

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 547.995.1, 677.469

ПРИЩЕПЕНКО
Дмитрий Викторович

**НАНОВОЛОКОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА,
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности
05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Минск 2022

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный руководитель	Прокопчук Николай Романович , член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»
Официальные оппоненты:	Струк Василий Александрович , доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий учреждения образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»; Плиско Татьяна Викторовна , кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией мембранных процессов Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси».
Оппонирующая организация	Учреждение образования «Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий»

Защита состоится «29 апреля» 2022 г. в 12:00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4.
Тел.: 8-(017)-374-80-46, факс 8-(017)-327-62-17, e-mail: spak_s@belstu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «28» марта 2022 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

С.И. Шпак

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в области нанотехнологий является электроформование, которое позволяет получать материалы, отличающиеся сверхразвитой структурой и пористостью. Благодаря этим свойствам они показывают высокую эффективность в фильтрационных и сорбционных процессах; используются для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств; их применяют для создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей, незаживающих ран и трофических язв различного происхождения.

Актуальной проблемой современной медицины является лечение пациентов с травмами, ожогами, кожными дефектами различного генеза, что обуславливает необходимость создания высокоэффективных ранозаживляющих препаратов, обладающих антимикробной активностью.

В настоящее время большое внимание уделяется развитию нанобиотехнологий в медицине. Перспективно в качестве антимикробного и ранозаживляющего вещества использование нановолокон природного полимера хитозана, обладающего антимикробными и ранозаживляющими свойствами.

Хитозан – природный полисахарид, представляющий собой деацетилированное производное хитина. Лекарственные препараты на его основе находят все более широкое применение для лечения ожогов, трофических язв и ран различной этиологии. Хитозан имеет гемостатические, бактериостатические, фунгистатические свойства, полностью выводится из организма через разложение до производных гиалуроновой кислоты. Он устойчив к воздействию радиационного излучения, совместим с различными веществами – антисептиками, антибиотиками, сульфаниламидами, местными анестетиками. Нановолокна хитозана образуют внеклеточный матрикс, способствуя пролиферации клеток.

Учитывая высокую резистентность микроорганизмов к применяемым в настоящее время антибактериальным и антисептическим средствам, имеется высокая потребность в эффективных перевязочных средствах, не содержащих антибактериальных средств, но обладающих антимикробными и регенеративными свойствами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Работа выполнялась на кафедре полимерных композиционных материалов в рамках государственной комплексной программы научных исследований «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал 2013–2015», подпрограмма «Полимеры и композиты» задание 2.64 «Разработать технологию и организовать опытное производство нановолокон из хитозана методом электроформования»

(ГР № 20141356, 2014–2015 гг.); ИФЗ 14-469, ИФЗ 15-402 «Разработка и выполнение производства ранозаживляющих, антибактериальных и кровоостанавливающих раневых покрытий на основе нановолокон природного биополимера хитозана» совместно с Гродненским государственным медицинским университетом (2014-2015 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель – получить методом электроформования эффективные ранозаживляющие, антибактериальные покрытия на основе хитозана. Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- разработать составы формовочных растворов грибного и животного хитозанов, позволяющие получать из них нановолоконные покрытия методом электроформования с необходимыми свойствами;
- исследовать изменение динамической вязкости формовочных растворов из хитозанов во времени и сопоставить свойства нановолоконных покрытий, полученных из растворов, хранившихся в течение различного периода времени;
- исследовать влияние технологических параметров процесса электроформования на свойства получаемых нановолоконных покрытий;
- изучить влияние подкладочных материалов Спанлейс и СпанБел на морфологию и плотность нановолоконных покрытий;
- выпустить опытно-промышленную партию нановолоконных покрытий для последующих доклинических и клинических испытаний;
- изучить возможность усиления антибактериальных свойств введением в формовочный раствор нитрата церия (III).

Объект исследования – формовочные растворы на основе животного и грибного хитозанов и нановолоконные покрытия из них, полученные электроформованием. Выбор объекта исследования обусловлен целью и задачами исследования.

Предмет исследования – свойства формовочных растворов и нановолоконных покрытий на основе хитозанов, параметры электроформования нановолоконных покрытий и их морфология.

Научная новизна. Впервые разработаны составы формовочных растворов грибного и животного хитозанов для получения нановолокон методом электроформования. Установлены зависимости между релогическими, физико-химическими свойствами растворов, параметрами электроформования и качеством получаемых нановолоконных покрытий, позволившие оптимизировать технологический процесс получения раневых покрытий. Обоснован выбор нетканых материалов СпанБел и Спанлейс в качестве подкладочных материалов для изделий медицинского назначения «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» стерильные». Изделие «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» стерильные» допущено к медицинскому применению. Впервые получено раневое покрытие из нановолокон хитозана, модифицированное нитратом церия (III), с улучшенными антибактериальными свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

– составы формовочных растворов, содержащие 2,5 % мас. животного хитозана с молекулярной массой 200000 или 7 % мас. грибного хитозана с молекулярной массой 50000, 0,3 % мас. полиэтиленоксида с молекулярной массой 400000, 97,2 % мас. или 92,7 % мас. 70 %-ного раствора уксусной кислоты, обеспечивающие динамическую вязкость растворов 190–250 мПа·с, электропроводность 100–200 мкСм/см и коэффициент поверхностного натяжения 2,98–3,10 сН/м для получения однородных нановолоконных покрытий на их основе;

– технологические параметры процесса электроформования растворов, хранившихся не более суток, на основе животного и грибного хитозанов (напряжение 70 кВ, межэлектродное расстояние 125 мм; скорость вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин для грибного и 7 об/мин для животного хитозанов), позволяющие получать нановолоконные покрытия из хитозана со средним диаметром нановолокон 200–250 нм и плотностью нанесения покрытия 0,2–0,4 г/м²;

– покрытия из нановолокон грибного или животного хитозанов, полученное электроформованием растворов хитозанов на подложки из Спанлейса или СпанБела для применения в качестве раневых покрытий

– покрытие из нановолокон грибного хитозана, модифицированное нитратом церия (Ш), с усиленной антибактериальной активностью по отношению к золотистому стафилококку (*S. Aureus*).

Личный вклад соискателя ученой степени заключается в поиске, систематизации и анализе научной литературы по теме диссертации; участии в постановке цели и задач исследования; в планировании и проведении экспериментов; обработке основных результатов исследования, проведении необходимых расчетов; формулировке теоретических выводов, подготовке публикаций.

Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты исследований представлены и обсуждены на: Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2014); 66-й научно-технической конференции учащихся, студентов и магистрантов, (Минск, 2015); научно-практическом семинаре «Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки» (Минск, 2015); XI Международной научной конференции «Ионная имплантация и другие применения ионов и электронов» (Казимеж Дольны, 2015); 9-ой Международной конференции «Новые электрические и электронные технологии и их промышленное применение» (Закопане, 2015); Международной конференции «Наноматериалы: применение и свойства (Одесса, 2015, 2016); Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2016); 12 Международной конференции «Механотронные системы и материалы (Белосток, 2016); Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты

и трибология» (Гомель, 2017); 84-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава (Минск, 2020).

