DOI: 10.65322/j.srd.05192026.103

UDK 677.494.745:544.354

IPAK FIBROINI UCHUN KALTSIY XLORID ASOSIDAGI ERITUVCHI TIZIMINI TANLASH VA ELEKTROQOLIPLASH UCHUN YIGIRISH ERITMASI TARKIBINI ASOSLASH

Mahsudov Sh.A., Qorabayev Sh.A.,
Qosimov A.A., Boboyev U.A.,
Namangan davlat texnika universiteti,
Bekchanov F.Sh.,
Toshkent Kimyo Xalqaro Universiteti

Annotatsiya. *Maqolada elektroqoliplash usuli bilan nanotolali material olish uchun ipak fibroini asosidagi yigirish eritmasini tayyorlash texnologiyasi ishlab chiqilgan va tarkib miqdoriy jihatdan asoslangan. Fibroinni eritishning ma'lum tizimlari (litiy bromid, natriy gidroksid, chumoli kislotasi, kaltsiy xlorid) qiyosiy tahlil qilinib, toksik emasligi hamda tibbiyot va kosmetologiyada qo‘llanilishi sababli kaltsiy xlorid asosidagi tizim tanlangan. Tanlangan erituvchining molyar tarkibi CaCl2 : H2O : C2H5OH = 1 : 4,52 : 1,51 ekanligi, bu esa klassik Ajisava reagentiga (1 : 8 : 2) nisbatan suvga kambag‘alroq va ion kuchi yuqoriroq variant ekanligi ko‘rsatilgan; suvli fazada CaCl2 molyalligi 12,3 mol/kg ni tashkil etadi. Yigirish eritmalarining tarkibi birinchi marta massa ulushlarida ifodalanib, fibroin konsentratsiyasi 1,79–3,51%, kompozit eritmalarda umumiy polimer miqdori 4,63–8,51% ekanligi aniqlangan. Toza fibroin eritmasidan barqaror tola hosil bo‘lmasligi makromolekulalar chirmashish konsentratsiyasi yetarli emasligi bilan izohlangan.*

Аннотация. *В статье разработана технология приготовления прядильного раствора на основе фиброина шёлка и количественно обоснован его состав. Проведён сравнительный анализ известных растворяющих систем (бромид лития, гидроксид натрия, муравьиная кислота, хлорид кальция); выбрана система на основе хлорида кальция как нетоксичная и применяемая в медицине и косметологии. Показано, что мольный состав выбранного растворителя CaCl2 : H2O : C2H5OH = 1 : 4,52 : 1,51, то есть он является более концентрированным вариантом классического реактива Адзисавы (1 : 8 : 2); моляльность CaCl2 в водной фазе составляет 12,3 моль/кг. Впервые состав прядильных растворов выражен в массовых долях: концентрация фиброина 1,79–3,51%, суммарное содержание полимера в композитных растворах 4,63–8,51%. Отсутствие стабильного волокнообразования из чистого раствора фиброина объяснено недостаточной концентрацией зацеплений макромолекул.*

Abstract. *The paper develops a technology for preparing a silk fibroin spinning solution and quantitatively substantiates its composition. Known dissolving systems (lithium bromide, sodium hydroxide, formic acid, calcium chloride) are compared, and a calcium chloride based system is selected as non-toxic and applicable in medicine and cosmetology. The molar composition of the selected solvent is shown to be CaCl2 : H2O : C2H5OH = 1 : 4.52 : 1.51, i.e. a more concentrated variant of the classical Ajisawa reagent (1 : 8 : 2); the CaCl2 molality in the aqueous phase is 12.3 mol/kg. For the first time the spinning-solution compositions are expressed in mass fractions: the fibroin concentration is 1.79–3.51% and the total polymer content of the composite solutions is 4.63–8.51%. The absence of stable fibre formation from the pure fibroin solution is explained by an insufficient macromolecular entanglement concentration.*

Kalit so‘zlar: *ipak fibroini, erituvchi tizimi, kaltsiy xlorid, Ajisava reagenti, molyar nisbat, polivinil spirti, chirmashish konsentratsiyasi, yigirish eritmasi, elektroqoliplash.*

