

УДК 677.473

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРА ХИТОЗАНА (ОБЗОР)

Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, Ж. С. ШАШОК¹, Д. В. ПРИЩЕПЕНКО¹⁺, В. Д. МЕЛАМЕД²¹ УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, 220050 г. Минск, Беларусь.² УО «Гродненский государственный медицинский университет», ул. Горького, 80, 230009 г. Гродно, Беларусь.

Обзор посвящен электроформованию нановолокон из растворов полимеров, в частности, из растворов хитозана. Рассмотрены основы метода электроформования, основные технологические параметры процесса, свойства формовочного раствора и их влияние на процесс и морфологию получаемых нановолокон. Проведено сравнение различных схем реализации процесса электроформования. Приведены данные об особенностях протекания процесса электроформования из растворов хитозана на установке NS Lab 500S.

Ключевые слова: электроформование, хитозан, нановолокно, формовочный раствор, электрод, Nanospider, технологические параметры, морфология.

Введение

Существуют различные методы формования нановолокон, однако любой процесс получения волокон включает три обязательных стадии: перевод материала в вязкотекучее состояние, формование и отверждение [1]. Вязкотекучее состояние определяет способность материала к волокнообразованию и характеризуется определенными значениями вязкости и поверхностного натяжения. Способность к волокнообразованию проявляют растворы или расплавы полимеров и смол [2, 3]. В методах формования волокон значения вязкости и поверхностного натяжения этих материалов варьируются по-разному: за счет изменения температуры (при формовании термопластов), или концентрации (при формовании растворов полимеров или смол), или введением поверхностно-активных веществ. Соответственно проводится и процесс отверждения: или за счет охлаждения ниже температуры стеклования полимера, или за счет удаления растворителя (путем его испарения или замещения) [4].

Перспективным направлением в области нанотехнологий является технология электроформования нановолокон из растворов полимеров. Полученные по этой технологии нановолокна отличаются сверхразвитой структурой и пористостью. Высокие значения удельной поверхности обуславливают их использование для фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки га-

зовоздушных выбросов, в средствах защиты органов дыхания; для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств, при изготовлении перевязочных средств, лечении ожогов различного генеза. Большой интерес для медицины представляют «раневые покрытия» из хитозана, полученные методом электроформования [2, 3].

Хитозан – полисахарид, являющийся деацетилированным производным хитина. С середины 1970-х г. хитозан применяют для заживления ран, в том числе ожоговых. Было установлено, что хитозан способен поглощать биологические жидкости, проявляет антимикробную и противовирусную активность, биоабсорбируем.

1. Способы формования нановолокон

В настоящее время основными способами формования длинных полимерных (сюда же относятся и смолы как олигомеры) нановолокон являются вытягивание, темплатный синтез и электроформование (ЭФ) [1].

1.1. Вытягивание

Сущность метода вытягивания состоит в том, что тонкое острие слегка погружается при помощи микроманипулятора в каплю полимерного раствора (расплава) вблизи контактной границы (рис. 1).

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: bdv91@mail.ru.

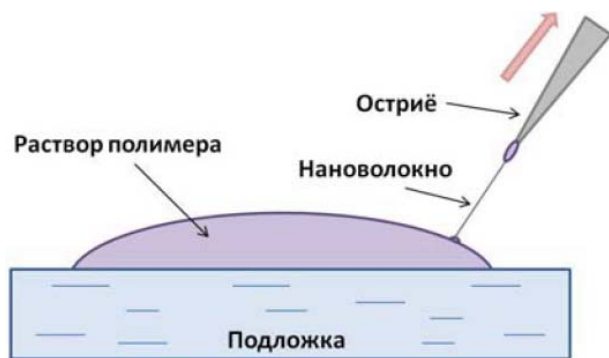


Рисунок 1 – Схема получения нановолокон полимеров методом вытягивания

Затем острие извлекается из капли со скоростью $\sim 10^{-4}$ м·с⁻¹, вытягивая за собой нановолокно [5]. Этим методом могут быть получены нановолокна полимеров, выдерживающих большие деформации, находясь в вязкотекучем состоянии. Длина получаемых волокон определяется скоростью отверждения волокна за счет испарения растворителя (при формовании раствора полимера) или стеклования расплава (при формовании расплава полимера) [1].

1.2. Темплантный метод – метод нанофильер

При реализации темплантного метода подложка с ориентированными нанопорами (темплантная подложка), определяет направление экстракции полимера (рис. 2).

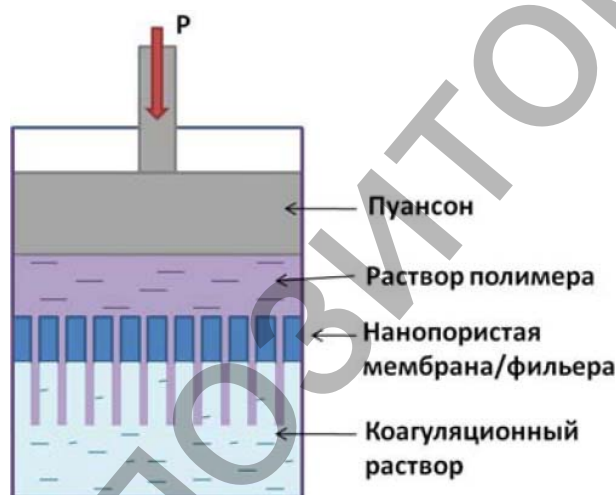


Рисунок 2 – Схема получения нановолокон полимеров темплантным методом

Раствор полимера продавливается через нанопористую мембрану за счет создаваемого гидростатического давления и сформированные нановолокна попадают в отверждающий раствор. Диаметр нановолокон определяется диаметром нанопор. В качестве нанопористой мембраны используются пористые оксиды, например, анодированный оксид алюминия, или металлические фильеры с нанопорами, сформированными лазерным сверлением [1].

1.3. Электроформование

Одним из методов получения химических волокон является формирование волокон из растворов полимеров под действием электростатического поля (электроформование волокон). Данный метод сочетает в себе аппаратную простоту, высокую производительность и масштабируемость процесса от лабораторной установки до элементов промышленного конвейера. Первый патент на метод получения волокон в электростатическом поле был выдан в 1902 г. в США, однако метод не получил широкого распространения [6]. Работы по его усовершенствованию были продолжены несколько позднее [7–10]. Практическое использование и совершенствование этого метода позволяет получать ряд ценных видов продукции [11–19]. С конца XX-го века интерес исследователей к процессу получения функциональных материалов методом электроформования волокна постоянно возрастает. Разработкой теоретических основ, формовочных растворов, а также аппаратных реализаций метода занимаются ведущие научно-исследовательские группы в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше. Функционируют промышленные установки для производства нетканых материалов методом электроформования волокна из растворов компаний Donaldson (США), Finetex Technology (Южная Корея), NanoFiber Group (Турция), Elmarko (Чехия); ОАО «ЭХМЗ» (Россия), ОАО «Заря» (Россия) [5]. На рис. 3 представлена общая схема процесса электроформования (ЭФ) [1].



Рисунок 3 – Схема получения нановолокон полимеров методом электроформования

Электрическое напряжение от единиц до ста киловольт в большинстве случаев – 10–60 кВ [20] прикладывается к раствору (расплаву) полимера, который при помощи дозатора подается через капилляр. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания поли-

мерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала. Следует отметить, что полярность при электроформовании может быть и обратной, когда капилляр заземлен, а на осадительную подложку подается высокое напряжение [7]. Осадительный электрод (коллектор) должен иметь хорошую электрическую проводимость, но может иметь различную форму: в виде стержня, плоскости или цилиндра, так же он может быть сплошным или в виде сетки, твердым, или жидким, стационарным, или движущимся [8–10].

Несмотря на сложность физических процессов электроформования этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства нановолокон, широкой универсальностью к формуемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса. Все это делает процесс ЭФ привлекательным для промышленного производства нановолокон. Налажено производство полупромышленных установок для получения непрерывных нановолокнистых лент шириной до 3 м и более [11].

2. Основы метода электроформования

По своему аппаратурному оформлению и характеру техпроцесса электроформование волокон относится к сухому безфильерному методу, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляются исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве [5].

Прототипом электроформования волокон (ЭФВ) является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ), в котором жидкость с низкой электрической проводимостью вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, распыляется силами отталкивания одноименных электрических зарядов на очень мелкие капли, которые затем можно осадить на противоположный электрод [13]. Уже при первой попытке исследовать это явление в 1745 г. Дж. М. Бозе обнаружил, что в определенных условиях облаку распыленных капель предшествует струйное течение. Первые патенты на получение волокон из струи раствора, вводимого в пространство с сильным электрическим полем, выданы в США в 1902 г. Кули (J. F. Cooley) и Мортону (W. J. Mor-

ton) [6], но они не были реализованы из-за ограниченной прочности волокнистого слоя. Первый реальный успех был достигнут в 1930 г., когда (A. Formhals) [21] предложил использовать для генерации волокон растворы полимерной смолы. В 1936 г. К. Л. Нортон [7] развил этот метод применительно к расплавам и растворам каучука и других синтетических смол. В СССР толчок к развитию и практической реализации метод ЭФВ получил в 1938 г., когда в Московском Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова (НИФХИ), в лаборатории аэрозолей, руководимой Н. А. Фуксом, его сотрудники Н. Д. Розенблюм и И. В. Петрянов-Соколов при попытке получить твердые сферические монодисперные аэрозольные частицы нитроцеллюлозы из ее раствора в ацетоне методом ЭРЖ неожиданно натолкнулись на конкурирующий режим генерации волокон, в котором истекающие из сопла, находящегося под высоким напряжением, жидкие струи вместо ожидаемого рэлеевского распада на капли при испарении растворителя успевали отверждаться, образуя прочные непрерывные волокна со стабильным поперечным сечением размером порядка нескольких микрометров и менее [13].

2.1. Принципиальная схема, основные стадии и параметры, определяющие процесс электроформования полимеров

На рис. 4 приведена типичная для процессов ЭФВ и ЭРЖ схема установки, на которой условно выделены три характерные зоны, соответствующие стадиям электроформования [13].

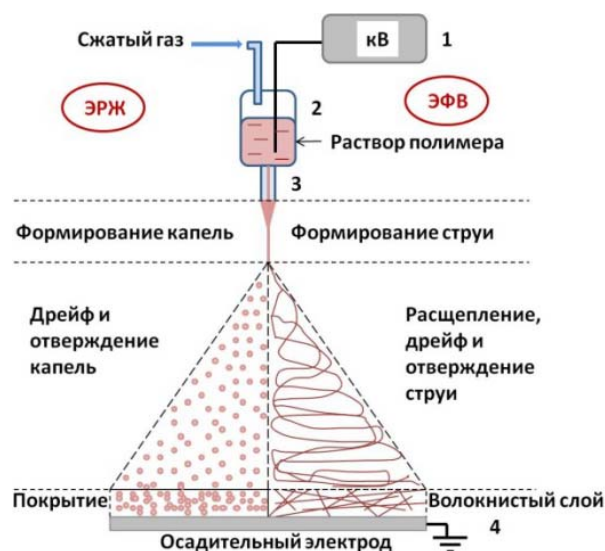


Рисунок 4 – Схема установки для осуществления процессов ЭРЖ и ЭФВЖ: 1 – источник высокого напряжения; 2 – емкость с формовочным раствором; 3 – капиллярное дозирующее сопло; 4 – осадительный электрод

Технологические операции на этих стадиях, указанные на схеме слева, относятся к ЭРЖ-

процессу, а справа – к ЭФВ-процессу. Числом и последовательностью своих основных стадий, характером происходящих на них физических превращений и аппаратурно ЭРЖ- и ЭФВ-процессы принципиально не отличаются. Единственная разница между ними состоит в использовании в последнем процессе полимерных растворов в качестве рабочей жидкости. Однако, именно эта разница, обусловленная определенным набором их физических, в том числе особых реологических свойств и режимов дозирования, как раз и приводит к желаемым результатам: гашению капиллярных волн в образующихся заряженных жидких струях, к их устойчивости к деформационным нагрузкам и кавитации, к способности их при испарении растворителя отверждаться в достаточно прочные волокна и, в конечном счете, к образованию волокнистого слоя с регулируемыми в широком диапазоне микроструктурой и макроскопическими свойствами.

Прядильный полимерный раствор, к которому через помещенный в него металлический электрод от источника 1 подведено регулируемое постоянное, обычно отрицательное, высокое электрическое напряжение, из емкости 2 под собственным весом или при избыточном давлении газа, жидкости, или поршня, вытекает с заданным объемным расходом через инжектирующее капиллярное сопло 3 и под действием электрических сил образует исходную непрерывную, стационарную, ускоряющуюся и утончающуюся свободную струю, ось которой совпадает с направлением электрического поля. В результате струя формируется в виде конуса, который в зарубежной литературе называют «конусом Тэйлора» (рис. 5) [22–24]. Это первая, сравнительно легко регулируемая, стадия процесса ЭФВ, от стабильности и результатов которой зависят все последующие стадии.