Опубликование результатов диссертации. По результатам выполненных исследований опубликовано 22 печатные работы, в том числе 6 статей, 5 из которых в научных журналах, включенных в перечень научных изданий ВАК (4,5 авторских листа), 8 материалов конференций, 6 тезисов докладов, патент на полезную модель Республики Беларусь, патент на изобретение Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Полный объем диссертации 140 с., из них 18 с. занимают 38 иллюстрации и 21 таблица; 16 с. – список использованных источников, включающий 150 наименований и 22 публикации соискателя, и приложения на 26 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области нановолоконных раневых покрытий. Изложены требования к раневым покрытиям в медицине. Обоснован хитозан в качестве основы раневого покрытия. Описаны перспективные направления применения нановолоконных покрытий из хитозана. В качестве способа получения нановолоконных покрытий предложено безфильерное электроформование. Проанализированы современные направления исследований в этих областях. Рассмотрены аппараты и технологические особенности процесса электроформования, основы рецептуростроения формовочных растворов хитозана. Обоснована структура раневого покрытия – подкладочный материал, основа из нановолокон, защитный материал.

Нановолокна хитозана получают формованием из кислых растворов. В большинстве случаев используют раствор уксусной кислоты. Однако, из-за большого влияния молекулярной массы полимера и степени его деацетилирования на вязкость и другие параметры формовочного раствора, однозначно подобрать состав формовочного раствора по литературным данным невозможно. По имеющимся данным, электроформование растворов хитозана без специальных добавок, улучшающих волокнообразование, затруднено. Одной из таких добавок является полиэтиленоксид.

Хитозан обладает некоторой антибактериальной активностью, однако, применение раневых покрытий на основе хитозана без нанесения дополнительных антибактериальных средств представляется малоэффективным. Антибактериальные свойства нановолокон обычно усиливают путем включения антибактериальных агентов в полимер. На сегодняшний день известно три способа включения веществ в нановолокна: смешиванием с формовочным раствором полимера перед электроформованием; изготовлением структуры сердцевина-оболочка посредством коаксиального электроформования и прикрепления к поверхности нановолокна.

Коаксиальное формование и прикрепление модификатора к поверхности требуют или изменения аппаратного оформления процесса или введения дополнительной стадии модификации, что увеличивает себестоимость процесса получения нановолоконных покрытий. Введение модификатора в формовочный раствор на стадии его приготовления лишено подобных недостатков. Однако, в данном случае существуют требования к самому модифицирующему агенту: он должен быть химически стоек в среде формовочного раствора и в процессе электроформования. В качестве антибактериального агента предложено использовать нитрат церия (III). Он используется при лечении ожогов и совместим с формовочным раствором.

Несмотря на то, что процесс электроформования достаточно изучен, подбор состава формовочного раствора, параметров процесса электроформования остается эмпирической задачей для каждой конкретной марки полимера. Это обусловлено сложностью моделирования процесса электроформования и большим количеством факторов, влияющим на его протекание.

На основании анализа литературных данных сформулированы цель, задачи и основные направления исследований по теме диссертационной работы.

Во второй главе приведено обоснование выбора и описание объектов и методов исследований. В качестве объектов исследований использовались формовочные растворы хитозана, нановолоконные покрытия из хитозана полученные методом электроформования, нановолоконные покрытия из хитозана полученные методом электроформования модифицированные нитратом церия (III).

Для приготовления формовочных растворов использовали животный хитозан производства ЗАО «Биопрогресс» с молекулярной массой 200000 (Россия), грибной хитозан марки «Kionutrime-Cs» производства KitoZyme (Бельгия) молекулярной массой 50000. Выбор данных марок хитозана обусловлен возможностью их медицинского применения, а также различной природой. Из грибного хитозана можно будет получить более концентрированные формовочные растворы, что приведет к формированию более плотного нановолоконного покрытия. Животный хитозан с большей молекулярной массой позволит сформировать более устойчивый внеклеточный матрикс, который будет способствовать пролиферации клеток. В качестве растворителя был выбран 70 %-ный раствор уксусной кислоты, который позволяет готовить высококонцентрированные растворы хитозана и обеспечивает стабильность процесса электроформования. Для улучшения формуемости раствора в качестве технологической добавки использовали полиэтиленоксид производства Sigma Aldrich (США) молекулярной массой 400000. Без его использования вместо процесса электроформования протекает процесс электрогидродинамического распыления раствора.

Динамическую вязкость растворов измеряли с помощью ротационного вискозиметра по методу Брукфильда на приборе Brookfield DV-II+ PRO с измерительной ячейкой типа цилиндр/цилиндр для образцов малых объемов. Перед измерением проводилось термостатирование образца при помощи термостата TC-102.

Измерение удельной объемной электропроводности (УЭП) растворов проводилось на приборе АНИОН-4120. Электроформование проводилось на установке NS LAB 500S. Плотность нанесения нановолоконного покрытия измерялась гравиметрически. Средний диаметр нановолокон покрытия определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Поверхностное натяжение определяли сталагмометрически. Снимки поверхности нановолоконного покрытия, полученные на электронном микроскопе, обрабатывались с помощью программы ImageJ.

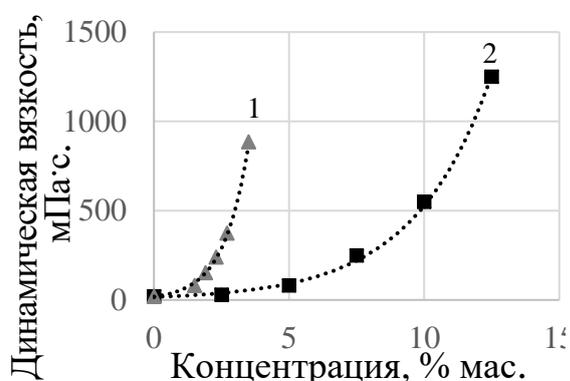
Экспериментально полученные результаты статистически обрабатывались с привлечением программного обеспечения Statistica.

В третьей главе приведены результаты исследований свойств разработанных составов формовочных растворов на основе животного и грибного хитозанов и их влияния на характеристики получаемых нановолоконных покрытий.

Одним из важнейших требований к свойствам формовочного раствора является ограничения по его динамической вязкости. Из литературных данных известно, что при процессе электроформования обычно используют растворы полимеров с молекулярной массой порядка нескольких десятков или сотен тысяч, весовой концентрацией до 20% и соответствующей динамической вязкостью от 50 до 1000 мПа·с.

В качестве объектов исследования выступали свежеприготовленные растворы грибного и животного хитозанов в 70 %-ной уксусной кислоте. В растворе присутствовала технологическая добавка – полиэтиленоксид в количестве 0,3 % мас. На рисунке 1 приведены результаты исследований вязкости формовочных растворов в зависимости от содержания животного и грибного хитозана при 20° С.

