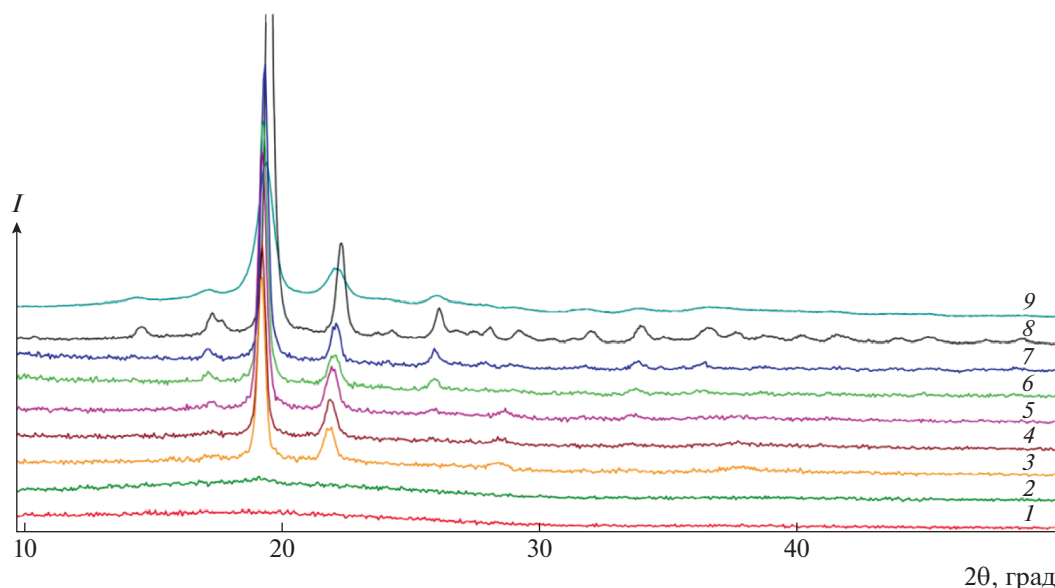


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы волокон, обработанных при 40 (1), 60 (2), 80 (3), 100 (4), 120 (5), 140 (6) и 160°C (7), а также гранул ПЛА (8) и пленки, полученной из раствора (9).

тограммах обоих образцов, приведенных на рис. 2 (кривые 8, 9) видны рефлексы на углах $2\theta = 12.1^\circ$, 14.8° , 16.7° , 18.9° , 22.4° , 27.4° , 29.1° , соответствующие отражениям от плоскостей α -формы кристаллической ячейки ПЛА [11, 17, 18].

На дифрактограммах микроволокон, полученных электроформованием и обработанных при низких температурах, $T = 40\text{--}60^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривые 1 и 2), видно только размытое гало, что указывает на аморфную структуру микроволокон.

Термообработка при более высоких температурах (80°C и выше) существенно меняет дифракционную картину (рис. 2, кривые 3–7). На рентгенограммах появляются узкие дифракционные максимумы разной интенсивности, которые свидетельствуют о наличии в термообработанных микроволоконках ПЛА кристаллических областей. Повышение температуры вплоть до 160°C принципиально не меняет дифракционную картину, однако можно отметить закономерное смещение пиков в большие углы, указывающие на сжатие элементарной ячейки — преимущественно в направлениях b и c . Уменьшение размеров кристаллической ячейки в процессе термообработки свидетельствует об уменьшении дефектности кристаллов ПЛА, что свою очередь должно способствовать увеличению межмолекулярного взаимодействия.

В табл. 1 приведены значения параметров элементарной ячейки, размера кристаллитов L , а также степени кристаллическости исходных волокон ПЛА и волокон, обработанных при разной температуре. Для сравнения представлены аналогичные значения для пленки, полученной из раствора методом сухого формования, и исходных гранул.