Вторая стадия состоит из нескольких процессов, протекающих одновременно: пространственно-временные флуктуации объемной плотности электрических зарядов вызывают колебания напряженности электрического поля по величине и направлению, приводящие к отклонению зарядов от направления струи. При этом, из-за значительной инерции струи, возникает гидродинамический момент сил, действующих на струю со стороны вязкой (при высоких скоростях струи) газовой среды, увеличивая это отклонение [25–27]. В результате струя разворачивается поперек направления поля и под тормаживается возрастающей при этом силой сопротивления среды, образуя расталкиваемое одноименными электрическими зарядами облако в виде расширяющегося книзу конуса.

Одновременно резко интенсифицируется начавшееся еще на первой стадии процесса испарение растворителя, струя отверждается и образовавшееся волокнистое облако дрейфует во внешнем электрическом поле на осадительный электрод [20].



Рисунок 5 – Образование конуса Тэйлора и его дальнейшее расщепление

На этой стадии процесса возможны еще и последовательные расщепления струи на пары дочерних струй, каждая из которых может претерпеть еще последующие расщепления. Этот процесс зависит от баланса вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрического заряда в объеме струи [13, 20].

Следует отметить, что кроме этих неустойчивостей наблюдается еще один вид неустойчивости – поверхностная капиллярная неустойчивость струи, возникающая в результате конкуренции сил поверхностного натяжения и электростатических сил и приводящая к изменению морфологии поверхности струи и нарушению ее цилиндричности. В результате этого диаметр струи становится переменным, образуются перетяжки, утолщения, скручивания, а в сечении струя приобретает форму эллипсоида или гантели, или более сложную форму (рис. 6). По некоторым теоретическим моделям именно поверхностная неустойчивость приводит к расщеплению струи [20].

Мода $m = 0$ соответствует осесимметричному возмущению, которое приводит к поперечному делению цилиндрического волокна на отдельные капли. В этом случае сечение струи на всех ее отрезках представляет собой круг разного диаметра.

Все остальные моды описывают неосесимметричные возмущения, первая из которых – изгибная мода $m = 1$. Поперечное сечение струи при этом типе возмущения представляет собой эксцентрик [20].

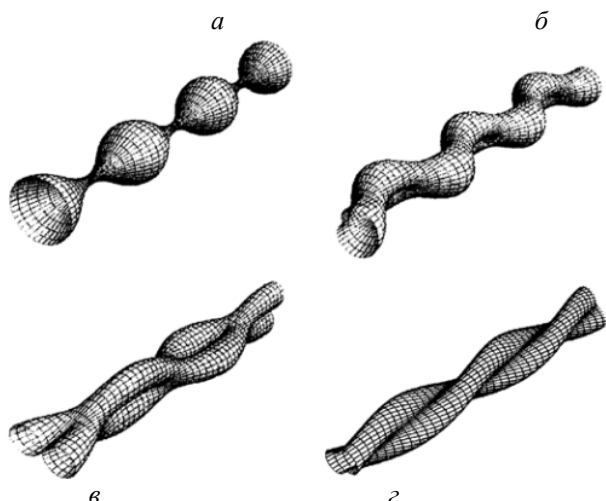


Рисунок 6 – Характерные формы струи для поверхностных возмущений синусоидального типа для различных значений азимутального волнового числа m : а – $m = 0$; б – $m = 1$; в – $m = 2$; г – $m = 3$

Следующая, третья стадия также состоит из двух, одновременно протекающих процессов: первого – укладки волокон на осадительный электрод параллельно его плоскости и второго – замыкающего электрическую цепь искрового газового разряда между осадительным электродом и формирующимся на нем волокнистым слоем.

Взаимное расположение и форму основных узлов установки можно существенно варьировать. Например, можно вводить прядильный раствор под любым углом к горизонту и даже снизу-вверх. Можно осаждать волокна на произвольно расположенные, имеющие заметную кривизну и движущиеся поверхности. Это не меняет сути рассмотренных выше стадий и их последовательности вдоль направления силовых линий электрического поля в пространстве между дозирующим прядильным раствором соплом и осадительным электродом [13].

2.2. Основные свойства формовочного раствора и параметры процесса электроформования

При исследовании процесса ЭФВ из растворов полимеров определяющее значение для получения нетканых волокнистых материалов данным методом имеют свойства прядильного (формовочного) раствора. Деформация раствора на первой стадии процесса приводит к росту его свободной поверхности. Поэтому величина коэффициента поверхностного натяжения является одним из важнейших его свойств, определяющих полезные затраты, подводимой электрической энергии. Чем ниже коэффициент поверхностного натяжения прядильного раствора, тем устойчивее жидкая струя. Поэтому при снижении коэффициента поверхностного натяжения можно уменьшить величину электрического напряжения на капилляре, определяющую величину электростатических сил в струе и, следовательно, легче избежать возник-

новения на дозирующем сопле газового разряда, подавляющего процесс [22–26, 28–34]. Приемлемой, с этой точки зрения, считается величина коэффициента поверхностного натяжения менее 0,05 Н/м, и, т.к. у полимерных растворов этот коэффициент, как правило, мало отличается от такового для соответствующих чистых растворителей, подходящими являются, практически, все жидкости, обычно используемые для растворения полимеров, кроме воды и диметилацетамида [35]. Однако, при определенных условиях, последние также могут оказаться вполне приемлемыми [36]. Для уменьшения поверхностного натяжения возможно добавление соразтворителей с низким значением поверхностного натяжения (например, этанола) в формовочный раствор, а также поверхностно-активных веществ [37]. Даже добавление нерастворимых поверхностно-активных веществ в виде мелкодисперсного порошка приводит к улучшению морфологии получаемых волокон [38].

Другим важнейшим свойством прядильного раствора является его динамическая вязкость. На первой стадии ЭФВ-процесса, с точки зрения его энергетики, вязкость выступает, как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе. С другой стороны, при повышении вязкости повышается качество получаемого продукта в силу ряда причин. Во-первых, увеличенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и, следовательно, большая весовая производительность процесса. Во-вторых, вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. В-третьих, через молекулярную массу и структуру полимера вязкость прядильного раствора связана с его реологическими и прочностными свойствами и способностью противостоять деформационным нагрузкам и кавитации [13]. В процессе ЭФВ обычно используют растворы полимеров с молекулярной массой порядка нескольких десятков или сотен тысяч, весовой концентрацией до 20% и соответствующей динамической вязкостью от 0,05 до 1 Па·с. Однако, для некоторых низкомолекулярных полимеров, возможны более высокие весовые концентрации, а для высокомолекулярных – более низкие вязкости [13, 39].

Удельная объемная электропроводность прядильного раствора также относится к основным характеристикам, влияющим на процесс электроформования. Минимальное значение данного показателя определяется временем релаксации в растворе свободных электрических зарядов под действием внешнего электрического поля [13]. Повышение электропроводности прядильного раствора позволяет увеличить скорость процесса электроформования. Диапазон значений электропроводности лежит в области от 10^{-6} до 10^{-2} Ом·м⁻¹, где верхний предел ограничен порогом возникновения газового разряда струи, нарушающего ее устойчивость

[6, 13]. Влияние электропроводности прядильного раствора на вторую стадию процесса ЭФВ связано с увеличением вероятности и числа последовательных расщеплений дрейфующей, но еще не полностью отвержденной струи, и, соответственно, эффективной скоростью волокнообразования, т.е., в конечном счете, производительностью процесса.

Электропроводность прядильного раствора можно регулировать двумя путями [20, 13]: сравнительно малыми добавками ионогенных веществ, если полимер и растворитель достаточно чистые, или их очисткой, если они сильно загрязнены такими веществами. Природа этих носителей электрических зарядов в данном случае не играет существенной роли. С электропроводностью связано и другое свойство прядильного раствора – его относительная диэлектрическая проницаемость, обычно мало отличающаяся от таковой для используемого в нем растворителя [5]. Чем меньше эта величина, тем меньше ослабление электрического поля внутри формируемой жидкой струи и тем быстрее в ней происходит перенос электрических зарядов. С другой стороны, из-за уменьшения полярности молекул растворителя падает степень диссоциации в нем ионногенных веществ и, соответственно, его электропроводность. Поэтому лучшими для прядильного раствора оказались промежуточные значения относительной диэлектрической проницаемости – от 5 до 30, а в пределе – не более 100 [13].

Важную роль в процессе ЭФВ играют такие термодинамические свойства прядильного раствора как температура кипения при нормальном давлении и упругость насыщенного пара при нормальной температуре. Значения данных параметров практически не отличаются от таковых для образующих прядильный раствор чистых растворителей и хорошо коррелируют со скоростью их испарения и временем отверждения жидкой струи [13]. Установлено [31], что при нормальных условиях наиболее удобным является диапазон температур кипения от 50 до 120 °С и относительной упругости насыщенного пара от 0,02 до 0,2). При таких свойствах прядильного раствора отверждение жидкой струи начинается на расстоянии от инжектирующего сопла не менее 3 см и заканчивается на расстоянии от него не более 30 см, т.е. в пределах второй стадии процесса ЭФВ, где струя уже успела развернуться перпендикулярно направлению внешнего электрического поля, но еще не достигла осадительного электрода. При меньших значениях температур кипения или больших упругостях насыщенного пара отверждение струи начинается уже на первой стадии процесса ЭФВ. В результате струя не успевает сформироваться, и возможно даже высыхание раствора на срезе сопла. В противоположном случае, осадительного электрода достигают невысохшие волокна. При этом ухудшается микроструктура волокнистого

слоя, и возникает ряд иных нарушений нормального режима процесса. Однако, применением специальных мер, (например, обдув сопла парами растворителя), указанный выше диапазон температур кипения рабочих жидкостей и упругостей насыщенного пара может быть существенно расширен [39–42].

Перечисленные выше параметры прядильного раствора оказывают непосредственное влияние на такие технологические характеристики как геометрия межэлектродного пространства и объемный расход прядильного раствора, а также электрическое напряжение на инжектирующем сопле, электрический ток между электродами, скорость волокнообразования и время разгона первичной струи. Геометрия межэлектродного пространства определяется конструкцией установки и должна обеспечивать безопасный и устойчивый технологический процесс на всех рассмотренных выше стадиях. Для этого необходимо, чтобы расстояние между электродами с некоторым регулируемым запасом включало размеры зон двух первых стадий. Расстояние до ограничивающих установку стенок также должно быть достаточным, чтобы избежать осаждения на них волокон и предотвратить электрический пробой. Обычно расстояние между электродами варьируют от 20 до 50 см, а расстояние от электродов до стенок – от 50 см и более, а сами стенки электрически изолируют [13].

Объемный расход прядильного раствора, определяющий производительность процесса ЭФВ, можно менять в значительных пределах. Нижний предел ограничен, главным образом, требованием стабильности дозирования через тонкий капилляр, а верхний – временем отверждения волокон, то есть скоростью испарения растворителя и расстоянием между электродами. Освоенный на практике диапазон объемного расхода составляет 0,03–1,00 см³/мин на одно инжектирующее сопло (в некоторых конструкциях инжекторов прядильного раствора объемный расход достигает 100 см³/мин) [13, 20].

Электрическое напряжение на инжектирующем сопле является легко регулируемым параметром, при его выборе следует учитывать, что существует довольно узкий диапазон значений, внутри которого формируемая на первой стадии процесса жидкая струя сохраняет свою стационарность. Нижний уровень и ширина этого диапазона зависят от коэффициента поверхностного натяжения, электропроводности, объемного расхода раствора, расстояния между электродами и их конфигурации. Например согласно [13], для установки с единичным соплом и межэлектродным расстоянием 30 см при объемном расходе, электропроводности и коэффициенте поверхностного натяжения раствора соответственно 0,3 см³/мин, 10⁻⁴ Ом⁻¹·м⁻¹ и 0,03 Н/м стационарная струя существует в диапазоне напряжений на сопле от 22 до 28 кВ. Для

других комбинаций этих задаваемых параметров и свойств раствора нижний уровень диапазона напряжений, обеспечивающего стационарность струи, может оказаться в несколько раз больше, а относительная ширина его может изменяться от 5 до 40% от нижнего уровня. Так на промышленных установках с множеством дозирующих сопел нижний уровень этого диапазона напряжений достигает 80–120 кВ [5, 13, 20].