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.103

Ключевые слова: *фиброин шёлка, растворяющая система, хлорид кальция, реактив Адзисавы, мольное соотношение, поливиниловый спирт, концентрация зацеплений, прядильный раствор, электроформование.*

Keywords: *silk fibroin, solvent system, calcium chloride, Ajisawa reagent, molar ratio, poly(vinyl alcohol), entanglement concentration, spinning solution, electrospinning.*

Kirish. Elektroqoliplash (elektrospinning) – polimer eritmasiga kuchli elektrostatik maydon ta'sir ettirish orqali diametri o‘nlab va yuzlab nanometr bo‘lgan tolalar olish usuli bo‘lib, u to‘qilmagan nanotolali materiallar ishlab chiqarishning eng istiqbolli texnologiyalaridan biri hisoblanadi [1, 2]. Usulning afzalliklari qurilmaning konstruktiv soddaligi, yuqori energiya samaradorligi, qayta ishlanadigan materiallar bo‘yicha keng imkoniyat va jarayon parametrlarini boshqarishdagi moslashuvchanlikdir.

Elektroqoliplash jarayonining kechishi va hosil bo‘ladigan tolalarning morfologiyasi, birinchi navbatda, yigirish eritmasining xossalari – konsentratsiyasi, dinamik yopishqoqligi, sirt tarangligi, elektr o‘tkazuvchanligi va dielektrik doimiysi bilan belgilanadi [3]. O‘z navbatida bu xossalar polimer tabiati va erituvchi tizimining tarkibi orqali shakllanadi. Shu sababli yigirish eritmasining retseptini miqdoriy asoslash usulning amaliy joriy etilishidagi markaziy masalalardan biri hisoblanadi.

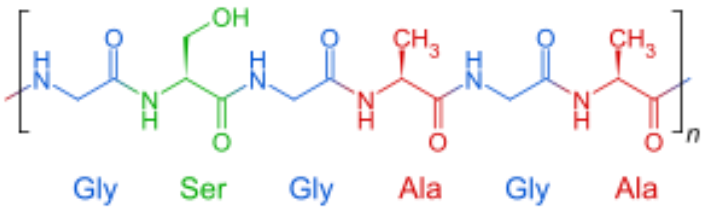
Ipak fibroini tibbiyot va kosmetologiya uchun mo‘ljallangan nanotolali materiallarga qo‘yiladigan talablarning deyarli barchasiga javob beradi: u toksik emas, biomoslashuvchan, biologik parchalanish tezligi boshqariladi, 150 °C gacha haroratda sterillashga bardosh beradi hamda mikroblarga qarshi faollikka ega [4, 5]. Biroq fibroin suvda erimaydi va uni eritish uchun β-qatlamlar orasidagi vodorod bog‘lanishlarini uzadigan maxsus tizimlar talab etiladi.

Adabiyotlarda fibroinni eritish uchun bir necha tizim qo‘llaniladi, ammo ularning aksariyati tayyor mahsulotdan qoldiq reagentni chiqarib tashlash uchun qo‘shimcha dializ bosqichini talab qiladi [6]. Tibbiy va kosmetik maqsadli mahsulot uchun esa qoldig‘i xavfsiz bo‘lgan erituvchi tizimini tanlash alohida ahamiyat kasb etadi.

Ishning ilmiy yangiligi shundan iboratki, ipak fibroini uchun toksik bo‘lmagan uch komponentli erituvchi tizimining tarkibi birinchi marta molyar nisbatlar va ion kuchi orqali xarakterlanib, klassik Ajisava reagenti bilan miqdoriy taqqoslangan, shuningdek kompozit yigirish eritmalarining tarkibi massa ulushlarida ifodalanib, tola hosil bo‘lishining konsentratsiyaviy shartlari bilan bog‘langan.

Ishning maqsadi – ipak fibroini uchun toksik bo‘lmagan erituvchi tizimini tanlash, uning tarkibini miqdoriy asoslash va elektroqoliplash jarayoni uchun barqaror yigirish eritmasi tayyorlash texnologiyasini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqot obyekti va usullari. Tadqiqot obyekti sifatida ipak sanoati chiqindilaridan kuchsiz ishqoriy eritmada (65%li xo‘jalik sovuni 1,5 g/l va natriy karbonat 2 g/l, vanna moduli 40, 100 °C, 30 daqiqa) degummajlash yo‘li bilan olingan va doimiy og‘irlikka qadar quritilgan ipak fibroini olindi. Fibroinning birlamchi tuzilishi 1-rasmda keltirilgan.