Из анализа этих данных можно сделать вывод о хорошо развитой кристаллической структуре микроволокон ПЛА, подвергнутых термической обработке при температуре выше 80°C . Микроволоконка состоит из ламелей, включающих кристаллы α -модификации. Ламелярная структура подтверждается исследованием поверхности микроволокон методом электронной микроскопии. На рис. 3 приведены микрофотографии с разным увеличением волокон, полученных методом электроформования и обработанных при 90°C . На поверхности волокон наблюдается значительное количество пор с размером $100\text{--}300$ нм (рис. 3а), а также ламелей с размером $\sim 20 \times 200$ нм (рис. 3б). Высота ламелей (около 20 нм) близка к размеру кристаллитов микроволокон, определенному по данным большеугловой рентгеновской дифракции ($25\text{--}34$ нм). Ламелярная структура характерна для большинства гибкоцепных полимеров в неориентированном состоянии [19, 20]. Складчатая структура макромолекул, наличие ламелей препятствуют образованию проходных цепей, соединяющих отдельные элементы структуры. Такая надмолекулярная структура не позволяет реализовать высокие прочностные и упругие свойства полимера. Отметим, что, согласно работе [14], высокая прочность достигнута на волокнах ПЛА с исключительно фибриллярной структурой.

Второй фактор, снижающий прочность волокон, полученных из раствора методом электроформования, — их высокая пористость. Поры образуются в процессе удаления растворителя из микроструй, при их прохождении от фильеры к приемному электроду. Отметим, что метод электроформования является по сути вариантом ме-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, размер кристаллитов L и степень кристалличности α для трубок на основе микроволокон ПЛА, обработанных при разной температуре, а также для пленки, полученной методом сухого формования, и исходных гранул

Образец	Температура обработки, °C	Параметры элементарной ячейки, Å			L , нм	α , %
		a	b	c		
Гранула	–	10.61 ± 0.02	6.087 ± 0.007	28.70 ± 0.03	25.5 ± 0.2	90
Пленка	–	10.50 ± 0.01	6.29 ± 0.02	30.26 ± 0.09	13.0 ± 2.0	58
Трубки	80	10.67 ± 0.03	6.20 ± 0.01	29.22 ± 0.03	34.0 ± 8.0	67
	100	10.67 ± 0.03	6.20 ± 0.02	29.14 ± 0.03	33.0 ± 8.0	78
	120	10.67 ± 0.03	6.21 ± 0.02	29.04 ± 0.06	27.0 ± 6.0	79
	140	10.69 ± 0.03	6.14 ± 0.02	29.06 ± 0.09	25.0 ± 3.0	89
	160	10.67 ± 0.02	6.14 ± 0.02	28.95 ± 0.06	30.0 ± 3.0	90

тода сухого формования волокон. Как известно, большинство волокон, полученных “сухим” формованием из растворов характеризуются высокой пористостью [21].

Кристаллизацию ПЛА исследовали методом ДСК. На рис. 4 приведены кривые ДСК исследуемых образцов. Видно, что в процессе нагревания трубки на основе свежеформованных микроволокон ПЛА наблюдается скачок теплоемкости при $T = 60^\circ\text{C}$ (рис. 4, кривая 1), обусловленный увеличением сегментальной подвижности макромолекул при температуре стеклования полимера, что согласуется с данными работ [22, 23]. При $T = 95^\circ\text{C}$ на кривой виден экзо-максимум, который, как показал рентгеноструктурный анализ, связан с кристаллизацией ПЛА. Плавление кристаллитов происходит при $T = 179^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что плавление кристаллитов микроволокон происходит при более низких температурах, чем плавление кристаллитов гранул (рис. 4, кривые 1 и 2), что может быть связано с дефектностью кристаллитов микроволокон, их высокой пористостью.

Наиболее термостабильной структурой обладают исходные гранулы ПЛА (рис. 4, кривая 2),

при их нагревании вплоть до температуры плавления $T = 191^\circ\text{C}$ практически не наблюдается никаких эндо- и экзо-эффектов. Похожая картина характерна и для пленки, полученной из раствора (рис. 4, кривая 3), однако плавление кристаллитов в этом случае происходит при $T = 185^\circ\text{C}$, что несколько ниже, чем для гранул ПЛА. Такие различия в температурах плавления гранул и пленок, очевидно, связаны с различной дефектностью кристаллитов, а также с разной степенью кристалличности, что следует из результатов рентгеноструктурного анализа.