Электрический ток относится к зависимым технологическим параметрам процесса ЭФВ. Контроль данного показателя необходим по целому ряду причин: он входит в энергетический баланс процесса; его отношение к объемному расходу прядильного раствора есть мера объемной плотности электрического заряда в первичной струе, а, следовательно, и ее способности к расщеплению; его плотность на осадительном электроде влияет на формирование волокнистого слоя, а, следовательно, на остаточный заряд и фильтрующие свойства последнего; он включает в себя все токи газовых разрядов и утечек через изоляцию и тем самым свидетельствует о состоянии оборудования. Величина тока нормального процесса ЭФВ зависит линейно от объемного расхода раствора, но гораздо сильнее – от напряжения на сопле и может изменяться в широких пределах – от 0,1 до 5 мкА на одно инжектирующее сопло (для некоторых конструкций инжекторов прядильного раствора электрический ток достигает 50 мкА и более) [9, 10].

Другой зависимый технологический параметр процесса ЭФВ – это эффективная линейная скорость волокнообразования, выражаемая как суммарная длина всех волокон, накапливаемых на осадительном электроде в единицу времени. В отсутствие расщеплений первичной струи эта величина равна достигнутой ею максимальной скорости на первой стадии процесса. Эффективные значения данного параметра на промышленных установках составляют сотни м/с, зачастую превышая звуковую (а в некоторых случаях достигают даже нескольких км/с) за счет расщепления первичной струи, поскольку эффективная скорость волокнообразования суммирует скорости всех ее дочерних струй [7].

Третий зависимый технологический параметр процесса ЭФВ носит критериальный характер. Это время разгона первичных струй и обратная ему величина, равная продольному градиенту их осредненной по поперечному сечению линейной скорости, обычно называемая в технике формования волокон скоростью деформации. Значения последней на масштабе первой стадии процесса ЭФВ составляют величины 10^2 – 10^3 , но на отдельных участках струи могут достигать 10^4 с⁻¹ и более. Оптимальный подбор всех рассмотренных выше свойств прядильного раствора и технологических параметров процесса ЭФВ является исследовательской задачей в каждом

конкретном случае [13].

2.3. Принципиальные схемы установок электроформования

Метод электроформования волокон полимеров является наиболее производительным процессом производства нановолокон. Вместе с тем этому методу присущ ряд недостатков [1]:

- полимодальное распределение волокон по диаметру, т.е. в одном образце диаметр волокон представлен в некотором интервале значений;
- волокна имеют дефекты различного типа: точки ветвления (расщепления) или склеивания волокон, нарушения цилиндричности – образование перетяжек или утолщений, уплощение;
- хаотичная, неориентированная укладка волокон;
- относительно небольшое число капилляров-форсунок, одновременно используемых на одной установке.

Первый и второй недостатки могут быть отчасти устранены за счет правильного приготовления формовочного раствора и подбора режимов процесса ЭФВ. При правильном выборе растворителя, концентрации полимера в растворе, скорости подачи раствора, напряжения и расстояния между капилляром и осадительным электродом, температуры и давления пара растворителя в зоне формования процесс ЭФВ можно провести до предельного расщепления волокон. В этом случае дисперсия диаметров волокон, а также наличие перечисленных дефектов будут минимальны [43–45].

Третий и четвертый недостатки могут быть отчасти устранены аппаратными средствами [13, 20]. Конкретная техническая реализация схемы процесса электроформования определяет вид и качество получаемых изделий. Так геометрия электродов, их взаимное расположение, скорость перемещения электродов, число капилляров или их отсутствие определяют ориентацию волокон в изделии, их длину, а также размеры самого изделия (лист, или непрерывная лента и т.п.). В настоящее время существует несколько схем процесса ЭФВ (табл. 1–2), которые позволяют получать высокоориентированные нановолокна ограниченной длины, или длинномерные жгуты, состоящие из нановолокон, непрерывные ленты, состоящие из нановолокон с преимущественной ориентацией [46, 47].

В зависимости от конструкции дозирующего раствор капилляра (табл. 3) можно получать не только однородные волокна, но двухслойные, пористые, или двух- трехкомпонентные, а также получать материалы из смешанных волокон разного состава [48]. Производительность процесса ЭФВ также сильно зависит от конструкции дозирующих устройств [5, 12–14, 48].

Таблица 1 – Принципиальные схемы процессов ЭФВ, позволяющие получать волокнистые изделия с 2D преимущественной ориентацией волокон [46, 47]

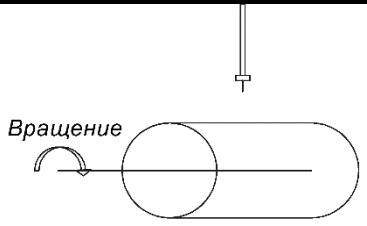
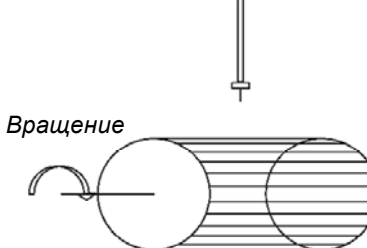
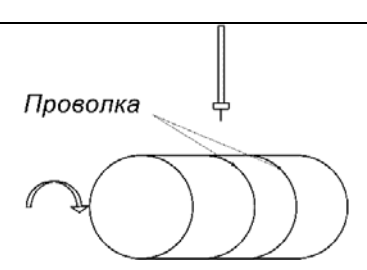
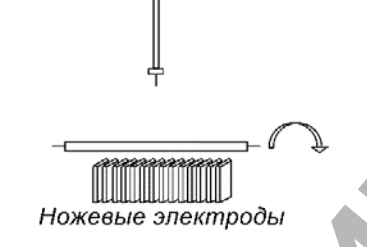
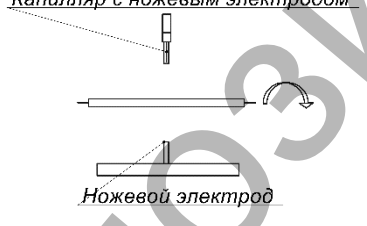
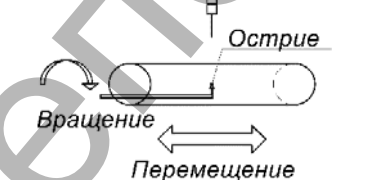
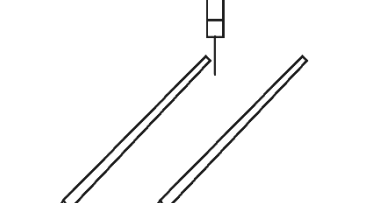
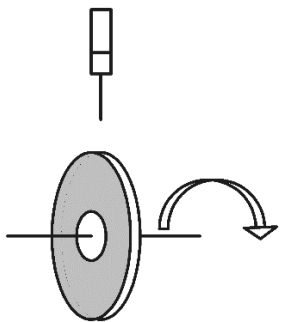
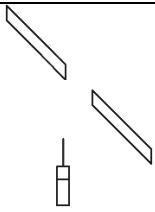
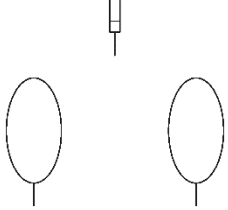
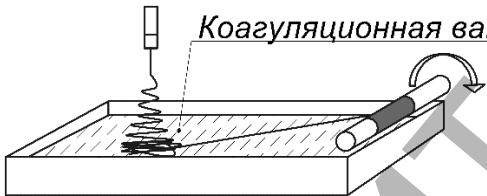
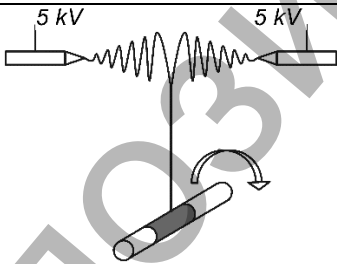
Схема процесса	Название и характеристика схемы
 Вращение	Вращающийся барабан-коллектор Достоинства: простое устройство, могут быть получены ориентированные образцы большой площади. Недостатки: трудно получить высокую степень ориентации волокон; волокна могут иметь место многочисленные разрывы из-за большой скорости вращения барабана.
 Вращение	Вращающийся барабан-коллектор Достоинства: простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна. Недостатки: высокая ориентация волокон возможна не по всей площади, в толстых образцах нарушается высокая степень ориентации волокон.
 Проволка	Барабан-коллектор с проводочными окружностями Достоинства: простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна, область высокоориентированных волокон зависит от ширины проводочных окружностей. Недостатки: высокоориентированные волокна концентрируются около проводочных окружностей.
 Ножевые электроды	Вращающийся трубчатый коллектор с ножевыми электродами Достоинства: могут быть получены высокоориентированные волокна, причем по всей поверхности коллектора. Недостатки: на ножевые электроды необходимо подавать отрицательный потенциал, возможен только малый диаметр трубчатого коллектора.
 Капилляр с ножевым электродом Ножевой электрод	Осаждение с ножевыми противэлектродом Достоинства: могут быть получены высокоориентированные волокна, возможен контроль направления ориентации волокон, толстые образцы с высокой степенью ориентации волокон возможны. Недостатки: отрицательный потенциал необходимо подавать на электрод, возможен только маленький диаметр трубчатого коллектора.
 Острие Вращение Перемещение	Вращающийся барабан-коллектор с острием внутри Достоинства: возможно получение 2D ориентированных волокон. Недостатки: сложная конструкция, степень упорядочения падает с увеличением толщины слоя волокон.
	Параллельные электроды Достоинства: простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна, образцы легко снимать и переносить. Недостатки: ограниченные размеры образцов, высокая ориентация возможна только в тонких образцах.

Таблица 2 – Принципиальные схемы процессов ЭФВ, позволяющие получать 1D волокнистые изделия с преимущественной ориентацией волокон [46, 47]

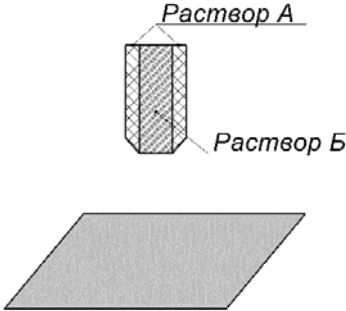
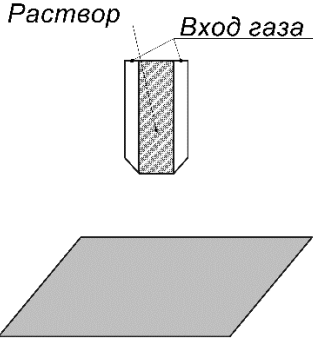
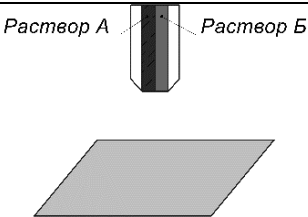
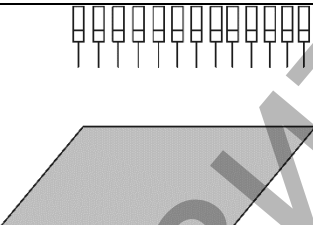
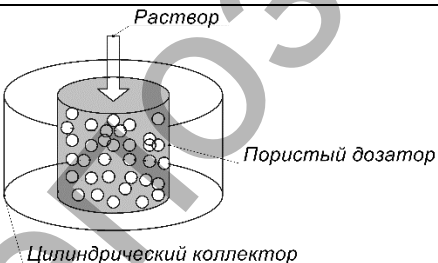
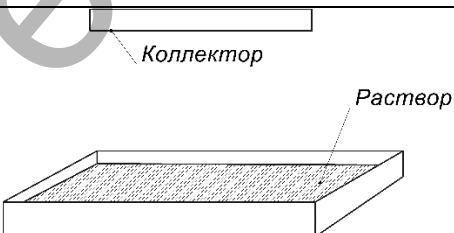
Схема процесса	Название и характеристика схемы
	Узкий диск-коллектор Достоинства: простое устройство, могут быть получены высоко-ориентированные волокна, возможно получение длинных ориентированных жгутов, если использовать скользящую ленту-транспортер. Недостатки: степень ориентировки волокон падает с увеличением толщины слоя, малое содержание ориентированных волокон.
	Линейные ножевые электроды Достоинства: простое устройство, высокая ориентация волокон в жгуте, жгут легко снять. Недостатки: небольшая длина жгута
	Параллельные кольцевые электроды Достоинства: простое устройство, могут быть получены скрученные жгуты. Недостатки: небольшая длина жгута, один из кольцевых электродов должен вращаться для скручивания жгута.
	Осаждение в водный электрод-коллектор Достоинства: простое устройство, могут быть получены длинные непрерывные жгуты, волокна в жгуте имеют довольно высокую степень ориентации. Недостатки: небольшая скорость процесса.
	Два капилляра с разностью потенциалов Достоинства: простое устройство, могут быть получены длинные непрерывные жгуты, волокна в жгуте имеют довольно высокую степень ориентации, возможно масштабирование. Недостатки: отрицательный потенциал необходимо подавать на электрод.