Вязкость формовочного раствора грибного хитозана при концентрации хитозана 4,0 % мас. составляет – 60 мПа·с, а при концентрации 12 % мас. – 1020 мПа·с, а требуемая вязкость формовочного раствора должна составлять 50–1000 мПа·с, т.е. вязкость формовочного раствора при концентрациях 4,0–12,0 % мас. находится в рекомендованном диапазоне для осуществления процесса электроформования. Разли-



1 – грибной хитозан; 2 – животный хитозан

Рисунок 1. – Зависимость динамической вязкости от концентрации грибного и животного хитозана

чие в вязкости растворов объясняется различной молекулярной массой хитозанов: 50 000 у грибного и 200 000 у животного.

На основании полученных данных была выбрана концентрация 7 %, являющееся промежуточным значением по вязкости.

Вязкость формовочного раствора при концентрации хитозана 1,5 %–3,5 % мас. составляет 0,065–0,885 Па·с, т.е. раствор находится в рекомендованном диапазоне для осуществления процесса электроформования.

Свойства растворов хитозана не стабильны во времени. Вязкость растворов хитозана в уксусной кислоте падает с течением времени вследствие кислотного гидролиза и изменения конформации макромолекул. Необходимо было исследовать поведение формовочных растворов при хранении для того, чтобы не допустить в дальнейшем получения некачественного продукта.

Для определения изменения вязкости растворов животного хитозана в 70 %-ной уксусной кислоте были приготовлены три раствора с концентрацией 1,5 % мас., 2,5 % мас., 3,5 % мас. Далее их выдерживали в течение суток при перемешивании на магнитной мешалке в закрытой крышечкой конической колбе. Динамическую вязкость измеряли ежедневно в течении 14 дней хранения.

На рисунке 2 и 3 представлены зависимости динамической вязкости формовочного раствора животного хитозана при концентрациях 1,5 % мас., 2,5 % мас., 3,5 % мас. от времени хранения.

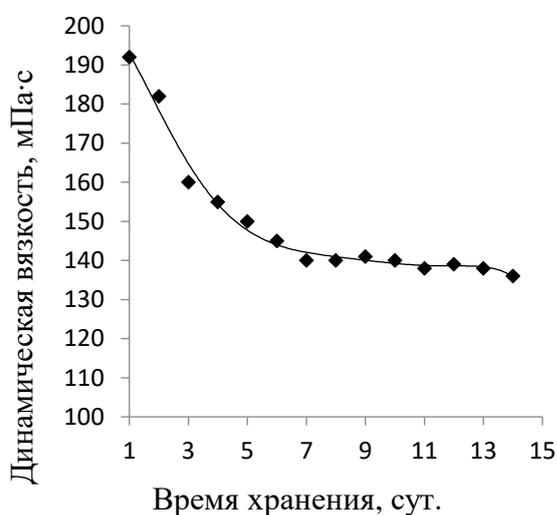
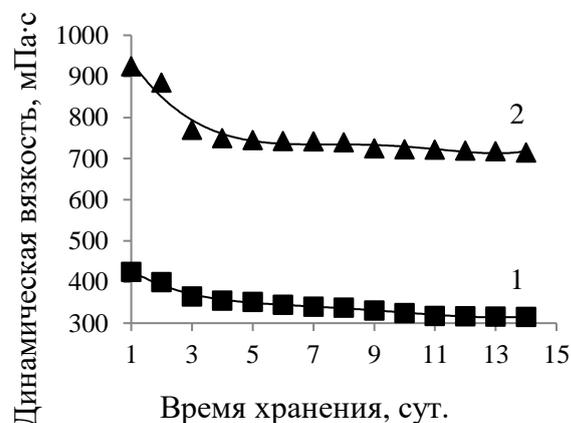


Рисунок 2. – Зависимость динамической вязкости формовочного раствора животного хитозана при концентрации хитозана 1,5 % мас. от времени хранения раствора



1 – животный хитозан 2,5 %;
2 – животный хитозан 3,5 %

Рисунок 3. – Зависимость динамической вязкости формовочного раствора животного хитозана при концентрации хитозана 2,5 % мас., 3,5 % мас. от времени хранения раствора

Определено, что вязкость формовочных растворов животного хитозана значительно падает в первые 3-е суток хранения раствора: для раствора 1,5 % – с 0,192 до 0,170 Па·с, 2,5 % – с 0,922 до 770 Па·с, 3,5 % – с 425 до 365 Па·с. В последующие 11 суток хранения раствора вязкость незначительно снижается.

Для определения влияния времени хранения раствора на основные параметры нановолоконного покрытия – плотность нанесения покрытия и средний диаметр волокон использовался формовочный раствор на основе 70 %-го водного раствора уксусной кислоты, содержащей животный хитозан – 2,5 % мас. и полиэтиленоксид – 0,3 % мас. Подложкой служил нетканый материал Спанлейс. Формование нановолокон проводили при межэлектродном расстоянии 125 мм, напряжении 70 кВ, скорости вращения волоконобразующего электрода 7 об/мин. Формование проводили в день приготовления и по

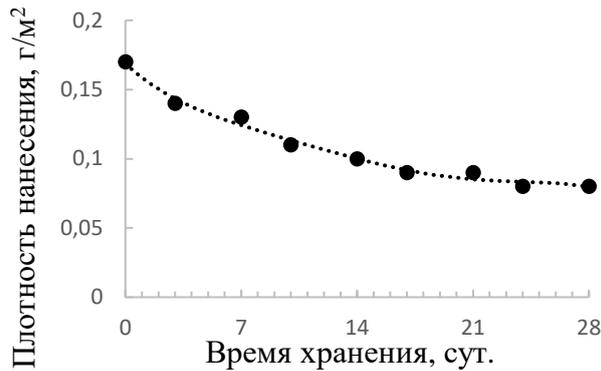


Рисунок 4. – Зависимость плотности нанесения нановолоконного покрытия из хитозана от времени хранения формовочного раствора

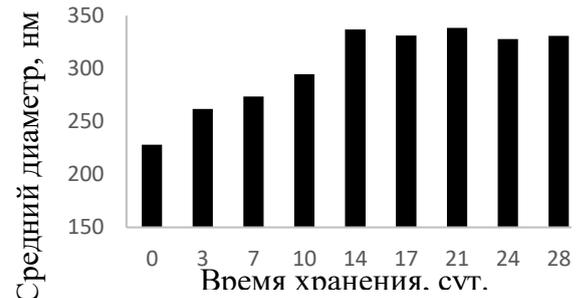


Рисунок 5. – Зависимость среднего диаметра нановолоконного покрытия из хитозана от времени хранения формовочного раствора

истечении 3, 7, 10, 14, 17, 21, 24, 28 суток после приготовления раствора.

Из анализа полученных данных следует, что плотность нанесения нановолоконного покрытия из хитозана значительно снижается в первые трое суток после приготовления раствора с $0,17 \text{ г/м}^2$ до $0,14 \text{ г/м}^2$ (рисунок 4). В дальнейшем также наблюдается падение плотности нанесения, но с меньшей интенсивностью: плотность нанесения нановолоконного покрытия, полученного из раствора после семи суток хранения формовочного раствора, составляет $0,13 \text{ г/м}^2$, а покрытия, полученного через 28 суток – $0,08 \text{ г/м}^2$.