Как отмечалось ранее, трубки на основе нано- и микроволокон могут быть использованы в качестве матриц тканеинженерных препаратов для сосудистой трансплантологии. Такие матрицы как в сухом состоянии, так и в водных средах должны обладать комплексом механических свойств, обеспечивающим возможность хирургических манипуляций, а также стерилизации. Второй важной особенностью имплантатов сосудов является способность выдерживать значительные механические нагрузки, которые возникают при прохождении потока крови. Известно [24, 25], что сосуды человека выдерживают давление от

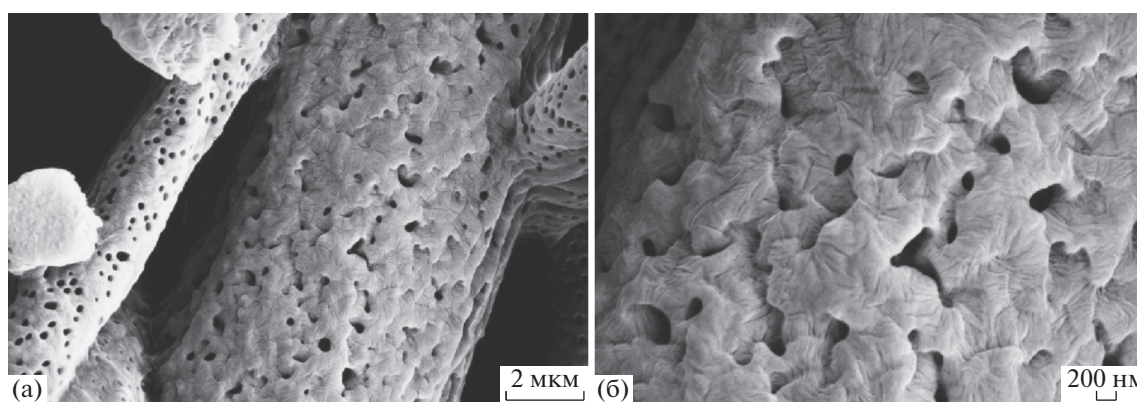


Рис. 3. Микрофотографии микроволокон ПЛА, полученных электроформованием и обработанных при 90°C .

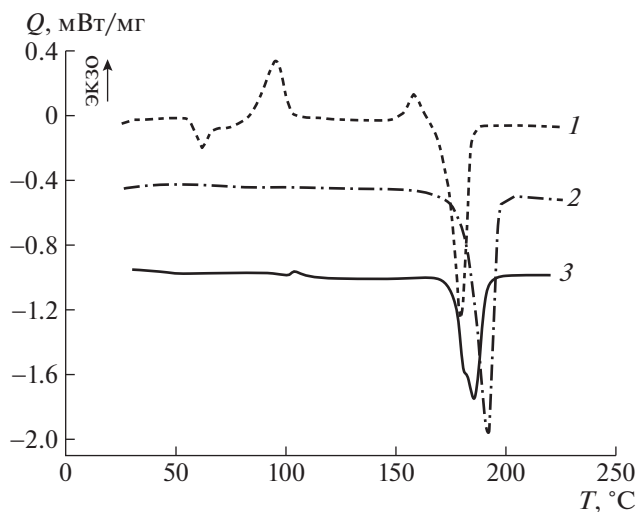


Рис. 4. Кривые ДСК для трубки на основе свежесформованных микроволокон (1), гранул ПЛА (2) и пленки, полученной из раствора (3).

100 до 400 кПа и, при таком давлении не должна происходить пластическая деформация трубки, уменьшение толщины ее стенок. Истончение стенки сосуда приводит к образованию аневризмы, которая является одним из наиболее опасных и критичных дефектов кровеносного сосуда, приводящих к быстрому его разрушению. В связи с этим в работе исследована зависимость прочностных и деформационных характеристик трубок на основе микроволокон ПЛА от температуры их термообработки. На рис. 5 представлены диаграммы нагрузка–деформация трубок, обработанных при 40–160°C.