3. Электроформование нановолокон из хитозана

Одним из перспективных направлений в области нанотехнологий является технология Nanospider – электроформование нановолокон из растворов полимеров. Полученные по этой технологии нановолокна отличаются сверхразвитой структурой и пористостью, что обуславливает их высокую эффективность в фильтрационных, сорбционных процессах, биомедицинских целях: для фильтрации высокодисперсных аэрозолей в

системах очистки газоздушных выбросов, средствах защиты органов дыхания; для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств; регулирования водопроницаемости и паропроницаемости; создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей различного происхождения, незаживающих ран и трофических язв. Особенно перспективны «раневые покрытия» из хитозана, полученные методом электроформования [49–53].

Таблица 3 – Разновидности дозирующих капилляров и дозирующих устройств [48]

Тип капилляра	Характеристика типа
	Коаксиальные капилляры Достоинства: могут быть получены двухслойные волокна, полые волокна могут быть получены после удаления внутреннего материала, можно получить волокно из материала, неформуемого методом ЭФВ, используя внешний материал, который формируется методом ЭФВ. Недостатки: два материала могут смешиваться между собой.
	Капилляр с газовым обдувом Достоинства: обдув газом определенного состава и температуры способствует предельному расщеплению волокон и получению гладкой поверхности. Недостатки: скорость газа должна хорошо контролироваться.
	Двух-(трех-) компонентный капилляр Достоинства: могут быть получены моноволокна из двух-трех разных материалов. Недостатки: два материала могут смешиваться между собой.
	Многоскапиллярная система Достоинства: простое устройство, можно смешивать волокна разных материалов в желаемой пропорции. Недостатки: электростатическое взаимодействие между формируемыми струями.
	Пористое дозирующее устройство Достоинства: высокая производительность процесса ЭФВ. Недостатки: большой разброс диаметров волокон по размерам.
	Безкапиллярное формование Достоинства: высокая производительность процесса, нет проблемы закупорки капилляров. Недостатки: большой разброс диаметров волокон по размерам, сложное устройство – пики раствора формируются или магнитным полем, или ультразвуком, или спонтанно на неоднородностях электрода, смоченного формовочным раствором.

3.1. Свойства хитозана

Хитозан (рис. 7) обладает многими свойствами, которые дают возможность применять его в большом числе отраслей. Хитозан – полисахарид, получаемый деацетилированием хитина. В середине 1970-х г., как уже упоминалось, хитозан начали применять для заживления ран, в том числе ожоговых. Было установлено, что хитозан обладает антимикробной активностью, способностью поглощать биологические жидкости и помогать регенерации тканей, подвержен биоабсорбции – рассасывается организмом.

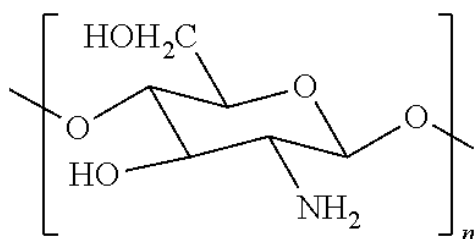


Рисунок 7 – Структурная формула хитозана

Хитозан – активная субстанция хитина, аморфно-кристаллический биополимер. Высокомолекулярный хитозан легко растворяется в растворах как минеральных, так и органических кислот. Некоторые исследователи считают, что лучшим растворителем являются растворы муравьиной кислоты с концентрацией от 0,2 до 100% [49]. Снижение молекулярной массы позволяет хитозану растворяться при нейтральных значениях pH [50,51]. Он способен сорбировать значительное количество воды – от 2 до 5 молекул на 1 мономерное звено [52, 53]. Хитозан относится к нетоксичным веществам, его LD50 составляет 16 г/кг веса (у сахара 12 г/кг веса) [54].

Натуральный хитозан в природе обнаружен только у маток термитов (в брюшной стенке) и у грибов зигомизетов (перегородках клеток) [55, 56]. Поэтому хитозан производят из хитина, который, напротив, довольно широко распространен и возобновляем. Сосредоточен в панцирях ракообразных (омары, крабы, креветки, раки), а также в насекомых (мухи, пчелы, жуки).

Хитин природный полисахарид (рис. 8), представляет собой структурный аналог целлюлозы, линейный полимер (1-4)-2-ацетида-2-дезоксид-β-D-глюкозы [57]. В природном полимере небольшая часть N-ацетилглюкозных звеньев гидролизована до глюкозаминных (рис. 7). По распространенности в природе вполне конкурирует с целлюлозой, занимая второе место [58]. Хитин не растворим в воде, разбавленных кислотах, щелочах, спиртах и других органических растворителях. Он растворим в концентрированных растворах соляной, серной и муравьиной кислот. При растворении хитин частично деполимеризуется. Он, как неразветвленный полисахарид, образует фибриллярные структуры, для которых характер-

на линейная конформация макромолекул, закрепленная водородными связями [59].

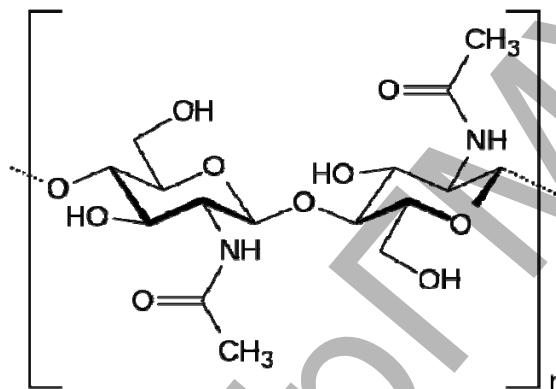


Рисунок 8 – Молекулярная структура хитина

Панцири ракообразных построены из трех основных элементов: хитина, играющего роль каркаса, минеральной части, придающей панцирю необходимую прочность, и белков, делающих его живой тканью.

Хитин не поддается выделению из панциря напрямую. Для получения хитина необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие панциря, т.е. перевести их в растворимое состояние и удалить. Все известные способы извлечения хитина разделяются на две группы: химическая обработка кислотами, щелочами, комплексоном; методы биотехнологии с применением ферментных препаратов и протеолитических бактерий. Химическая обработка основана на одно- или двухстадийной очистке хитина от белка и минеральной части – депротеинировании (ДП) и деминерализации (ДМ).

Деминерализация важная стадия при производстве хитина. Степень ДМ определяет прочностные и другие физико-химические характеристики как хитина, так и получаемого из него хитозана.

Первой из модификаций хитина было получено его деацетилированное производное – хитозан, представляющий собой высокомолекулярный полимер глюкозамина, растворимый в разбавленных органических и неорганических кислотах (кроме серной). В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан, растворимый в кислых растворах, имеет широкие возможности для применения в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Композиционная неоднородность, присущая хитину, сохраняется и в хитозане. Несмотря на жесткие условия обработки в полученном хитозане имеются остатки белка, которые ухудшают молекулярно-массовое распределение и механические свойства волокон и пленок их хитозана. Поэтому механические свойства в хитозане могут не воспроизводиться. Содержание остаточных ацетильных групп в хитозане достигает 30% и харак-

тер распределения этих групп по цепи полимера заметно влияет на деформационно-прочностные свойства волокон. Распределение остаточных ацетильных групп в хитозане может иметь преимущественно блочный характер, а длина блоков зависит от размера и расположения аморфных областей в аморфно-кристаллической части (реакция деацелирования преимущественно протекает именно в аморфных областях, а кристаллические области будут содержать остаточные ацетильные группы) [59].

Полагают, что именно этим блочным строением макромолекул хитозана объясняется неустойчивость разбавленных растворов хитозана во времени, выражающаяся в снижении его вязкости. Это блочное строение способствует компактизации (сегрегации) макромолекул хитозана в растворе за счет образования внутримолекулярных водородных связей, в результате чего вязкость раствора снижается. Это подтверждается тем, что в присутствии акцепторов водородной связи (мочевина, дихлоруксусная кислота) вязкость растворов хитозана не меняется длительное время. Отсюда следует: хитозан не разрушается в растворах, хотя вязкость его снижается.

Блочное строение хитозана может влиять и на реологическое поведение его умеренно концентрированных растворов. В отличие от регулярных полимеров, на кривых течения растворов хитозана практически нет областей наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости, что не позволяет характеризовать эти растворы по величине динамической вязкости по одной скорости сдвига. Другими словами, для реологического поведения хитозана, характерно псевдопластическое течение его растворов, при котором падение вязкости происходит уже при малых значениях скорости сдвига. Можно предположить, что это обусловлено разрушением различных по устойчивости ассоциатов макромолекул хитозана с ацетильными блоками различной длины. Как и для разбавленных растворов, стабильное поведение растворов хитозана достигается в результате разрушения внутримолекулярных водородных связей, при этом одновременно повышается вязкость системы за счет усиления межцепных контактов в полимере [59, 60].

В известной мере о существовании структурных различий между образцами хитозана с различным содержанием остаточных ацетильных групп и их влиянии на молекулярные характеристики свидетельствует зависимость корреляционных параметров в уравнениях Марка-Хаувинка для этих образцов от степени их деацетилирования.

В отличие от хитина, хитозан растворяется даже в разбавленных органических кислотах, например, в водном растворе уксусной кислоты. Субстанция на основе хитозана представляет собой порошок от белого до белого с желтоватым

оттенком цвета, или в виде беловатых, полупрозрачных гранул. Он хорошо растворим в кислых водных растворах, не растворим в воде и органических растворителях.

Показателем чистоты продукта является степень его деацелирования (85,0, 90,0 и 95,0%). Вязкость (1% раствор хитозана в 1% растворе уксусной кислоты) составляет 50–800 МПа·с. Процентное содержание в субстанции, качество и количество примесей определяет уровень цены на сырье, которая у разных производителей колеблется в пределах 1,5–300 дол США за кг. В чистом виде хитозан пока не производится.

Порошок или биомасса хитозана используется для производства в качестве пленко- и гелеобразователя в медицине, в качестве эмульгента, эмульгатора, антистатика при производстве косметики и парфюмерии; в пищевой промышленности при производстве молочных напитков, белковых концентратов пудингов, муссов, желе, кисломолочных продуктов и др. В качестве энтеросорбента его включают в состав кормов, в сельском хозяйстве для повышения продуктивности и качества продовольственного картофеля, других корнеплодов и пр.

При ферментативном гидролизе хитозана, получают олигосахариды низкомолекулярной фракции, которые обладают биосовместимостью и биоразрушаемостью до обычных для организма человека соединений. Эти олигосахариды хорошо проникают в такие биологические среды как кровь, лимфу, тканевую и суставную жидкость и при этом абсолютно не токсичны. Вышеупомянутые свойства позволяют использовать производные хитозана в качестве природных биокорректоров гомеостаза организма человека [59–61]:

- для стимуляции образования эндогенного интерферона, цитокинов, а также фагоцитарной активности элементов клеточного иммунитета;
- для связывания ионов тяжелых металлов, радионуклидов и других токсинов, повышая уровень неспецифической резистентности организма к неблагоприятным факторам окружающей среды;
- для ускорения процессов регенерации поврежденных тканей, нормализации функционального состояния микрофлоры кишечника, заживления поврежденных слизистых оболочек;
- для реализации в организме антиоксидантных и антимутагенных эффектов; для оптимизации процессов перекисного окисления и обновления структурных липидов клеточных мембран, а также выработки в организме ряда ферментов и гормонов.

Кроме указанных положительных свойств, у хитозана отмечают и гемостатические, бактериостатические [62–64], фунгистатические свойства [65]. Обнаружены иммуномодулирующий [66] и антиопухолевый эффекты, доказаны отсутствие иммунореактивности [58], способность к биодеградации [67], полному выводу из организма и

биостимуляции регенерационных процессов [68, 69].

Особая роль в развитии «лечебных нанотехнологий» принадлежит химии и технологии нановолокон из хитозана [29, 70–72], поскольку установлена его выраженная противовирусная активность [73–75]. Он обладает высокими сорбционными свойствами – способен к адсорбции небольших полярных молекул, пептидных и белковых лекарственных веществ, таких как факторы роста и также фрагментов ДНК, и может служить средством их доставки через слизистую оболочку носа и гастроэнтерального тракта [76]. Хитозан сочетает в себе химическую, биологическую и радиационную стойкость [52, 77], совместим с различными веществами – антисептиками, антибиотиками, сульфаниламидами, местными анестетиками и др. [78, 79].

Доказано, что хитозан в организме разлагается специфической группой ферментов на нетоксичные мономеры и достаточно быстро выводится [76, 80]. Конечным продуктом разложения хитозана является 2-аминоглюкан – естественный компонент полисахаридов организма, входящий в состав молекул гиалуроновой кислоты и гепарина [81].