Средний диаметр нановолоконного покрытия из хитозана увеличивается с увеличением времени хранения формовочного раствора. Так, средний диаметр нановолокон, полученных в день приготовления формовочного раствора, составляет 230 нм, а по истечении 14-ти суток хранения величина среднего диаметра составила 340 нм (рисунок 5). Дальнейшее хранение формовочного раствора (до 28 суток) не приводит к существенным изменениям среднего диаметра нановолокон.

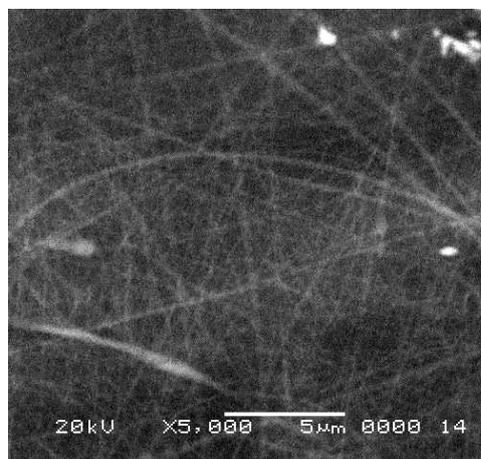
Таким образом, установлены концентрации хитозанов в формовочном растворе: 2,5 % для животного и 7 % для грибного. Показано, что хранение формовочного раствора животного хитозана более трех суток приводит к значительному снижению плотности получаемого нановолоконного покрытия, а также к увеличению среднего диаметра. Поэтому для получения сплошного и плотного нановолоконного покрытия не рекомендуется хранить формовочный раствор из хитозана животного и грибного происхождения.

Четвертая глава посвящена выбору подкладочных материалов и подбору основных технологических параметров процесса электроформования для получения раневых покрытий. Подкладочный материал должен обладать газо- и паропроницаемостью, сорбционными свойствами. При этом различные материалы по-разному ведут себя по отношению к процессу электроформования и нановолоконному покрытию. Необходимо, чтобы на подложке формировалось сплошное покрытие с высокой плотностью нанесения.

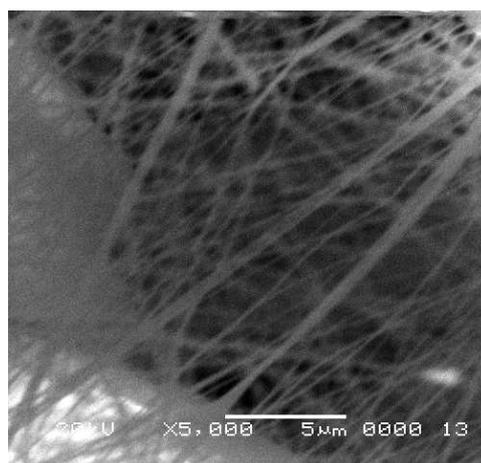
Таблица 1. – Плотность нанесения нановолоконного покрытия из грибного хитозана при использовании различного подкладочного материала

Материал	Плотность нанесения, г/м ²	Материал	Плотность нанесения, г/м ²
Спанлейс	0,475	АкваСпан 30 Т	0,290
Спанлейс SJ	0,190	СпанБел 10	0,260
Спанлейс Кросс	0,190	СпанБел 10 IV	0,480
АкваСпан Т	0,185	СпанБел 15 IV	0,290
АкваСпан Т-4 (30 г/м ²)	0,265	Спанбонд MS	0,165
АкваСпан 30	0,300		

Из представленных данных видно, что максимальная плотность нанесения нановолоконного покрытия выявлена для материалов Спанлейс – 0,475 г/м² и СпанБел 10 IV – 0,480 г/м² (таблица 1). Количество дефектов нановолоконного покрытия у данных образцов минимально (рисунок 5). Минимальные значения показателей плотности нановолоконного покрытия наблюдаются у материалов типа Спанбонд MS (0,165 г/м²) и Акваспан (0,185 г/м²).



а)



б)

а) СпанБел 10 IV; б) Спанлейс

Рисунок 5. – Снимки поверхности нановолоконного покрытия из грибного хитозана полученных на разных подкладочных материалах.

Таким образом для получения покрытия с минимальным количеством дефектов и максимальной плотностью нанесения нановолоконного покрытия необходимо использовать подкладочные материалы Спанлейс и СпанБел IV 10.

На свойства получаемого нановолоконного покрытия непосредственно влияют технологические параметры электроформования такие как напряжение, межэлектродное расстояние, скорость вращения волоконообразующего электрода. Было проведено исследование влияния данных параметров на средний диаметр нановолокон и плотность нанесения нановолоконного покрытия. Концентрация хитозана в формовочном растворе составляла 7 % мас., в качестве растворителя использовали 70 %-ную уксусную кислоту. В качестве технологической добавки использовали полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 000 в количестве 0,3 % мас. Формование проводили в день приготовления раствора. В качестве подкладочного материала использовали нетканые материалы Спанлейс и СпанБел.

Таблица 2. – Зависимость среднего диаметра, плотности нанесения нановолоконного покрытия из грибного хитозана от напряжения, межэлектродного расстояния и скорости вращения волокнообразующего электрода для нетканых материалов СпанБел и Спанлейс

	СпанБел					Спанлейс				
	Напряжение, кВ									
	60	65	70	75	80	60	65	70	75	80
Средний диаметр, нм	280	280	240	240	200	310	320	280	250	220
Плотность нанесения, г/м ²	0,15	0,23	0,31	0,34	0,38	0,18	0,27	0,37	0,41	0,45
	Межэлектродное расстояние, мм									
	100	125	150	175	200	100	125	150	175	200
Средний диаметр, нм	390	260	240	230	200	410	279	249	186	280
Плотность нанесения, г/м ²	1,16	0,31	0,20	0,15	0,10	1,31	0,37	0,30	0,15	0,10
	Скорость вращения волокнообразующего электрода, об/мин									
	4	7	10	13	16	4	7	10	13	16
Средний диаметр, нм	270	250	240	260	290	260	250	280	250	280
Плотность нанесения, г/м ²	0,2	0,26	0,31	0,23	0,24	0,27	0,32	0,37	0,31	0,34

Анализ полученных данных показал (таблица 2), что не наблюдается значительного отличия величины среднего диаметра нановолокон от напряжения. Максимальное значение среднего диаметра нановолокон составляет 280 нм (при межэлектродном напряжении 65 кВ), а при увеличении напряжения до 70 кВ средний диаметр нановолокна изменяется незначительно – 270 нм. В тоже время дальнейшее увеличение напряжения (75, 80 кВ) приводит к уменьшению значения среднего диаметра нановолокон до 220 нм, что, вероятно, может быть обусловлено большей вытяжкой струи формовочного раствора из-за увеличения напряженности электрического поля и следственно увеличения кулоновских сил.

Экспериментальные данные свидетельствуют о росте плотности нанесения нановолоконного покрытия с увеличением напряжения при использовании в качестве подкладочных материалов Спанлейса и СпанБела. При напряжении 60 кВ плотность нанесения составила для СпанБела и спанейса соответственно 0,15 и 0,18 г/м², а при 80 кВ 0,38 и 0,45 г/м². Для получения наибольшей плотности нановолоконного покрытия из хитозана необходимо использовать максимальное напряжение.