На кривых 1, 3 и 4 видно, что термообработка приводит к существенному изменению характера зависимостей нагрузка–деформация. При температурах обработки выше 80°C резко уменьшается величина деформации образцов, повышается их прочность. Важно отметить, что практически на всех кривых (кривые 2, 5–9) наблюдается линейный участок, свидетельствующий о наличии упругой составляющей деформации, ее величина равна 2.5–3.0%. Это, как указывалось выше, очень важно для имплантатов сосудов. Зависимости напряжения и деформации при разрыве от температуры обработки приведены на рис. 6. Видно, что максимальную прочность (~3 МПа) имеют трубки, обработанные при 90°C. Такая прочность более чем в 10 раз превышает давление, действующее на сосуды человека при прохождении через них потока крови [26, 27]. Вместе с тем образец обладает достаточной эластичностью, позволяющей проводить хирургические манипуляции без его хрупкого разрушения. Наблюдаемые деформационно-прочностные характеристики обусловлены помимо укладки волокон надмолекулярной структурой микроволокон из ПЛА. Как показали дифракционные и ДСК-исследования, при температуре 80–100°C происходит кристаллизация ПЛА, увеличивается его степень кристалличности. Именно это и вызывает существенное повышение прочности, уменьшение пластической деформации. Дальнейшее развитие кристаллизационных процессов, протекающих при температурах выше 110°C, способствует повышению хрупкости трубчатых образцов, что делает невозможным их использование в хирургической практике.

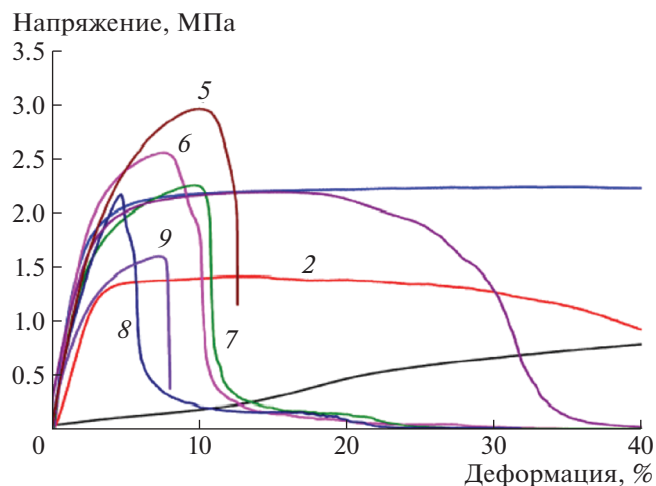
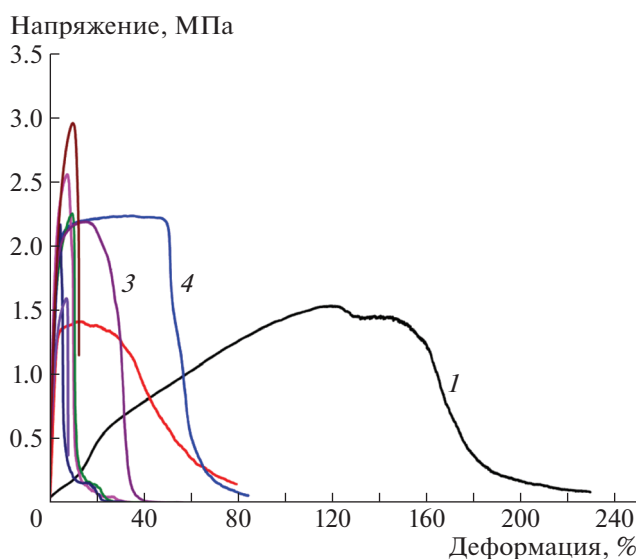


Рис. 5. Зависимость напряжения от деформации при растяжении трубок, обработанных при повышенных температурах (а) и фрагмент диаграммы (б). Температура обработки 40 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5), 100 (6), 120 (7), 140 (8) и 160°C (9).

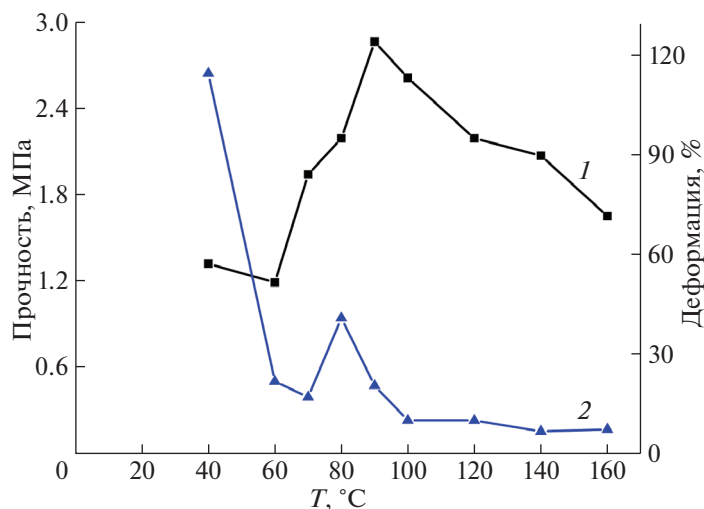


Рис. 6. Зависимости прочности (1) и деформации при разрыве трубок (2) от температуры обработки.