1-rasm. Fibroinning birlamchi strukturaviy formulasi

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.103

Fibroinning og‘ir zanjiri (Fib-H) Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser asosiy strukturaviy ketma-ketligidan tashkil topgan bo‘lib, u umumiy oqsil ketma-ketligining 70% ini tashkil etadi. Ushbu ketma-ketliklar vodorod bog‘lanishlari bilan bog‘langan antiparallel β-qatlamlarni hosil qiladi. Aynan shu zich qadoqlangan kristall bloklar fibroinning suvda erimasligini va uni eritish uchun yuqori ion kuchiga ega tizimlar talab etilishini belgilaydi.

Fibroin asosidagi eritmalarni olishning bir necha usuli ma'lum: litiy bromid, natriy gidroksid, chumoli kislotasi va kaltsiy xlorid asosidagi tizimlar. Ularning qiyosiy baholanishi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Ipak fibroinini eritish tizimlarining qiyosiy tavsifi

Erituvchi tizimi	Afzalliklari	Cheklovlari
Litiy bromid (9,3 M LiBr)	yuqori eritish qobiliyati, keng qo‘llaniladi	qimmat, uzoq dializ talab etiladi, qoldig‘i nomaqbul
Natriy gidroksid (NaOH)	arzon, tez ta'sir qiladi	oqsilning chuqur gidrolizi, mustahkamlikning keskin pasayishi
Chumoli kislotasi (HCOOH)	past haroratda eritadi	toksik, uchuvchan, mehnat xavfsizligi talablari yuqori
Kaltsiy xlorid (CaCl2) tizimi	toksik emas, arzon, tibbiyotda va kosmetologiyada qo‘llaniladi	gigroskopik, tola tarkibida mikrogranula qoldirishi mumkin

Qiyosiy tahlil natijasida erituvchining asosiy komponenti sifatida kaltsiy xlorid tanlandi. CaCl2 – molyar massasi 110,98 g/mol bo‘lgan, suvda va etanolda oson eriydigan, yuqori gigroskopiklikka ega rangsiz kristall modda; u E509 oziq-ovqat qo‘shimchasi sifatida ro‘yxatga olingan [7]. Farmakologik jihatdan kaltsiy xlorid gemostatik, detoksifikatsiya qiluvchi, allergiyaga qarshi va yallig‘lanishga qarshi ta'sirga ega bo‘lib, kapillyar o‘tkazuvchanlikni pasaytiradi. Uning toksik emasligi tayyor materialni tibbiyot va kosmetologiyada qo‘llash imkonini beradi.

Erituvchining ikkinchi komponenti – GOST 6709-72 talablariga javob beruvchi distillangan suv (pH 5,0–7,0; 20 °C da solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi $5 \cdot 10^{-4}$ S/m dan oshmaydi). Uchinchi komponent sifatida 96%li etil spirti ishlatildi: uning qaynash harorati 78,39 °C, 20 °C dagi solishtirma og‘irligi 0,789, sinish ko‘rsatkichi 1,3614. Etanol erituvchining bug‘lanishini tezlashtirish uchun kiritiladi, bu esa tolaning kollektorga yetib borgunga qadar qotishini ta'minlaydi.

Erituvchi komponentlarining nisbati empirik yo‘l bilan aniqlandi. Yakuniy retsept bo‘yicha har bir gramm fibroinga quyidagi miqdorlar to‘g‘ri keladi: kaltsiy xlorid – 23,3 g; distillangan suv – 17,1 g; etil spirti – 14,6 g. Eritish suv hammomida 70–80 °C haroratda, fibroin to‘liq erigunga qadar olib borildi; so‘ngra eritma olti marta buklangan tibbiy doka orqali filtrlandi.