Исходя из представленных данных наиболее приемлемым значением напряжения для получения нановолоконного покрытия является 70 кВ, поскольку при данных условиях наблюдается относительно высокая производительность работы оборудования и получение нановолоконного покрытия с высокой плотностью и достаточно низким средним диаметром.

Выявлено, что при электроформовании при межэлектродном расстоянии 100 мм значение среднего диаметра нановолокон составляет 390–410 нм, а при

расстоянии 200 мм – 201 и 280 нм для подкладочных материалов Спанлейс и СпанБел соответственно. Самое значительное уменьшение диаметра волокон наблюдается при увеличении межэлектродного расстояния со 100 до 125 мм: с 390 до 260 нм для подкладочного материала СпанБел и с 410 до 280 для Спанлейс. Установлено, что плотность нановолоконного покрытия с увеличением межэлектродного расстояния уменьшается, что не позволяет получать изделия с удовлетворительным комплексом свойств. Увеличение межэлектродного расстояния может приводить к уменьшению среднего диаметра получаемых волокон, т.к. у струи есть больше времени на вытяжку. Однако возможно и увеличение среднего диаметра волокон при увеличении межэлектродного расстояния из-за снижения напряженности электрического поля. Полученные данные согласуются с литературными.

Изменения плотности нанесения нановолоконного покрытия от скорости вращения волокнообразующего электрода свидетельствуют о росте плотности с увеличением числа оборотов волокнообразующего электрода до определенного значения, затем наблюдается ее снижение. Максимальная плотность наблюдается при скоростях вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин, что, вероятно, обусловлено созданием наиболее приемлемых условий для формирования нановолоконного покрытия. При низких значениях скорости вращения волокнообразующего электрода наблюдается нехватка формирующего раствора на его поверхности, что снижает производительность процесса, а при высоких значениях скорости его вращения волокнообразующего электрода формовочный раствор не успевает полностью сформоваться в нановолокна, т.к. происходит избыточное инициирование новых конусов Тейлора хотя формование еще было возможно из имевшихся конусов. Средний диаметр меняется при этом незначительно и остается в пределах 240–280 нм для подкладочных материалов Спанлейс и СпанБел.

Таким образом, наилучшим режимом для получения нановолоконного покрытия из грибного хитозана является: напряжение 70 кВ, межэлектродное расстояние 125 мм, скорость вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин.

Плотность нанесения нановолокон наряду с морфологией является одной из характеристик нановолоконного покрытия, прямо влияющей на свойства, проявляемые им при использовании в медицине: воздухопроницаемость, абсорбционные свойства и ранозаживляющую способность покрытия. Исходя из этого были получены образцы нановолоконного покрытия с различной слоистостью и плотностью нанесения для проведения медицинских исследований. Получение образцов осуществлялось на нетканых материалах Спанлейс и СпанБел путем нанесения электроформованием одного, двух, четырех, шести и десяти слоев.

Таблица 3. – Плотность нановолоконного покрытия из животного и грибного хитозанов в зависимости от количества слоёв на нетканых материалах Спанлейс и СпанБел

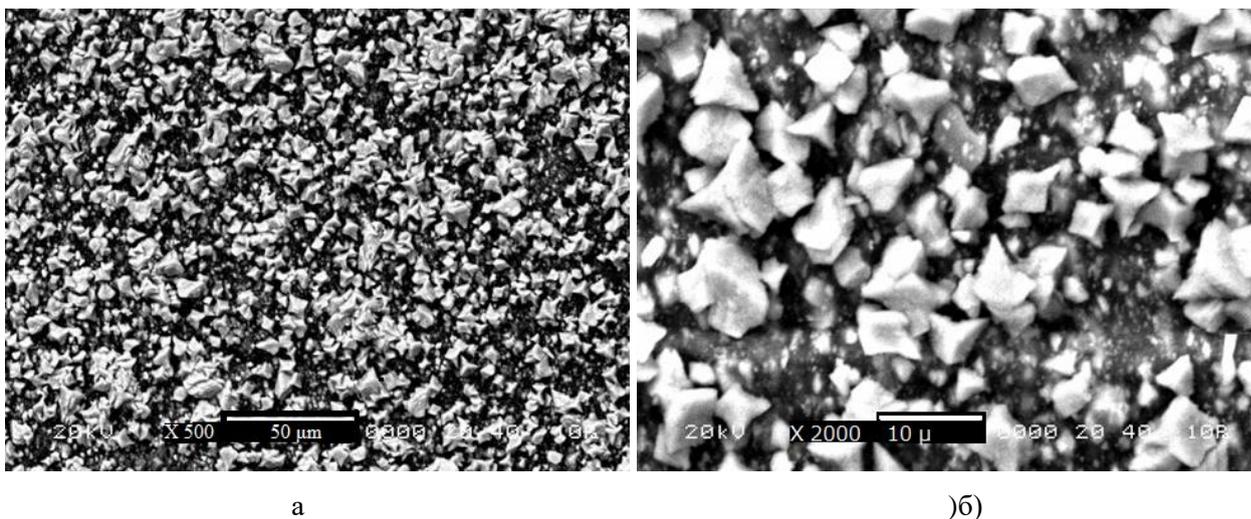
Подкладочный материал	Количество слоёв нановолоконного покрытия				
	1	2	4	6	10
	Плотность нановолоконного покрытия, г/м ²				
	Животный хитозан				
Спанлейс	0,19	0,35	0,63	0,89	1,32
СпанБел IV 10	0,15	0,28	0,51	0,74	1,03
	Грибной хитозан				
Спанлейс	0,37	0,71	1,35	2,01	3,23
СпанБел IV 10	0,31	0,65	1,24	1,81	2,91

Формование проводили при установленных наиболее приемлемых параметрах: напряжение – 70 кВ, межэлектродное расстояние – 125 мм, скорость вращения волоконнообразующего электрода – 7 об/мин, скорость

передвижения подкладочного материала – 0,1 м/мин.

Анализ полученных данных показывает, что плотность покрытия повышается практически линейно при увеличении количества слоев с одного до четырех (таблица 3). При дальнейшем увеличении количества слоев наблюдается снижение прироста плотности. Возможно, это связано с изменением электрического сопротивления подкладочного материала при многократном нанесении на него нановолоконного покрытия.

Сравнительный анализ показателей плотности нановолоконного покрытия при использовании в качестве подложки материалов СпанБел и Спанлейс показал, что несколько большее значение плотности покрытия наблюдается при электроформовании нановолоконного покрытия на материал Спанлейс. Данные отличия, возможно, обусловлены особенностями поверхностей материалов на которое наносится покрытия, так как полученное нановолоконное покрытие состоит из сухих волокон, связанных в местах соприкосновения только адгезионными силами и прижатых друг к другу электрическими, если сохранился заряд. Они практически не способны к обратимым упругим деформациям, не сопротивляются свободному изгибу, кручению. В связи с этим плотность нановолоконного покрытия, вероятно, может быть обусловлена адгезионным взаимодействием нановолокон с поверхностью подложки. Более плотный нетканый материал Спанлейс обладает большим электрическим сопротивлением, что позволяет ему лучше накапливать электрический заряд, а его большая плотность предоставляет больше точек прямого контакта поверхностей подкладочного материала и нановолоконного покрытия из животного хитозана.