Таким образом, проведено исследование зависимости прочностных и деформационных характеристик трубчатых образцов на основе биосовместимого, биорезорбируемого поли(L-лактида) от условий термической обработки. Определен оптимальный режим, при котором формируется ламелярная структура микроволокон. Деформационные и прочностные характеристики трубок позволяют рекомендовать их для использования в качестве матриц тканеинженерных препаратов при трансплантологии кровеносных сосудов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-30003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M. Polymer Scaffolds for Tissue Engineering. Saint-Petersburg: Mediapapir, 2018.
2. Попов Г.И., Крюков А.Е., Попрядухин П.В., Нащеккина Ю.А., Ивановна Е.М., Вавилов В.Н., Юдин В.Е., Смирнова Н.В. // Цитология, 2018. Т. 60. № 4. С. 279.
3. Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2011. V. 49. № 12. P. 832.
4. Bendix D. // Polym. Degrad. Stab. 1998. V. 59. № 1–3. P. 129.
5. Hubbell J.A. // Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci. 1998. V. 3. № 3. P. 246.
6. Castano O., Sachot N., Xuriguera E., Engel E., Planell J.A., Park J.H., Jin G.Z. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 7512.
7. Obarzanek-Fojt M., Elbs-Glatz Y., Lizundia E., Diener L., Sarasua J.R., Bruinink A. // Nanomedicine. 2014. V. 10. P. 1041.
8. Popryadukhin P.V., Popov G.I., Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Vavilov V.N., Yukina G.Yu., Ivan'kova E.M., Lebedeva I.O. // J. Cardiovasc. Eng. Technol. 2016. V. 7. № 1. P. 78.
9. Popryadukhin P.V., Popov G.I., Yukina G.Yu., Dobrovolskaya I.P., Ivan'kova E.M., Vavilov V.N., Yudin V.E. // Int. J. Biomater. 2017. Art.ID 9034186.
10. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
11. Hoogsteen W., Postema A.R., Pennings A.J., Brinke G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 634.
12. Brizzolaro D., Cantow H.-J., Diederichs K., Keller E., Domb A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 191.
13. El-Hadi A.M. // Polym. Plastics Technol. Mater. 2019. V. 58. P. 31.
14. Postema A.R., Luiten A.N., Oostra H., Pennings A.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 39. № 6. P. 1275.
15. Leenslag J.W., Pennings A.J. // Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 188. P. 1809.
16. Zhou H., Green T.B., Joo Y.L. // Polymer. 2006. V. 47. P. 7497.
17. Hara S., Shuto Watanabe S., Takahashi K., Shimizu S., Ikake H. // Polymers. 2018. V. 10. № 10. P. 1083.
18. Eling B., Gogolevski S., Pennings A.J. // Polymer. 1982. V. 23. № 11. P. 1587.
19. Zhang J., Duan Y., Sato H., Tsuji H., Noda I., Yan S., Ozaki Y. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 8012.
20. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
21. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы формирования химических волокон. М.: Химия, 1978.
22. Ren J., Adachi K. // Macromolecules. Polymer. 2003. V. 36. P. 5180.
23. Jamshidi K., Hyon S.H., Ikada Y. // Polymer. 1988. V. 29. P. 2229.
24. Baumgartner P.K. // J. Colloid Interfase Sci. 1971. V. 36. P. 71.
25. Schiffman J.D., Schauer C.L. // Polym. Revs. 2008. V. 48. P. 317.
26. Lamm P., Juchem G., Milz S., Schuffenhauer M., Reichart B. // Circulation. 2001. V. 104. P. 1108.
27. Konig G., McAllister T.N., Dusserre N., Garrido S.A., Iyican C., Marini A., Fiorillo A., Avila H., Wystrychowski W., Zagalski K., Maruszewski M., Jones A.L., Cierpka L., de la Fuente L.M., L'Heureux N. // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 1542.