При сульфировании всех аминокрупп хитозана проявляется антикоагулянтная активность. Сульфопроизводные хитозана приближаются в этом отношении к гепарину [82–84]. Лекарственные препараты на основе хитозана находят все более широкое применение для лечения ожоговых ран различной этиологии [85]. Так, искусственная кожа (мембраны и пленки из высокоочищенного высокомолекулярного хитозана) применяется для лечения ожогов и открытых экссудативных ран [86]. Результаты использования таких пленок показали существенное угнетение роста микрофлоры (стафилококка, протей, синегнойной палочки) и ускоренное заживление ожоговых ран [87]. Универсальный механизм селективного связывания хитозана с рецепторами сахаров на клеточной мембране обеспечивает бактериостатический эффект практически на любом виде микроорганизмов [88–89].

Для остановки наружных и внутренних кровотечений и для использования во время оперативных вмешательств, предложены препараты, полученные иммобилизацией фибриногена или других коагулянтов на губках из хитина [27, 78].

Исследование механизмов стимулирующего эффекта показало, что в основе лежит активация фазы биологического очищения раны. Это объясняется, прежде всего, повышением функциональной активности фагоцитов: ускорением их миграции в рану (очаг воспаления), а также усилением фагоцитарной активности макрофагов вследствие увеличения положительного заряда их поверхностной мембраны и активации механизмов кислородзависимой бактерицидности [90–91]. Ком-

плексы хитозана с кобальтом и марганцем стимулируют иммунный ответ, а с никелем или медью – увеличивают число циркулирующих эритроцитов и лейкоцитов и одновременно могут усилить или ослабить пролиферацию клеток в тимусе, костном мозгу и лимфатических узлах. Стимуляция или подавление зависит от природы металла, включенного в комплекс [92].

Анализ экспериментальных данных при изучении влияния нескольких лекарственных форм хитозана (раствор, гель, пленка) на процессе заживления кожной раны у крыс и кроликов, показал, что применение геля обеспечивает достоверное ускорение процесса репарации кожи и слизистых [93–94]. Установлено, что при прикладывании к ранам хитиновых повязок они ускоряют заживление, ослабляют боль и уменьшают образующийся шрам, не прилипают к ранам [76, 94–95]. Перспективны также коллатеновые губки с применением хитозана и антисептиков для лечения ран [89].

Предложено применение хитозана в стоматологической практике: для фиксации съемных протезов, в качестве наполнителей для лунок после удаления зубов. На основе хитозана созданы препараты для лечения пародонтита [98]. Используется хитозан и при комплексном лечении гемодинамических поражений у больных хроническим катаральным гингивитом с дисплазией соединительной ткани [99].

Хитозан используется для производства биораспадающихся шовных материалов. Эти шовные материалы оставались в ткани достаточно долго, до заживления, но затем медленно растворялись, следовательно, их не нужно было снимать. В отличие от многих других биораспадающихся шовных материалов, эти не вызывают аллергических реакций и не теряют своей прочности [53, 100].

В качестве вспомогательного средства в фармацевтической технологии хитозан используется для повышения скорости растворения лекарственных веществ. Следует отметить, что полимеры другой структуры – желатин, полиэтиленгликоль и др. – также вызывают увеличение скорости растворения лекарственных веществ при их совместном применении [101–104]. Однако для ряда веществ более выраженные эффекты наблюдали именно при применении хитозана [96].

Хитозан повышает сыпучесть порошкообразных смесей, причем в большей степени, чем, например, кристаллическая метилцеллюлоза. Прочность таблеток при этом возрастает, поэтому его используют в качестве разбавителя для прямого прессования таблеток, а также, для получения лекарственных форм с регулируемым высвобождением субстанции и создания препаратов пролонгированного действия [105].

Как вспомогательное вещество хитозан используют для получения тонких пленок, близких по свойствам к целлофановым [93, 106–109]. Они

обладают высокой прочностью, не гидролизуются водой и характеризуются высокой проницаемостью по отношению к ряду низкомолекулярных веществ, обладая при этом и лечебным действием [89]. Применение таких пленок создает условия для эффективного, пролонгированного, безопасного, контролируемого выделения лекарственных веществ [77, 109–111].

Кроме того, хитозан может применяться для переноски не только лекарственных препаратов, но и генов при клеточно-генной терапии [112].

Таким образом, биополимер хитозан обладает уникальными свойствами и биологической активностью, что позволяет широко использовать его в медицине и фармации [113–115].

3.2. Некоторые технологические особенности электроформования нановолокон из хитозана

Известно, что короткие нановолокна длиной менее пятитысячной доли миллиметра никак не действуют на легкие. Зато более длинные, достигая легочных полостей, застревают там и могут вызвать различные заболевания. Формование проводят в закрытой камере припостоянно функционирующей вытяжке в формовочной установке, что исключает попадание нановолокон в воздух рабочей зоны.

Электроформовочная установка NS LAB 500S (рис. 9) производства фирмы «ELMARCO» (Республика Чехия) позволяет получать широкий спектр нановолоконных материалов, в том числе и из растворов хитозана. Электроформовочная установка NS LAB 500S работает по методу безкапиллярного формования – образование волокон



Рисунок 9 – Внешний вид установки NS LAB 500S

происходит с поверхности раствора полимера, смачивающего волокнообразующий электрод [48].

Начиная с 2012 г. на данной установке ведется комплекс лабораторных исследований по получению нановолокон из растворов различных полимеров, в частности из растворов хитозана [116–122].

Плотность нанесения нановолоконного покрытия является одним из основных факторов, оказывающим влияние на эффективность заживляющего действия раневых покрытий на основе нановолокон хитозана, поскольку уникальность хитозана заключается в его химической природе как катионного биodeградируемого полимера с собственной физиологической активностью [123–124]. Получение покрытия определенной плотности возможно регулированием межэлектродного расстояния и напряжения при электроформовании нановолокон [46].

Межэлектродное расстояние является важным технологическим параметром, т.к. оказывает непосредственное влияние на время полёта струи и на напряженность электрического поля. Для формирования одиночных волокон время полета струи должно быть достаточным для того, чтобы большинство растворителя успело испариться из струи. При уменьшении межэлектродного расстояния струе нужно будет пройти меньшее расстояние чтобы попасть на подложку. Однако, при уменьшении межэлектродного расстояния также увеличивается действующая на струю сила электрического поля, что приводит к увеличению ее ускорения. В результате струе может не хватить времени для испарения растворителя до ее укладки на подложку [125].

При недостаточном межэлектродном расстоянии волокна могут склеиваться между собой из-за высокого содержания растворителя [126].

Низкие значения межэлектродного расстояния могут приводить к образованию дефектов в виде бусин [127]. Это происходит потому, что уменьшение межэлектродного расстояния оказывает схожий эффект с увеличением напряжения между электродами, увеличивая напряженность электрического поля, увеличивая при этом нестабильность струи, что способствует образованию дефектов в виде бусин.

Увеличение межэлектродного расстояния может приводить к уменьшению среднего диаметра получаемых волокон [128]. Это связано с тем, что при большем межэлектродном расстоянии у струи больше времени на вытяжку. Однако возможно и увеличение среднего диаметра волокон при уменьшении межэлектродного расстояния из-за снижения напряженности электрического поля [129].

В результате проведенных исследований выявлено, что увеличение межэлектродного расстояния приводит к снижению плотности нановолоконного покрытия (рис. 10) и получению нано-

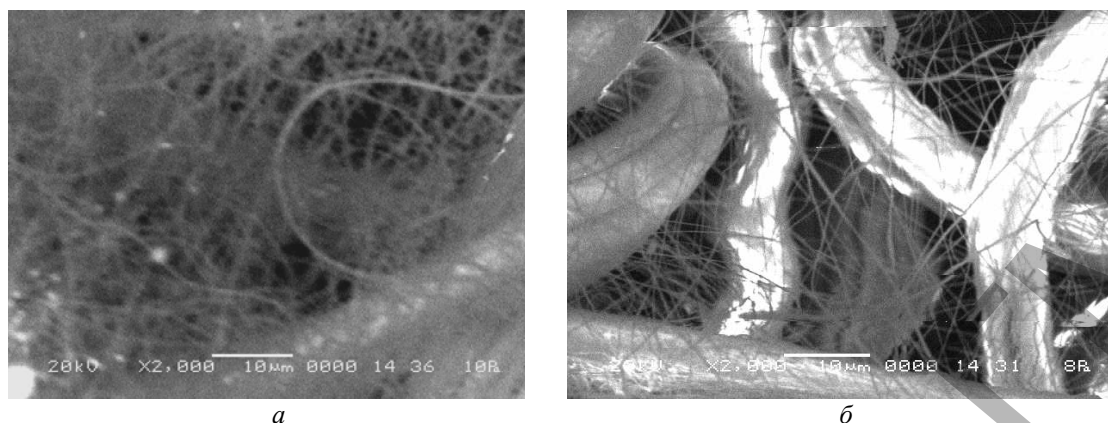


Рисунок 10 – Поверхность образцов материала с нановолоконным покрытием из хитозана при различном межэлектродном расстоянии: а – 125 мм; б – 175 мм

волокон с меньшим диаметром [130]. Причиной этого является тот факт, что при большем межэлектродном расстоянии у формируемой струи больше времени на вытяжку [13].

На основании полученных нами данных на установке «NS LAB 500S» установлено, что наиболее приемлемым значением межэлектродного расстояния при электроформовании нановолокон из хитозана является 125 мм. Для получения максимальной плотности нанесения нановолоконного покрытия необходимо использовать близкие к минимальным значения межэлектродного расстояния. Однако, чрезмерно низкие значения межэлектродного расстояния способствуют пробоем газового разряда с поверхности электродов, уменьшают время полета струи формирующего раствора, что приводит к недосушению и неполному вытягиванию волокон. Электроформование нановолоконного покрытия из хитозана при межэлектродном расстоянии 125 мм позволяет обеспечивать высокую производительность и безопасность проведения процесса, а также получение покрытия удовлетворительной плотности.

Высокое напряжение является основой процесса электроформования. Процесс электрофор-

мования начинается тогда, когда электростатические силы между зарядами, накопленными в формовочном растворе и электрическим полем между электродами преодолевают поверхностное натяжение формовочного раствора. Сила отталкивания между одноименными зарядами растягивает вязкоэластичную струю формовочного раствора [125].

Увеличение межэлектродного напряжения в большинстве случаев приводит к большей вытяжке струи формовочного раствора из-за увеличения кулоновских сил и напряженности электрического поля. При этом наблюдается уменьшение среднего диаметра волокон [126–129], а также ускоряется испарение растворителя из струи [131].

Однако, увеличение межэлектродного напряжения снижает время полета струи. При большем времени полета у струи больше времени на вытяжку и ориентацию, что может способствовать получению более тонких волокон [132]. При высоких значениях напряжения возможно образования дефектов. Форма дефектов может варьироваться от веретенообразных до сферических [133]. В некоторых случаях [125] наблюдается уменьшение количества дефектов при повышении на-

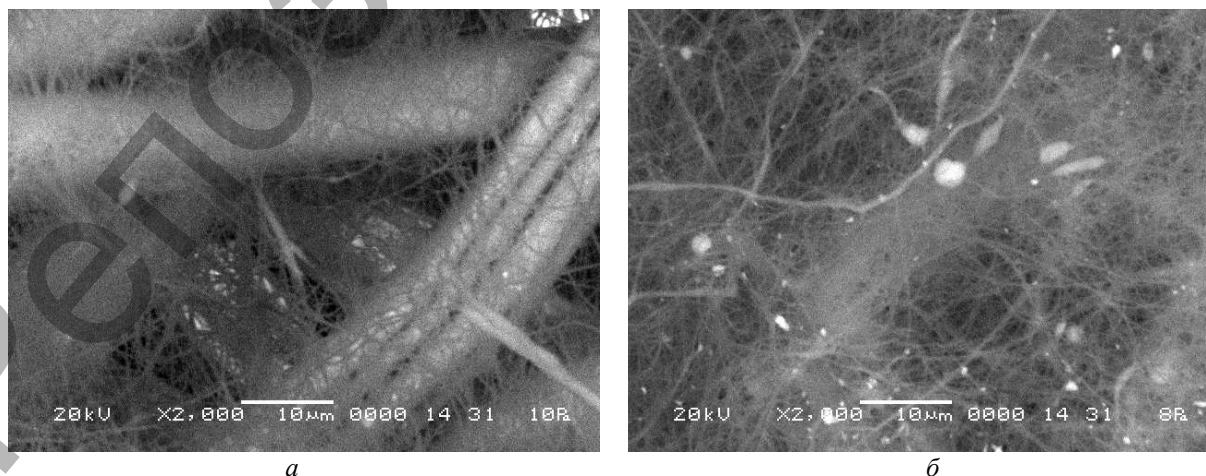


Рисунок 11 – Поверхность образцов материала с нановолоконным покрытием из хитозана при различном межэлектродном напряжении: а – 70 кВ; б – 80 кВ