а) увеличение 500; б) увеличение 2000

Рисунок 6. – Снимки поверхности нановолоконного покрытия из хитозана, модифицированного нитратом церия (Ш)

Таким образом, значительное увеличение плотности покрытия наблюдается при нанесении до четырех слоев нановолокон. Нанесение большего количества слоев приводит к снижению прироста плотности за каждый последующий слой, что, вероятно, обусловлено адгезионными взаимодействиями нановолокон друг с другом и поверхностью подложки.

С целью усиления антибактериальных свойств был получено модифицированное нитратом церия (Ш) раневое покрытие на основе нановолокон хитозана. Модификацию проводили на стадии приготовления раствора путем ввода нитрата церия (Ш) вместе с остальными компонентами. Формовочный раствор готовили на основе грибного хитозана. Состав формовочного раствора: хитозан 7% масс, церия нитрат (Ш) 2% мас., полиэтиленоксид 0,3% мас. На рисунке 6 представлены снимки поверхности раневого покрытия с увеличением 500 и 2000.

На снимке видны многочисленные включения размером до 10 мкм, которые по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии имеют высокое содержание церия. Данные частицы скорее всего образовались на стадии высыхания нановолокна вследствие роста кристаллов солей церия. Образование столь больших частиц возможно произошло из-за высокой скорости формования и высокого массового содержания соли по отношению к хитозану. Предположительно, что из данных частиц возможно высвобождение ионов металла, которые обладают антибактериальными свойствами. Белорусским государственным медицинским университетом установлено, что данное покрытие эффективно против золотистого стафилококка (*S.aureus*). Важно отметить, что введение нитрата церия не приводит к изменения технологических параметров процесса электроформования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработаны составы формовочных растворов из животного и грибного хитозанов содержащие 2,5 % мас. животного хитозана с молекулярной массой 200000 или 7 % мас. грибного хитозана, 0,3 % мас. полиэтиленоксида с молекулярной массой 500000, 97,2 % мас. или 92,7 % мас. 70 %-ного раствора уксусной кислоты, динамической вязкостью 190–250 мПа·с, электропроводностью 100–200 мкСм/см [1, 4, 6, 9, 11, 14].

2. Установлены зависимости среднего диаметра и плотности нановолоконного покрытия от технологических параметров процесса электроформования. Показано, что наибольшая плотность покрытия нановолокнам хитозана – до 1 г/м² достигается при минимальном значении межэлектродного расстояния 100 мм, при этом наблюдается резкое увеличение среднего диаметра волокон до 400 нм. Выявлено, что наилучшим межэлектродным расстоянием является 125 мм, при котором средний диаметр волокон варьируется в пределах 240–280 нм, а плотность нановолоконного покрытия в пределах 0,3–0,4 г/м². Установлено, что с ростом напряжения наблюдается увеличение плотности нановолоконного покрытия и снижение диаметра волокон. Выявлено, что напряжение 70 кВ, при котором наблюдается диаметр волокон 240–280 нм и плотность покрытия 0,3–0,4 г/м² является оптимальным. Определено, что скорость вращения волокнообразующего электрода не оказывает существенного влияния на диаметр получаемого нановолоконного покрытия. Максимальная плотность покрытия наблюдается при скорости 7–10 об/мин [2, 3, 4, 12, 18].

3. Впервые в Республике Беларусь получены раневые покрытия из хитозана, состоящие из подложки – Спанлейса, нановолоконного покрытия из хитозана, полученного методом электроформования и защитного материала – силиконизированной бумаги [4, 21].

4. Впервые получены нановолоконные покрытия из хитозана модифицированные нитратом церия (III). Доказана эффективность данных покрытий по отношению к золотистому стафилококку (*S.aureus*), которой не обладают покрытия, состоящие только из хитозана [5, 19, 20, 22].

Рекомендации по практическому использованию результатов

На основе полученных данных разработаны ТУ ВУ 600125053.075-2015 «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» стерильные» и выпущены опытная (100 шт.) и опытно-промышленная (600 шт.) партии данного раневого покрытия на ОАО «Завод горного воска». Разработанные изделия медицинского назначения «Покрытия раневые с

нановолокнами хитозана «Хитомед ранозаживляющие» стерильные» первоначально прошли доклинические исследования с последующей их апробацией при лечении кожных дефектов различного генеза (в т. ч. ожоги, трофические язвы, травматические раны) на базе 2-й кафедры хирургических болезней учреждения образования «Гродненский государственный медицинский университет». Раневые покрытия были предоставлены для проведения клинических испытаний в следующие медицинские учреждения Республики Беларусь: Белорусская медицинская академия последипломного образования, Белорусский государственный медицинский университет. В результате проведенной работы получено регистрационное удостоверение № ИМ 7.104278 «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» стерильные», ТУ ВУ 600125053/075-2016, регистрационный номер Мн-7.118864-1510. Покрытия разрешены к производству, реализации и медицинскому применению на территории Республики Беларусь [4, 21].

Разработанные в диссертационной работе раневые покрытия на основе нановолокон хитозана, модифицированные нитратом церия (III), могут быть получены на ОАО «Завод горного воска» методом электроформования. Новизну технического решения подтверждает патент Республики Беларусь [22].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯСтатьи в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень
ВАК НАН Беларуси

1. Особенности свойств формовочного раствора и нановолокон из биополимера хитозана / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский, Д.В. Прищепенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2015. – № 4. – С 42–48.

2. Электроформование нановолокон из раствора хитозана (обзор) / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, Д.В. Прищепенко, В.Д. Меламед // Полимерные материалы и технологии. – 2015. Т. 1, №. 2. – С. 36–56.

3. Прищепенко, Д.В. Влияние технологических параметров электроформования на морфологию и плотность нанесения нановолокон хитозана / Д.В. Прищепенко, Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4. – С 114–120.

4. Прокопчук, Н.Р. Инновационные раневые покрытия с нановолокнами хитозана / Н.Р. Прокопчук, В.Д. Меламед, Д.В. Прищепенко // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 1 (193). – С. 15–22.

5. Модификация нановолокон хитозана солями металлов и изучение их антибактериальных свойств / Н.Р. Прокопчук, Г.Г. Кондратенко, Д.В. Прищепенко, В.В. Машель // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 2 (223). – С. 90–37.

Статьи в других научных журналах

6. Получение нановолокон из биополимера хитозана / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский, Д.В. Прищепенко, В.Ф. Шкодич // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. Т. 18, № 7, – С. 115–118.

Материалы конференций

7. Прищепенко, Д.В. Получение нановолокон из растворов хитозана методом электроформования / Д.В. Прищепенко, Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы междунар. научн.-техн. конф., Минск, 26–28 ноября 2014 г. / Бел. гос. технол. ун-т. – Минск, 2014. – С. 162–165.

8. Прищепенко, Д.В. Влияние природы хитозана на свойства

нановолоконного покрытия, получаемого методом электроформования / Д.В. Прищепенко, Н.Р. Прокопчук // 66-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ в 4-х ч., ч. 2, Минск, 20-25 апреля 2015 г. / Бел. гос. технол. ун-т. – Минск, 2015. – С. 108–110.