Tarkibni miqdoriy tavsiflash uchun komponentlarning modda miqdorlari hisoblandi:

$$n(CaCl2) = 23,3 / 110,98 = 0,2099 \text{ mol}; \quad n(H2O) = 17,1 / 18,02 = 0,9492 \text{ mol};$$
$$n(C2H5OH) = 14,6 / 46,07 = 0,3169 \text{ mol}.$$

Yigirish eritmalarining massaviy tarkibi quyidagi ifoda bo‘yicha hisoblandi:

$$w(\text{fibroin}) = m(\text{fibroin}) / [m(\text{fibroin}) + m(\text{erituvchi})] \cdot 100\%.$$

Kompozit eritmadagi polimerlarning umumiy massa ulushi PVS eritmasining konsentratsiyasi (16%) va uning kompozitdagi ulushi orqali aniqlandi.

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.103

Natijalar. Hisoblangan modda miqdorlari bo‘yicha erituvchining molyar tarkibi quyidagicha ifodalanadi:

$$CaCl2 : H2O : C2H5OH = 1 : 4,52 : 1,51.$$

Erituvchining massaviy tarkibi esa CaCl2 – 42,4%, distillangan suv – 31,1%, etil spirti – 26,5% ni tashkil etadi. Suvli fazadagi kaltsiy xloridning molyalligi

$$b(CaCl2) = 0,2099 / 0,0171 = 12,3 \ mol/kg$$

ga teng bo‘lib, bu juda yuqori ion kuchini anglatadi. 2-jadvalda tanlangan tizim adabiyotlarda keng qo‘llaniladigan Ajisava reagenti bilan taqqoslangan.

2-jadval

Tanlangan erituvchi tizimining Ajisava reagenti bilan taqqoslanishi

Ko‘rsatkich	Ushbu ish	Ajisava reagenti [8]
Molyar nisbat CaCl2 : H2O : EtOH	1 : 4,52 : 1,51	1 : 8 : 2
CaCl2 ning massa ulushi, %	42,4	≈ 32
Suvli fazada CaCl2 molyalligi, mol/kg	12,3	≈ 6,9
Eritish harorati, °C	70–80	70–80
Fibroin konsentratsiyasi, %	1,79–3,51	1–5

Yigirish eritmalarining massaviy tarkibi 3-jadvalda keltirilgan. Fibroinning massa ulushi 5,5 g erituvchiga nisbatan 1,79% dan 3,51% gacha o‘zgaradi, kompozit eritmalarda esa umumiy polimer miqdori 4,63% dan 8,51% gacha yetadi.

3-jadval

Yigirish eritmalari namunalarining tarkibi va polimer konsentratsiyasi

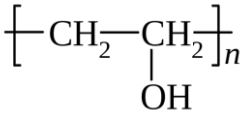
Namuna	Fibroin massasi, g	16%li PVS ulushi, %	PVS, mas. %	Fibroin, mas. %	Jami polimer, mas. %	PVS / fibroin
1.1	0,10	20	3,2	1,43	4,63	2,2
1.2	0,10	30	4,8	1,25	6,05	3,8
1.3	0,10	40	6,4	1,07	7,47	6,0
2.1	0,15	20	3,2	2,12	5,32	1,5
2.2	0,15	30	4,8	1,86	6,66	2,6
2.3	0,15	40	6,4	1,59	7,99	4,0
3.1	0,20	20	3,2	2,81	6,01	1,1
3.2	0,20	30	4,8	2,46	7,26	2,0
3.3	0,20	40	6,4	2,11	8,51	3,0
Yakuniy	0,20	60	9,6	1,40	11,00	6,8

Tadqiqotning dastlabki bosqichida toza fibroin yigirish eritmasidan nanotolali material olishga urinish amalga oshirildi. Biroq jarayon yuqori beqarorlik bilan kechdi: Teylor konusi turg‘un shakllanmadi, oqim uzluksizligi buzildi va tolalar o‘rniga tomchi cho‘kmalari hosil bo‘ldi. Bundan tashqari, hosil bo‘lgan material substratga kuchli yopishishi aniqlandi.