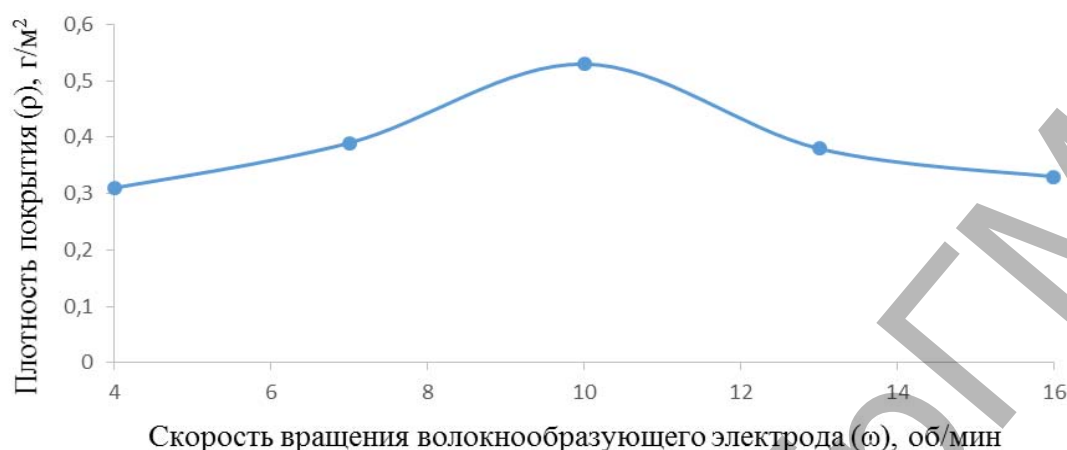


Рисунок 12 – Плотность нановолоконного покрытия из хитозана в зависимости от скорости вращения волокнообразующего электрода

пряжения из-за более сильного вытягивания струи формовочного раствора.

При использовании низковязких формовочных растворов повышение напряжения способствует расщеплению струи на более мелкие, что способствует уменьшению среднего диаметра получаемого волокна [134]. Также не рекомендуется использовать значения напряжения, близкие к максимальному значению напряжения, которое может обеспечить источник высокого напряжения (80 кВ) поскольку это быстро снижает срок службы источника высокого напряжения.

На основании анализа полученных результатов было выявлено, что с увеличением межэлектродного напряжения наблюдается образование сплошного и более плотного покрытия из нановолокон хитозана (рис. 11). Определение значения величины среднего диаметра нановолокон показало, что при значениях межэлектродного напряжения 60 и 65 кВ получаемые нановолокна имеют средний диаметр около 280 нм. Дальнейшее увеличение напряжения до 75 кВ приводит к получению нановолокон со средним диаметром около 240 нм. Минимальное значение среднего диаметра нановолокна наблюдается в случае проведения процесса электроформования при межэлектродном напряжении 80 кВ – около 200 нм.

Установлено, что электроформование нановолоконного покрытия из формовочного раствора хитозана необходимо проводить при 70–75 кВ, поскольку при данных условиях наблюдается относительно высокая производительность работы оборудования в нормальном режиме и получение нановолоконного покрытия с высокой плотностью. Экспериментальные данные свидетельствуют о росте плотности нанесенного нановолоконного покрытия с увеличением напряжения. Однако, увеличение напряжения способствует уменьшению времени формования, что может приводить к недосушению волокон до укладки на подложку и появлению дефектов.

При вращении волокнообразующий электрод смачивается формовочным раствором из которого в последствии формируются волокна. При низких значениях скорости вращения волокнообразующего электрода наблюдается нехватка формирующего раствора на поверхности волокнообразующего электрода, что снижает производительность процесса. При высоких значениях скорости вращения волокнообразующего электрода формовочный раствор не успевает полностью сформоваться на поверхности. В следствие этого происходит избыточное инициирование новых конусов Тейлора при том, что формование еще было возможно из имевшихся конусов, что отрицательно сказывается на производительности [13].

Определение плотности нановолоконного покрытия при различных скоростях вращения волокнообразующего электрода показало, что данный параметр практически не оказывает влияния на структуру нановолокон, но влияет на плотность получаемого покрытия (рис. 12).

Подобный характер изменения свойств обусловлен, вероятно, созданием наиболее приемлемых условий для формирования нановолоконного покрытия при определенной скорости вращения волокнообразующего электрода: при низких значениях скорости может наблюдаться нехватка формирующего раствора на его поверхности, что снижает производительность процесса, а при высоких значениях скорости вращения формовочный раствор не успевает полностью сформоваться на его поверхности [135].

Выводы

Анализ литературных данных показывает, что электроформование нановолокон из растворов полимеров является перспективным технологическим процессом, позволяющим получать материалы с уникальными свойствами. Рассмотрены принципиальная схема, основные стадии и параметры, определяющие процесс электроформова-

ния полимеров. Проведено сравнение ЭФВ процесса с ЭРЖ процессом. Рассмотрены основные свойства формовочного раствора и параметры процесса электроформования. Проведено сравнение различных принципиальных схем процесса, позволяющих получать нановолокна с различными свойствами. Показано что, биополимер хитозан обладает уникальными свойствами и биологической активностью, которые обуславливают его широкое использование в медицине и фармации.

К настоящему времени утверждены медико-технические требования, подготовлены технические условия и программа клинических испытаний для покрытий раневых с нановолокнами хитозана «хитомед-ранозаживляющие». В 2016 г. планируется утверждение технических условий и проведение клинических испытаний.

На основании полученных нами экспериментальных данных на установке «NS LAB 500S» установлено, что наиболее приемлемым значением межэлектродного расстояния при электроформовании нановолокон их хитозана является 125 мм, которое позволяет обеспечивать высокую производительность и безопасность проведения процесса, а также получать покрытия удовлетворительной плотности. Выявлено, что электроформование нановолоконного покрытия из формовочного раствора хитозана необходимо проводить при 70–75 кВ, поскольку при данных условиях наблюдается относительно высокая производительность работы оборудования в нормальном режиме и получение нановолоконного покрытия с высокой плотностью. Определение плотности нановолоконного покрытия при различных скоростях вращения волокнообразующего электрода показало, что данный параметр практически не оказывает влияния на структуру нановолокон, но влияет на плотность получаемого покрытия.

Литература

1. Перепелкин, К.Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К.Е. Перепелкин. – М: Химия, 1976. – 320 с.
2. Aragwal, S. Use of electrospinning technique for biomedical applications / S. Aragwal, J.H. Wendorff, A. Greiner // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 5603–5621.
3. Liao, S. Electrospun nanofibers: Work for medicine? / Liao S., Chan C.K., Ramakrishna S. // Front. Mater. Sci. China. – 2010. – Vol. 4, № 1. – P. 29–33.
4. Папков, С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. – М: Химия, 1971. – 346 с.
5. Сонина, А.Н. Получение нановолокнистых материалов на основе хитозана методом электроформования (обзор) / А.Н. Сонина [и др.] // Химические волокна. – 2010. – № 6. – С. 11–17.
6. US Patent 705691 / Morton W.J., 1902.
7. Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material: pat. № 2048651 USA, IPC D01D 5/00. / C.L. Norton; pat. 21.07.1936 // [Electronic resource] / United States Patent and Trademark Office. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nphparser?> – Date of access: 15.03.2014.
8. US Patent 2077373. Production of artificial fibers / Formals A., patented 13.04.1937.
9. US Patent 2109333. Artificial fiber construction / Formals A., patented 22.02.1938.
10. US Patent 2116942. Method and apparatus for the production of fibers / Formals A., patented 10.05.1938.
11. Коженков, В.И. Электрогидродинамическое распыление жидкости / В.И. Коженков, Н.А. Фукс // Успехи химии. – 1976. – № 45. – С. 2274.
12. Дружинин, Э.А. Производства и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э.А. Дружинин. – М.: Издат., 2007. – 280 с.
13. Филатов, Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю.Н. Филатов. – М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2001. – 231 с.
14. Петрянов, И.В. Волокнистые фильтрующие материалы ФП / И.В. Петрянов, В.И. Козлов, П.И. Басманов, Б.И. Огородников. – М.: Знание, 1968. – 78 с.
15. Басманов, П.И. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П.И. Басманов, В.Н. Кириченко, Ю.Н. Филатов, Ю.Л. Юров. – М.: Наука, 2003. – 271 с.
16. Филатов, Ю.Н. Физико-химические основы получения материалов ФП из термостойких полимеров и их исследование: дисс. канд. хим. наук: 01.04.19 – М., 1980. – 187 с.
17. Якушкин, М.С. Разработка термо-хемостойкого волокнистого фильтрующего материала ФПАД и исследование его свойств: дисс. канд. тех. наук: 05.17.15 / Якушкин Михаил Сергеевич. – М., 1983. – 165 с.
18. Шепелев, А.Д. Физико-химические основы получения волокнистых материалов из эластомеров для фильтрации жидкостей: дисс. канд. хим. наук: 02.00.06 / Шепелев Алексей Дмитриевич. – М., 1985. – 176 с.
19. Захарьян, А.А. Получение высокопрочных материалов ФП и исследование их свойств: дисс. канд. тех. наук: 05.17.15 / Захарьян Арам Арташесович. – М., 1983. – 152 с.
20. Шутков, А.А. Форирование и зарядка струй, капель и пленок слабопроводящих жидкостей в электрическом поле: автореферат дисс. док. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Шутков Александр Алексеевич. – Москва, 2008. – 46 с.
21. Process and apparatus for preparing artificial threads: pat. № 1975504 USA, IPC D01D 5/00. / A. Formhals; pat. 02.10.1934 // [Electronic resource] / United States Patent and Trademark Office. – Date of access: 15.03.2014.
22. Sangsanoh, P. Stability Improvement of Electrospun Chitosan Nanofibrous Membranes in Neutral or Weak Basic Aqueous Solutions / P. Sangsanoh, P. Supaphol // Biomacromolecules. – 2006. – V. 25. – P. 5221–5235.
23. Geng, X. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution / Geng X. [et al.] // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 5427–5432.
24. Penchev, H. Novel Electrospun Nanofibers Composed of Polyelectrolyte Complexes / H. Penchev [et al.] // Macromol. Rapid Commun. – 2008. – V. 29, Is. 8. – P. 677–681.
25. Ma, G. Preparation and characterization of composite fibers from organic-soluble chitosan and poly-vinylpyrrolidone by electrospinning / G. Ma [et al.] // Front. Mater. Sci. China. – 2010. – Vol. 4, № 1. – P. 64–69.
26. Spasova, M. Electrospun Chitosan-Coated Fibers of Poly(L-lactide) and Poly(L-lactide)/Poly(ethylene glycol): Preparation and Characterization / M. Spasova [et al.] // Macromol. Biosci. – 2008. – Vol. 8. – P. 153–162.
27. Дмитриев, Ю.А. Технология электроформования волокнистых материалов на основе хитозана: дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Ю.А. Дмитриев, МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М., 2011. – 143 с.
28. Ohkawa K. Chitosan Nanofiber / K. Ohkawa [et al.] // Biomacromolecules. – 2006. – Vol. 7, № 11. – P. 3291 – 3294.
29. Huang, Z. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites / Z. Huang [et al.] // Composites Science and Technology. – 2003. – Vol. 63. – P. 2223–2253.
30. Kumbar, S.G. Recent Patents on Electrospun Biomedical Nanostructures; An Overview / S.G. Kumbar [et al.] // Recent Patents on Biomedical Engineering. – 2008. – Vol. 1. –