9. Технология электроформования нановолокон из хитозана / Н.Р. Прокопчук, А.А. Рыбаков, В.Д. Меламед, Д.В. Прищепенко, Ж.С. Шашок, В.Н. Данишевский // Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки : сб. докл. научн.-практ. сем., Минск, 14 июля 2015 г. / ОАО «ГИАП» ; редкол.: В.И. Мартинович. – Гродно, 2015. – С. 4–6.

10. Раневые покрытия на основе нановолокон хитозана: доклинические исследования / В.Д. Меламед, Н.Р. Прокопчук, А.А. Рыбаков, Д.В. Прищепенко, Ж.С. Шашок, В.Н. Данишевский // Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки : сб. докл. научн.-практ. сем., Минск, 14 июля 2015 г. / ОАО «ГИАП» ; редкол.: В.И. Мартинович. – Гродно, 2015. – С. 7–9.

11. Formation of Chitosan Nanofibers by electrospinning method / N. Prokopchuk, Zh. Shashok, K. Vishnevskij, D. Prishchepenko // Nanomaterials: applications and properties (NAP-2015): proceedings of the 5th international conference, Lviv, Ukraine, September 16-23. – Sumy, 2015 – Vol. 4, No 2.2015. – P. 02NABM08-1-02NABM08-3.

12. Получение нановолокон из биополимера хитозана / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский, Д.В. Прищепенко // Материалы LIII отчетной науч. конф. преподавателей и сотр. ВГУИТ за 2014 год / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. ; редкол. С. Т. Антипов. – Ч. 1. – Воронеж, 2015. – С. 225.

13. Прищепенко, Д.В. Получение раневого покрытия с нановолокнами хитозана / Д.В. Прищепенко, Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок // Международная научно-практическая конференция «Проблемы и инновационные решения в химической технологии», 10 октября, 2016, Воронеж. / Под общ. ред. проф. И.Н. Пугачевой: Воронеж. Гос. ун-т инж. техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2016. С. 73–74.

14. Прокопчук, Н.Р. Раневое покрытие из нановолокон хитозана с улучшенными антибактериальными свойствами / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, Д.В. Прищепенко // Материалы LVII отчетной научн. конф. преподавателей и научн. сотр. ВГУИТ за 2018 год / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. ; редкол.: С. Т. Антипов. – Ч. 1. – Воронеж, 2019. – С. 147.

Тезисы докладов

15. The Nanospider Technology in Process of Chitosan Nanofibers Formation / N. Prokopchuk, V. Luhn, K. Vishnevskii, Zh. Shashok, D. Prishchepenko, P.

Zukowski //New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET 2015), abstracts of 9th international conference, Zakopane, Poland, June 23-26, 2015. – Zakopane. – P. 103.

16. Нановолокна: получение, свойства и применение / Прокопчук Н.Р., Прищепенко Д.В., Шашок Ж.С., Лугин В.Г.//Технология органических веществ : тез. 80-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2016. – С. 22

17. Influence of electric-spinning technology parameters on properties of chitosan nanofiber coating / N. Prokopchuk, V. Luhn, Zh. Shashok, K. Vishnevskii, D. Prishchepenko, T.N. Koltunowicz // Ion Implantation and Other Application of Ions And Electrones (ION 2016) : abstracts of XI-th International Conference, Kazimierz Dolny, Poland, June 13-16, 2016. – Kazimierz Dolny, 2016. – P. 58.

18. Coating based on chitosan nanofibres / N. Prokopchuk, Zh. Shashok, K. Vishnevskii, D. Prishchepenko, V. Luhn, V. Melamed // Mechatronic Systems and Materials (MSM'2016) : abstracts of 12th International Conference, Bialystok, Poland, July 3–8, 2016. – Bialystok, 2016. – P. 179.

19. Прокопчук, Н.Р. Получение основы раневого покрытия из нановолокон хитозана методом электроформования / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, Д.В. Прищепенко // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб–2017) : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2017 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2017. – С. 101.

20. Прокопчук, Н.Р. Электроформование нановолокон хитозана и модификация их солями металлов / Н.Р. Прокопчук, Д.В. Прищепенко// Технология органических веществ : тез. 84-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 3–14 февраля 2020 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 127-129

Патенты

21. Покрытие раневое антимикробное с нановолокнами хитозана: полез. модель ВУ 11064 / В.Д. Меламед, А.А. Рыбаков, Н.Р. Прокопчук, В.Н. Данишевский, Д.В. Прищепенко, Р.Р. Жмайлик, В.А. Снежицкий. – Оpubл. 30.06.2016.

22. Раневое покрытие: пат. ВУ 22827 / Д.В. Прищепенко, Н.Р. Прокопчук. – Оpubл. 30.12.2019.



РЕЗЮМЕ

Прищепенко Дмитрий Викторович

Нановолоконные покрытия на основе хитозана,
полученные методом электроформования

Ключевые слова: электроформование, нановолкна, хитозан, раневое покрытие, формовочный раствор, динамическая вязкость, плотность нанесения нановолоконного покрытия, средний диаметр волокон, нитрат церия (III)

Цель работы: получить методом электроформования эффективные ранозаживляющие, антибактериальные покрытия на основе хитозана.

Методы исследования: электронная микроскопия (микроскоп Jeol JSM5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201); вискозиметрия (динамическая вязкость) (Brookfield DV-II+ PRO); кондуктометрия (АНИОН-4120); сталагмометрия; гравиметрия.

Полученные результаты и их новизна.

Разработаны составы формовочных растворов из животного и грибного хитозанов. Показано, что основное ограничение для осуществления процесса электроформования у данных растворов накладывается по вязкости. Выявлено, что максимальная плотность нанесения нановолоконного покрытия составляет для материалов Спанлейс – 0,475 г/м² и СпанБел 10 IV – 0,480 г/м². Установлены зависимости среднего диаметра и плотности нановолоконного покрытия от технологических параметров процесса электроформования. На основе полученных данных выбран технологически режим: напряжение – 70 кВ, межэлектродное расстояние – 125 мм, скорость вращения волоконобразующего электрода – 7 об/мин, скорость передвижения подкладочного материала – 0,1 м/мин. Показано, что увеличение слойности покрытия не ведет к линейному росту его плотности. При 10 слоях покрытия снижение плотности составляет до 30 %. Впервые получены нановолоконные покрытия из хитозана модифицированные нитратом церия (III). Доказана эффективность данных покрытий по отношению к золотистому стафилококку (*S.aureus*), которой не обладают покрытия, состоящие только из хитозана.

Рекомендации по использованию и область применения:

На основе полученных данных разработаны ТУ ВУ 600125053.075-2015 «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» стерильные» и выпущена опытно-промышленная партия (600 шт.) данного раневого покрытия на ОАО «Завод горного воска». Раневые покрытия прошли доклинические и клинические испытания. В результате проведенной работы получено регистрационное удостоверение № ИМ 7.104278 «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» стерильные» регистрационный номер Мн-7.118864-1510. Покрытия разрешены к производству, реализации и медицинскому применению на территории Республики Беларусь.