Shu munosabat bilan yigirish eritmasi tarkibiga tola hosil qiluvchi ikkinchi polimer – Arkofil PPL markali polivinil spirtining (PVS) 16%li eritmasi kiritildi. PVS – suvda eriydigan, plyonka hosil qilish xususiyatiga ega chiziqli termoplastik polimer bo‘lib, uning shisha o‘tish

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.103

harorati 85–90 °C, erish nuqtasi 225–230 °C, parchalanishning boshlang‘ich harorati 160–170 °C ni tashkil etadi [9, 10]. Polimerning strukturaviy formulasi 2-rasmda keltirilgan.



2-rasm. Polivinil spirtining strukturaviy formulasi

PVS kiritilgandan so‘ng barcha to‘qqizta namuna bir jinsli, mexanik qo‘shimchalarsiz va cho‘kmasiz bo‘ldi; filtrlashdan keyin ko‘zga ko‘rinadigan gel zarralari kuzatilmadi. Namunalar keyingi bosqichda reologik xossalarni o‘lchash va elektroqoliplash jarayonini sinovdan o‘tkazish uchun ishlatildi.

Muhokama. Erituvchi tizimini tanlashda ikki talab o‘zaro to‘qnashadi. Bir tomondan, tizim fibroinning kristall bloklari orasidagi vodorod bog‘lanishlarini uzishga qodir bo‘lishi kerak; ikkinchi tomondan, uning qoldiqlari tayyor materialda toksik ta'sir ko‘rsatmasligi shart. Kaltsiy xlorid ikkala talabni ham qondiradi: Ca^{2+} ionlari xaotrop ta'sir ko‘rsatib, peptid zanjiridagi karbonil guruhlari bilan koordinatsion bog‘lanish hosil qiladi va β-qatlamlarni ushlab turuvchi vodorod bog‘lanishlar tarmog‘ini buzadi [8, 11]; ayni paytda tolada qolgan tuz salbiy emas, balki foydali funksiya bajaradi.

Tanlangan tizimning Ajisava reagentiga nisbatan suvga kambag‘alroq bo‘lishi (molyar nisbatda 4,52 ga qarshi 8) va suvli fazadagi molyallikning ikki baravar yuqoriligi (12,3 ga qarshi ≈6,9 mol/kg) eritishning yuqoriroq harakatlantiruvchi kuchini ta'minlaydi. Shu bilan birga bu holat eritmada qoladigan tuz miqdorining ham yuqori bo‘lishini anglatadi, bu esa keyingi bosqichda tola morfologiyasida mikrogranulalar ko‘rinishida namoyon bo‘ladi.

Toza fibroin eritmasidan barqaror tola hosil bo‘lmaganligi konsentratsiyaviy jihatdan izohlanadi. Polimer eritmalarida uzluksiz tola hosil bo‘lishi uchun makromolekulalarning o‘zaro chirmashish tarmog‘i zarur; bu shart konsentratsiya chirmashish konsentratsiyasi ce dan oshganda bajariladi va odatda tola hosil bo‘lishi uchun $c \geq 2…2{,}5 \cdot ce$ talab etiladi [12, 13]. Ushbu ishda toza fibroin eritmasining konsentratsiyasi atigi 1,79–3,51 mas. % ni tashkil etdi, bu esa chirmashish tarmog‘ini shakllantirish uchun yetarli bo‘lmadi: oqim kapillyar beqarorlik natijasida tomchilarga ajraldi – ya'ni elektroqoliplash o‘rniga elektropurkash (electrospraying) rejimi yuzaga keldi.

Polivinil spirtining kiritilishi umumiy polimer konsentratsiyasini 4,63–8,51 mas. % gacha, yakuniy tarkibda esa 11,0 mas. % gacha oshiradi va molekulalararo vodorod bog‘lanishlari hisobiga chirmashish zichligini ta'minlaydi. Shu bilan birga PVS ulushini oshirish tayyor materialda fibroin ulushining kamayishiga olib keladi: yakuniy tarkibda PVS/fibroin nisbati 6,8 ni tashkil etadi, ya'ni fibroin kompozitning atigi 12,7% ini tashkil qiladi. Bu biologik faollik nuqtai nazaridan cheklov hisoblanadi va murosali yechim talab etadi.