- P. 68–78.
31. Schiffman, J.D. Chitin and Chitosan: Transformations Due to the Electrospinning Process / J.D. Schiffman [et al.] // *Polymer engineering and science*. – V. 49, Is. 10. – P. 1918–1928.
 32. Apparatus for electrically dispelling fluids: pat. № 692631 USA, IPC B05B 5/08, B05B 5/035, B05B 5/04. / J.F. Cooley; pat. 04.01.1902 // [Electronic resource] / United States Patent and Trademark Office. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nphParser>. – Date of access: 15.03.2014.
 33. Hualin, Wang. Получение электроформованием композитных нановолокон хитозан/полимолочная кислота и изучение их свойств / Wang Hualin, Ding Man, Zhai Lin-feng, Song Qiusheng, Jiang Shaotong // *Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng = Polym Mater. Sci. Technol. Eng.* – 2013. – Vol. 29, № 1. – С. 162–165.
 34. Ibrahim, Uslu. Получение волокон из смеси поливинилового спирта и хитозана, содержащих бор и их характеристика. Preparation of PVA/chitosan doped with boron composite fibers and their characterization / Uslu Ibrahim, Celikkan Hüseyin, Atakol Orhan, Aksu M. Levent // *Hecettepe J. Biol. Chem.* – 2008. – Vol. 36, № 2. – С. 117–122.
 35. Gupa, P. Electrospinning of linea homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent / P. Gupa [et. al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 4799–4810.
 36. Jeon, Y. Electrospinning of chitosan/PVA solution in deionized water / Y. Jeon [et al.] // *Applied chemistry*. – 2007. – Vol. 11, № 2. – P. 345–348.
 37. Fong, H. Beaded nanofibers formed during electrospinning / H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40. – P. 4585–4592.
 38. Zeng, J. Biodegradable electrospun fibers for drug delivery / J. Zeng [et al.] // *J. Control. Release*. – 2003. – Vol. 92, P. 227–231.
 39. Pillai, C.K.S. Electrospinning of Chitin and Chitosan Nanofibres / C.K.S. Pillai, C.P. Sharma // *Trends Biomater. Artif. Organs*. – 2009. – Vol. 22, № 3. – P. 175–197.
 40. Desai, K. Effect of spinning temperature and blend ratios on electrospun chitosan/poly(acrylamide) blends fibers / Desai K., Kit K. // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – P. 4046–4050.
 41. Desai, K. Morphological and Surface Properties of Electrospun Chitosan Nanofibers / K. Desai [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9. – P. 1000–1006.
 42. Gholipour, A. Optimization of chitosan-polyvinylalcohol electrospinning process by response surface methodology (RSM) / A. Gholipour, S.H. Bahrami, M. Nouri // *e-Polymers*. – 2010. – № 035.
 43. Klossner, R.R. Correlation of Chitosans Rheological Properties and its Ability to Electrospin / R.R. Klossner [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9. – P. 2947–2953.
 44. Kriegel, C. Electrospinning of chitosan-poly(ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions / C. Kriegel [et al.] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – P. 189–200.
 45. Spasova, M. Preparation of chitosan-containing nanofibres by electrospinning of chitosan/poly(ethylene oxide) blend solutions / Spasova M. [et al.] // *e-Polymers*. – 2004. – № 056.
 46. Duan, B. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide) / B. Duan [et al.] // *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* – 2004. – V. 15, № 6. – P. 767–811.
 47. Teo, W.E. A review on electrospinning design and nanofiber assemblies. / W.E. Teo, S. Ramakrishna // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 89–106.
 48. Официальный сайт компании Элмарко [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.elmarco.com. – Дата доступа: 01.04.2014.
 49. Кривошеев, С.А. Кровоостанавливающее самофиксируемое лекарственное средство / С.А. Кривошеев // *Хим.-фарм. журнал*. – 2003. – Т. 37, № 6. – С. 50–53.
 50. Вихорева, Г.А. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан-уксусная кислота-вода / Г.А. Вихорева, С.З. Роговина, О.М. Пчелко [и др.] // *ВМС*. – 2001. – Т. 43, № 6. – С. 1079–1084.
 51. Enzymic preparation of acid-free-water-soluble chitosan / A.V. Hyina, V.E. Tikhonov, A.I. Albulov, V.P. Varlamov // *Process Biochemistry*. – 2000. – Vol. 35, № 6. – P. 563–568.
 52. Дубинская, А.М. Применение хитина и его производных в фармации (обзор) / А.М. Дубинская, А.Е. Добротворский // *Хим.-фарм. журнал*. – 1989. – № 5. – С. 623–628.
 53. Xiao-min, Lin. Изготовление и характеристика сетчатых структур на основе хитозана, желатина, гиалуроната и гепарансульфата / Lin Xiao-min, Guan Shui, Ge Dan, Liu Tian-qing, Ma Xue-hu, Cui Zhan-feng // *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* – 2012. – Vol. 26, № 2. – С. 265–271.
 54. Гальбрайт, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гальбрайт // *Соросовский образовательный журн.* – 2001. – Т. 7, № 7. – С. 51–56.
 55. Рысакова, К.С. Обнаружение хитинолитической активности в пищеварительных органах гидробионтов Баренцева моря / К.С. Рысакова, В.Ю. Новиков, В.А. Мухин, С.И. Овчинникова // *Вестн. МГТУ (Мурманск)*. – 2006. – Vol. 9, № 5. – С. 786–791.
 56. Lukas, Hartl. Грибные хитиназы: разнообразие, механистические свойства и биотехнологический потенциал. Fungally chitinases: Diversity, mechanistic properties and biotechnological potential / Hartl Lukas, Zach Simone, Seidl-Seiboth Verena // *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* [ЭИ]. – 2012. – Vol. 93, № 2. – С. 533–543.
 57. Новоселов, Н.П. Современные представления о строении целлюлозы, хитина и хитозана. Механизм их растворения и биологическая активность / Н.П. Новоселов, Е.С. Сашина // *Биологически активные вещества в растворах*. – М.: Наука, 2001. – С. 363–397.
 58. Kubota, N. Structural diversity and functional versatility polysaccharides / N. Kubota, Y. Kikuchi / Ed. Dumitina S.N.Y.: Marcel Dekker Inc. – 1988. – Ch. 18. – P. 595–628.
 59. Скрябина, К.Г. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
 60. Riccardo, A.A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone / A.A. Riccardo // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – Vol. 76. – P. 167–182.
 61. Коровина, М.А. Разработка методологии и технологии создания лечебных текстильных и гидрогелевых аппликаций для направленной местной доставки лекарств при лучевой терапии онкологических заболеваний (теория и практика): дис. ... д-ра тех наук: 05.19.02 / М.А. Коровина. – М., 2011. – 399 с.
 62. Герасименко, Д.В. Антибактериальная активность водорастворимых низкомолекулярных хитозанов в отношении различных микроорганизмов / Д.В. Герасименко, И.Д. Авдиенко, Г.Е. Банникова [и др.] // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 301–306.
 63. Pospieszny, H. Effect of chitin derivatives on phytopathogenic bacteria // H. Pospieszny, L. Zolobovska, A. Makaviak / *Advances in chitin sciences* // Lyon. – Andre Publ. – 1996. – Vol. 1. – P. 476–481.
 64. Рысакова, К.С. Гликолитическая активность ферментного препарата из гепатопанкреаса камчатского краба *Paralithodes camtschaticus* / К.С. Рысакова, В.Ю. Новиков, В.А. Мухин, Е.М. Серафимчик // *Прикл. биохимия и микробиол.* – 2008. – Vol. 44, № 3. – С. 281–286.
 65. Kubota, N. Structural diversity and functional versatility polysaccharides / N. Kubota, Y. Kikuchi / Ed. Dumitina S.N.Y.: Marcel Dekker Inc. – 1988. – Chapt. 18. – P. 595–628.
 66. Кочкина, З.М. Влияние производных хитозана на репродукцию колифагов Т2 и Т7 / З.М. Кочкина, С.Н. Чирков // *Микробиология*. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 257–260.
 67. Dhanikula, A.B. Development and characterization of biodegradable chitosan films for local delivery of paclitaxel panchagnula / A.B. Dhanikula // *AAPS J.* – 2004. – № 6. – Article 27.
 68. Афзалетдинова, Н.Г. Получение, ранозаживляющее и противоязвенное действие комплекса хитозана с родионом / Н.Г. Афзалетдинова, Ю.И. Муринов, И.Р. Муллагалиев [и др.] // *Хим.-фарм. журнал*. – 2000. – Т. 34, № 5. – С. 26–27.

69. Ларская, М.В. Восьмилетний опыт применения ферментных биоактивных и хитозансодержащих препаратов в косметологии и пластической хирургии / М.В. Ларская // Фитотерапия, лазеротерапия, биологически активные вещества естественного происхождения (БАВЕП) в веке: Материалы науч. конф. – Черногловка, 2000. – С. 84–87.
70. Крыжановская, Е.В. Получение низкомолекулярного хитозана и изучение его антимикробных свойств / Е.В. Крыжановская, С.М. Шинкарев, М.А. Фролова, С.А. Гринь, А.И. Албулов, Е.А. Рубан, А.В. Гринь // Достиж. науки и техн. АПК. – 2008. – № 11. – С. 45–46.
71. Agawal, S. Use of electrospinning technique for biomedical applications / S. Agawal, H. Wendorff, A. Greiner // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 5603–5621.
72. Bhardwaj, N. Electrospinning: A fascinating fiber application technique / N. Bhardwaj, S. Kundu // Biotechnological advances. – 2010. – Vol. 28. – P. 325–347.
73. Чирков, С.Н. Противовирусная активность хитозана / С.Н. Чирков // Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 5–13.
74. Zakrzewska, Anna. Реакция изменения транскрипции у *Saccharomyces cerevisiae* в ответ на хитозан – соединение, нарушающее плазматическую мембрану. Transcriptional response of *Saccharomyces cerevisiae* to the plasma membrane-perturbing compound chitosan / Anna Zakrzewska, Andre Boorsma, Stanley Brul, Klaas J. Hellingwerf, Frans M. Klis // Eukaryot. Cell. – 2005. – Vol. 4, № 4. – С. 703–715.
75. Santhosh, S. Effect of chitosan supplementation on antitubercular drugs-induced hepatotoxicity in rats / S. Santhosh, T.K. Sini, R. Anandan, P.T. Mathew // Toxicology [ЭИ]. – 2006. – Vol. 219, № 1–3. – С. 53–59.
76. Боброва, Л.В. Энтеросорбция хитозаном у детей при воспалительных заболеваниях нервной системы (энцефаломиелополирадикулоневритах) / Л.В. Боброва, И.Н. Большаков, Р.В. Михальков // Сибирское медицинское обозрение. – 2001. – № 1. – С. 21–25.
77. Kumar, G. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions // G. Kumar, P.J. Smith, G.F. Payne // Biotechnol Bioeng. – 1999. – № 2. – P. 154–165.
78. Kas, H. Chitosan: properties, preparations and application to microparticulate systems / H. Kas // Chemical Abstracts. – 1998. – Vol. 128, № 2. – P. 622.
79. Сафронова, Т.М. Оценка антибактериального действия низкомолекулярного хитозана дисковым методом / Т.М. Сафронова, С.Н. Максимова, Е.В. Ситникова, О.В. Сахарова // Материалы 4 Съезда Общества биотехнологов России им. Ю.А. Овчинникова, Пушкино, 6–7 дек., 2006. – М., 2006. – С. 228.
80. Tomihata, K. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives / K. Tomihata, Y. Ikada // Biomaterials. – 1997. – Vol. 18, № 7. – P. 567–575.
81. Варламов, В.П. Некоторые аспекты химической и ферментативной модификации хитозана / В.П. Варламов, А.В. Ильина, С.В. Немцев [и др.] // Научные основы производства ветеринарных биологических препаратов: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. – М., 2000. – С. 377.
82. Kratz, G. Heparin-chitosan complexes stimulate wound healing in human skin / G. Kratz, C. Amander, J. Swedenborg [et al.] // Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery. – 1997. – Vol. 31, № 2. – P. 119–123.
83. Rao, S.B. Use of chitosan as a biomaterial: studies on its safety and hemostatic potential / S.B. Rao, C.P. Sharma // J. Mater Res. – 1997. – № 1. – P. 21–28.
84. Viktorova, G. Preparation and anticoagulant activity of a low-molecularweight sulfated chitosan / G. Viktorova, G. Bannikova, P. Stolbushkina // Carbohydrate Polymers. – 2005. – Vol. 62. – P. 327–332.
85. Хунафин, С.Н. Опыт применения пленчатых раневых покрытий на основе ПВС и хитозина в лечении пострадавших с ожоговой травмой / С.Н. Хунафин, Д.А. Байков, Р.Р. Муниров [и др.] // Новые медицинские технологии в хирургической и терапевтической практике в Республике Башкортостан: Материалы респ. науч.-практ. Конф. – Уфа, 2000. – С. 51.
86. Любарский, М.С. Применение хитозанового геля и ультратонотерапии в составе комплексной консервативной терапии у больных с лимфедемой и нижних конечностей / М.С. Любарский, А.И. Шевела, А.А. Смагин [и др.] // Проблемы лимфологии и эндозкологии: Материалы междунар. Симпоз.: посвящается 50-летию лимфологии в Сибири. – Новосибирск, 1998. – С. 175–176.
87. Sudarshan, N.R. Antibacterial action of chitosan / N.R. Sudarshan, D.G. Hoover, D. Knorr // Food Biotechnol. – 1992. – Vol. 6. – P. 257–272.
88. Chen, C.S. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to Oyster preservation / C.S. Chen, W.Y. Liao, G.J. Tsai // J. Food Protection. – 1998. – Vol. 61, № 9. – P. 1124–1128.
89. Muzarelli, R. Chitin / R. Muzarelli. – Oxford: Pergamon Press, 1977. – P. 112–113.
90. Knowles, J. Efficacy of chitosan, carvacrol, and a hydrogen peroxide-based biocide against foodborne microorganisms in suspension and adhered to stainless steel / J. Knowles, S. Roller // J. Food Prot. – 2001. – № 10. – P. 1542–1548.
91. Хасина, Э.И. Повышение хитозаном неспецифической резистентности организма при интоксикации липополисахаридом *E. coli* / Э.И. Хасина, М.Н. Сгребнева, В.Н. Давыдова, И.М. Ермак // Эфферент. терапия. – 2006. – Vol. 12, № 4. – С. 32–35.
92. Рашидов, С.Ш. Эффект влияния металлсодержащих комплексов хитозана на кроветворную и иммунную систему / Рашидов С.Ш., Арипова Т.У., Воропаева Н.Л., Хабибуллаев Б.Б., Батырбеков А.А., Пулатова С. // Докл. Акад. наук Респ. Узбекистан. – 2006. – № 2. – С. 53–56.
93. Роговина, С.З. Свойства пленок, полученных из смесей целлюлозы и хитозана / С.З. Роговина, Г.А. Вихорева, Т.А. Аكوпова [и др.] // ВМС. – 1999. – Сер. Б. – Т. 41, № 11. – С. 1839–1842.
94. Цикуш, Н.Н. О применении фенхизола в глазных лекарственных пленках / Н.Н. Цикуш, В.А. Головкин // Изыскание новых фармакологических средств: Тез. докл. всерос. студ. научн. конф. – Пермь, 1989. – С. 20.
95. Панарин, Е.Ф. Создание новых рассасывающихся матричных материалов на основе природных полисахаридов для культивирования клеток кожи человека, предназначенные для заместительной клеточной терапии / Е.Ф. Панарин, Л.А. Нудьга, В.А. Петрова, А.М. Бочек, Г.П. Пинаев, М.И. Блинова, Н.М. Юдинцева // Фундаментальные науки – медицине: конференция, Москва, 27–29 нояб., 2006: Тезисы докладов. – М., 2006. – С. 127–128.
96. Rocha, A.N.L. Permeation of drugs in chitosan membranes // A.N.L. Rocha, T.N.C. Dantas, J.L.C. Fonseca, M.R. Pereira. // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 84, № 1. – P. 44–49.
97. Тарланов, К.Р. Новое хитозановое покрытие для лечения трофических и ожоговых ран / К.Р. Тарланов // Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности «АСТИНТЕХ-2011»: Материалы Международной научной конференции молодых ученых в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.»), Астрахань, 17–19 мая, 2011: Направления «Биотехнология», «Информационные технологии». – Астрахань, 2011. – С. 68–70.
98. Шомина, О.А. Комплексное лечение флегмон челюстно-лицевой области с применением хитозана / О.А. Шомина, В.В. Богатов, В.М. Червинец // Фитотерапия, лазеротерапия, биологически активные вещества естественного происхождения (БАВЕП) в XXI веке: Материалы науч. конф. – Черногловка, 2000. – С. 180–181.
99. Самойлов, К.О. Ультраструктура клеток шиповатого эпителия десен больных дисплазией соединительной ткани при включении хитозана в комплексную терапию при хроническом гингивите / К.О. Самойлов, В.А. Шкурупий, Г.Н. Верещагина // Проблемы лимфологии и эндозкологии: Материалы междунар. симпоз.: посвящается 50-летию лимфологии в Сибири. – Новосибирск, 1998. – С. 244–245.