РЭЗЮМЭ

Прышчэпенка Дзмітрый Віктаравіч

Нанавалаконныя пакрыцці на аснове хітазану,
атрыманыя метадам электрафармавання

Ключавыя словы: электрафармаванне, нанавалокны, хітазан, раневае пакрыцце, фармовачны раствор, дынамічная вязказць, шчыльнасць нанясення нанавалаконнага пакрыцця, сярэдні дыяметр валокнаў, нітрат цэрыя (III)

Мэта работы: атрымаць метадам электрафармавання эфектыўныя раназагойваючыя, антыбактэрыяльныя пакрыцці на аснове хітазану.

Метады даследавання: электронная мікраскапія (мікраскоп Jeol JSM5610 LV з сістэмай хімічнага аналізу EDX JED-2201); візказіметрыя (дынамічная вязказць) (візказіметр Brookfield DV-II + PRO); кандуктаметрыя (АНИОН-4120); сталагмаметрыя; гравіметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Распрацаваны саставы фармовачных раствораў з жывельнага і грыбнога хітазанаў. Паказана, што асноўнае абмежаванне для ажыццяўлення працэсу электрафармавання ў гэтых растворах накладваецца па вязкасці. Выяўлена, што максімальная шчыльнасць нанясення нанавалаконнага пакрыцця выяўлена для матэрыялаў Спанлейс – 0,475 г/м² і СпанБел 10 IV – 0,480 г/м². Устаноўлены залежнасці сярэдняга дыяметра і шчыльнасці нанавалаконнага пакрыцця ад тэхналагічных параметраў працэсу электрафармавання. Зыходзячы з атрыманых дадзеных падабраны тэхналагічны рэжым: напруга – 70 кВ, міжэлектродная адлегласць – 125 мм, хуткасць кручэння валокнаўтваральнага электрода – 7 аб/мін, хуткасць перамяшчэння падкладачнага матэрыялу – 0,1 м/мін. Паказана, што павелічэнне пластнасці пакрыцця не вядзе да лінейнага росту яго шчыльнасці. Пры 10 пластах пакрыцця зніжэнне шчыльнасці складае да 30%. Упершыню атрыманы нанавалаконныя пакрыцці з хітазану мадыфікаваныя нітратам цэрыя (III). Даказана эфектыўнасць дадзеных пакрыццяў у адносінах да залацістага стафілакокку (*S.aureus*), якой не валодаюць пакрыцці, якія складаюцца толькі з хітазану.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць прымянення. На аснове атрыманых дадзеных распрацаваны ТУ ВУ 600125053.075-2015 «Пакрыцці раневыя з нанавалокнамі хітазану «Хітамед-раназагойваючыя» стэрыльныя» і выраблена даследна-прамысловая партыя гэтага раневага пакрыцця (600 шт.) на ААТ «Завод горнага воску». Раневыя пакрыцці прайшлі даклінічныя і клінічныя выпрабаванні. У выніку атрымана рэгістрацыйнае пасведчанне № ІМ 7.104278 «Пакрыцці раневыя з нанавалокнамі хітазану «Хітамед-раназагойваючыя» стэрыльныя», рэгістрацыйны нумар Мн 7.118864-1510. Пакрыцці дазволены да вытворчасці, рэалізацыі і медыцынскага ўжывання на тэрыторыі Рэспублікі Беларусь.

SUMMARY

Dmitriy V. Prishchepenko

Chitosan-based nanofiber coatings
produced by electrospinning

Key words: electrospinning, nanofibers, chitosan, wound coating, molding solution, dynamic viscosity, density of nanofiber coating deposition, average fiber diameter, cerium (III) nitrate

Goal of the research: development of a technology for obtaining wound coatings by electrospinning from chitosan solutions.

Research methods: electron microscopy (Jeol JSM5610 LV microscope with EDX JED-2201 chemical analysis system); viscosimetry (dynamic viscosity) (Brookfield DV-II + PRO viscometer); electrical conductivity (ANION-4120); stalagmometry; gravimetry.

The results obtained and their novelty. Compositions of spinning solutions from animal and fungal chitosans have been developed. It is shown that the main limitation for the implementation of the electrospinning process for these solutions is imposed by viscosity. It was revealed that the maximum density of nanofiber coating deposition was found for Spunlace materials – 0.475 g/m² and SpanBel 10 IV – 0.480 g/m². The number of defects in the nanofiber coating for these samples is minimal. The dependences of the average diameter and density of the nanofiber coating on the technological parameters of the electrospinning process have been established. On the basis of obtained data, a technological mode was selected: voltage – 70 kV, interelectrode distance – 125 mm, rotation speed of the fiber forming electrode – 7 rpm, movement speed of the lining material – 0.1 m/min. It is shown that an increase in the layer thickness of the coating does not lead to a linear increase in its density. With 10 coats, the reduction in density is up to 30%. Chitosan nanofiber coatings modified with cerium (III) nitrate have been obtained for the first time. The effectiveness of these coatings in relation to *S. aureus* has been proven, which is not possessed by coatings consisting only from chitosan.

Recommendations for use and application. On the basis of the data obtained, TU BY 600125053.075-2015 “Wound coverings with chitosan nanofibers “Hitomed-wound-healing” sterile” were developed and a pilot batch (600 pcs.) of this wound covering was produced on JSC “Mineral Wax Plant”. The wound dressings were initially preclinical and clinical trials. As a result of the work carried out, registration certificate No. IM 7.104278 “Sterile wound coating with chitosan nanofibers “Hitomed-wound-healing”, registration number Mn 7.118864-1510, were obtained. Coatings are allowed for production, sale and medical use on the territory of the Republic of Belarus.

Научное издание

Прищепенко Дмитрий Викторович

**НАНОВОЛОКОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА,
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Ответственный за выпуск Д. В. Прищепенко

Подписано в печать 24.03.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ 61

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ

автореферата диссертации Прищепенко Дмитрия Викторовича
«Нановолоконные покрытия на основе хитозана,
полученные методом электроформования» на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Напечатано	Следует читать
Страница 9 «... у данных образцов минимально (рисунок 5).»	«... у данных образцов мини- мально (рисунок 6).»
Страница 9 «Рисунок 5. – Снимки...»	«Рисунок 6. – Снимки...»
Страница 13 «Рисунок 6. – Снимки...»	«Рисунок 7. – Снимки...»
Страница 13 «На рисунке 6 представлены...»	«На рисунке 7 представлены...»
Страница 16 «... // Труды БГТУ. Химические тех- нологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 1 (193). – С. 15–22.»	«... // Труды БГТУ. Серия 2. Хи- мические технологии, биотехно- логия, геоэкология. – 2017. – № 1 (193). – С. 15–22.»
Страница 16 «... // Труды БГТУ. Химические тех- нологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 2 (223). – С. 90–37.»	«... // Труды БГТУ. Серия 2. Хи- мические технологии, биотехно- логия, геоэкология. – 2019. – № 2 (223). – С. 90–97.»

Соискатель

Д.В. Прищепенко

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

С.И. Шпак