Tadqiqotning cheklovlari quyidagilardan iborat. Birinchidan, fibroinning o‘rtacha molekulyar og‘irligi o‘lchanmagan, holbuki chirmashish konsentratsiyasi aynan shu ko‘rsatkichga teskari proporsional bog‘liq; molekulyar og‘irlikni aniqlash toza fibroindan tola olish uchun zarur bo‘lgan minimal konsentratsiyani nazariy baholash imkonini bergan bo‘lar edi. Ikkinchidan, tayyor materialdagi qoldiq kaltsiy xlorid miqdori aniqlanmagan; tibbiy maqsadda qo‘llashda bu ko‘rsatkich normalanishi lozim. Uchinchidan, erituvchi tarkibining o‘zgarishi (masalan, etanol ulushini oshirish) o‘rganilmagan, bu esa keyingi optimallashtirish zaxirasi hisoblanadi.

Xulosa. 1. Ipak fibroinini eritish tizimlari qiyosiy tahlil qilinib, toksik emasligi, arzonligi hamda tibbiyot va kosmetologiyada qo‘llanilishi sababli kaltsiy xlorid asosidagi uch komponentli erituvchi tizimi tanlandi.

2. Erituvchining tarkibi miqdoriy jihatdan tavsiflandi: molyar nisbat CaCl2 : H2O : C2H5OH = 1 : 4,52 : 1,51, massaviy tarkib 42,4 : 31,1 : 26,5%, suvli fazada CaCl2 molyalligi 12,3

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.103

mol/kg. Tizim klassik Ajisava reagentining (1 : 8 : 2) suvga kambag‘alroq va ion kuchi yuqoriroq varianti ekanligi ko‘rsatildi.

3. Yigirish eritmalarining tarkibi massa ulushlarida ifodalandi: fibroin konsentratsiyasi 1,79–3,51%, kompozit eritmalarda umumiy polimer miqdori 4,63–8,51%, yakuniy tarkibda 11,0%.

4. Toza fibroin eritmasidan barqaror tola hosil bo‘lmasligi polimer konsentratsiyasining chirmashish konsentratsiyasidan past bo‘lishi bilan izohlandi; polivinil spirtining kiritilishi chirmashish tarmog‘ini ta'minlab, elektroqoliplash rejimiga o‘tish imkonini beradi.

Adabiyotlar ro‘yxati

1. Doshi J., Reneker D.H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers // Journal of Electrostatics. – 1995. – Vol. 35, № 2–3. – P. 151–160.

2. Reneker D.H., Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning // Nanotechnology. – 1996. – Vol. 7, № 3. – P. 216–223.

3. Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 1. – P. 261–272.

4. Vepari C., Kaplan D.L. Silk as a biomaterial // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol. 32, № 8–9. – P. 991–1007.

5. Zhang X., Reagan M.R., Kaplan D.L. Electrospun silk biomaterial scaffolds for regenerative medicine // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2009. – Vol. 61, № 12. – P. 988–1006.

6. Rockwood D.N., Preda R.C., Yücel T., Wang X., Lovett M.L., Kaplan D.L. Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin // Nature Protocols. – 2011. – Vol. 6, № 10. – P. 1612–1631.

7. Kemp R., Keegan S.E. Calcium Chloride // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

8. Ajisawa A. Dissolution of silk fibroin with calcium chloride/ethanol aqueous solution // Journal of Sericultural Science of Japan. – 1998. – Vol. 67, № 2. – P. 91–94.

9. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – С. 31–41.

10. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. – М.–Л., 1960. – 553 с.

11. Sukigara S., Gandhi M., Ayutsede J., Micklus M., Ko F. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 1: processing parameters and geometric properties // Polymer. – 2003. – Vol. 44, № 19. – P. 5721–5727.

12. Gupta P., Elkins C., Long T.E., Wilkes G.L. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent // Polymer. – 2005. – Vol. 46, № 13. – P. 4799–4810.

13. Fong H., Chun I., Reneker D.H. Beaded nanofibers formed during electrospinning // Polymer. – 1999. – Vol. 40, № 16. – P. 4585–4592.

14. Петров А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Филатов Ю.Н. Критериальные параметры оценки растворов полимеров для электроформования волокон // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 5. – С. 103–107.

15. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

16. ГОСТ 18300-87. Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.