100. Елинсон, В.М. Исследование природного полимера на основе хитозана на стойкость к биодеструкции / В.М. Елинсон, Р.А. Нежметдинова, С.Б. Нестеров, В.Г. Жуховицкий // Материалы 18 междунар. научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники). – Москва, 6–8 сент., 2012. – С. 10.
101. Chen, T.H. In vitro protein-polysaccharide conjugation. Tyrosinase-catalyzed conjugation of gelatin and chitosan / T.H. Chen, H.D. Embree, L.Q. Wu // Biopolymers. – 2002. – Vol. 64. – P. 292–302.
102. Emoto, H. Characterization of rehydrated gelatin gels / H. Emoto, H. Kambic, J.F. Chen. // Artif Organs. – 1991. – № 12. – P. 29–34.
103. Албулов, А.И. Разработка и расширение сферы применения биологически активных препаратов на основе сырья природного происхождения / А.И. Албулов, М.А. Фролова, А.Я. Самуйленко, В.И. Еремец, Е.В. Шмидт // Материалы 4 Съезда Общества биотехнологов России им. Ю.А. Овчинникова, Пушкино, 6–7 дек., 2006. – М., 2006. – С. 8–10.
104. Белова, А.А. Синтез и исследование свойств полиферментных препаратов на основе протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба, целлюлозы и хитозана / А.А. Белова, В.Н. Филатов, Е.Н. Белова, И.В. Кузьмина, Н.С. Маркевичев // 4 Московский международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития», Москва, 12–16 марта, 2007: Материалы конгресса. – Ч. 2. – М., 2007. – С. 336–337.
105. Rao, S.B. Sterilization of chitosan: implications / S.B. Rao, C.P. Sharma // J. Biomater Appl. – 1995. – № 10. – P. 136–143.
106. Зоткин, М.А. Термомодификация и исследование строения хитозановых пленок / М.А. Зоткин, Г.А. Вихорева, Т.В. Смотровина [и др.] // Химические волокна. – 2004. – № 1. – С. 14–18.
107. Jin, J. Novel Chitosan-based films cross-linked by genipin with improved physical properties / J. Jin, M. Song, D.J. Hourston // Biomacromolecules. – 2004. – № 10. – P. 162–168.
108. Cervera, M.F. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols / M.F. Cervera, J. Heinämäki, K. Kiogars, A.C. Jørgensen // PharmSciTech. – 2004. – № 5. – Article 15. – P. 247–252.
109. Li, Q. Utilizing renewable resources to create functional polymers: chitosan-based associative thickener / Q. Li, E. Heatherd, B. Brianm [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36. – P. 3446–3454.
110. Maiquin, F.U. Study on absorption of chromium in solution by chitosan / F.U. Maiquin, Ping Zhang, Nanmo Tang et al. // Chemical Abstracts. – 1998. – Vol. 128. – № 1. – P. 662. – № 6854.
111. Kalinkevich, O. Разработка и характеристика недорогих композитных материалов медицинского [назначения] основанных на хитозане грибного мицелия и фосфате кальция. Development and characterization of low-cost medical composite materials based of fungal mycelium chitosan and calcium phosphate: Докл. 7 Parnas Conference on Biochemistry and Molecular Biology, Yalta, 2009 / O. Kalinkevich // Укр. біохім. ж. – 2009. – Т. 81, № 4. – С. 298.
112. Hu-Li, Jiang. Gene delivery to stem cells by combination of chitosan-graft-polyethylenimine as a gene carrier and E-cadherin-IgG Fc as an extracellular matrix / Jiang Hu-Li, Nagaoka Masato, Kim You-Kyoung, Arote Rohidas, Jere Dhananjay, Park In-Young, Akaike Toshihiro, Cho Chong-Su // J. Biomed. Nanotechnol. [KЭ]. – 2007. – Vol. 3, № 4. – P. 377–383.
113. Тарасенко, Г.А. Экспериментальное обоснование гипохолестеринемического действия хитозана из панциря камчатского краба / Г.А. Тарасенко // Мат. V научн.-практ. конф. – М., 1999. – С. 198–199.
114. Трескунов, К.А. Биологически активные добавки к пище на основе хитозана и сухих экстрактов сборов лекарственных растений / К.А. Трескунов, Л.В. Погорельская, Б.А. Комаров // Практическая фитотерапия. – 2000. – № 3. – С. 58–59.
115. Chen, S. Searching after natural chitosan from cell wall of *Rhizopus Oryzae* / S. Chen // Chemical Abstracts. – 1998. – Vol. 128, № 2. – P. 465.
116. Прокопчук, Н.Р. Нановолокна из природного биополимера хитозана: получение, свойства, применение / Н.Р. Прокопчук, В.В. Мулярчик, В.Д. Меламед // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 43–49.
117. Prokopchuk, N. The Nanospider Technology in Process of Chitosan Nanofibers Formation / N. Prokopchuk, V. Luhin, K. Vishnevskij, D. Prishchepenko, Zh. Schashok, P. Zhukowski // 9-th International conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation». – Закопане, Польша, 23–26 июня 2015. – С. 103.
118. Прищепенко, Д.В. Получение нановолокон из раствора хитозана методом электроформования / Д.В. Прищепенко, Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок // Материалы Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск, 26–28 ноября, 2014. – С. 162–165.
119. Прокопчук, Н.Р. Технология электроформования нановолокон из хитозана / Н.Р. Прокопчук, А.А. Рыбаков, В.Д. Меламед, Д.В. Прищепенко, Ж.С. Шашок, Данишевский В.Н. // Сборник докладов научно-практ. семинара «Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки». – 14 июля 2015 г. – Минск, Центральная научн. библ. им Я. Коласа НАН Б / ОАО «ГИАП». – Гродно: Изд. ОАО «ГИАП». – С. 4–6.
120. Прокопчук, Н.Р. Получение нановолокон из биополимера хитозана / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский, Д.В. Прищепенко, В.Ф. Шкодиц // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 7. – С. 115–118.
121. Прокопчук, Н.Р. Особенности свойств формовочного раствора и нановолокон из биополимера хитозана / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский, Д.В. Прищепенко // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2015. – № 4 (177). – С. 55–60.
122. Prokopchuk, N. Formation of Chitosan Nanofibers by electrospinning method / N. Prokopchuk, Zh. Schashok, K. Vishnevskij, D. Prishchepenko // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: applications and properties». – 2015. – Vol. 4, № 2. – P. 02NABM08-1–02NABM08-3.
123. Меламед, В.Д. Раневые покрытия на основе нановолокон хитозана: экспериментальное обоснование и первый клинический опыт лечения трофической язвы варикозного генеза / В.Д. Меламед, Р.Н. Прокопчук, А.А. Рыбаков, В.Н. Данишевский // Международный конгресс «Славянский везный форум». – Витебск, 28–29 мая 2015 г. – С. 185–186.
124. Меламед, В.Д. 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, Г.В. Астремская, Р.Р. Жмайль // Сборник докладов научно-практ. семинара «Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки». – 14 июля 2015 г., г. Минск, Центральная научн. библ. им Я. Коласа НАН Б / ОАО «ГИАП». – Гродно: Изд. ОАО «ГИАП». – С. 7–9.
125. Ramakrishna, S. An introduction to Electrospinning and nanofibers. / S. Ramakrishna, K. Fujihara, M. Zuwei. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. – 382 p.
126. Buchko, C.J. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films / C.J. Buchko [et. al.] // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P. 7397–7407.
127. Megelski, S. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers / S. Megelski [et. al.] // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – P. 8456–8466.
128. Ayutsede, J. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven

- mat. / J. Ayutsede [et.al] // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 1625–1634.
129. Lee, J.S. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning / J.S. Lee [et. al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 93. – P. 1638–1646.
130. Prokopchuk, N. SEM investigation of chitosan nanofibers produced by Nanospider technology / N. Prokopchuk, V. Luhn, K. Vishnevskii, Zh. Shashok // X-th International conference «Ion implantation and other applications of ions and electrons» Ion-2014 // Kazimierz Dolny, Poland, June 23–26, 2014. – P. 118.
131. Pawlowski, K.J. Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin / K.J. Pawlowski [et. al.] // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 1309–1314.
132. Zhao, S.L. Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions / S.L. Zhao // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 91. – P. 242–246.
133. Zhong, X.H. Structure and process relationship of Electrospun bioabsorbable nanofiber membranes / X.H. Zhong // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 4403–4412.
134. Demir, M.M. Electrospinning of polyurethane fibers / M.M. Demir [et. al.] // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 3303–3309.
135. Ayutsede, J. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat. / J. Ayutsede [et.al] // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 1625–1634.

Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Prishchepenko D. V., and Melamed V. D.
Nanofibres electrospinning from chitosan solutions (a review).

The review deals with the electrospinning of nanofibres from polymer solutions, in particular electrospinning of chitosan solutions. Fundamentals of electrospinning method, main technological parameters of the process, and properties of the solution and their impact on the process and the morphology of the nanofibers are reviewed. A comparison of various schemes for implementing the electrospinning process is described. The data about the peculiarities of the process of electrospinning solutions of chitosan on NS Lab 500S is presented.

Keywords: electrospinning, chitosan, nanofiber, solution, electrode.

Поступила в редакцию 10.11.2015.

© Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, Д. В. Прищепенко, В. Д. Меламед, 2015.