

СЕКЦИЯ 4. «СОВРЕМЕННЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

УДК 677.4

DOI: 10.37816/eeste-2025-3-154-157

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE CHITOSAN / POLYVINYL ALCOHOL SPINNING SOLUTION ON THE ELECTROSPINNING MODES

Дмитрий Борисович Рыклин, Михаил Сергеевич Карнилов,

Мария Александровна Демидова,

Dzmitry B. Ryklin, Mikhail S. Karnilov, Maria A. Demidova

Витебский государственный технологический университет, Беларусь, Витебск

Vitebsk State Technological University, Belarus, Vitebsk

(e-mail: ryklin-db@mail.ru)

Аннотация: Проведены исследования процесса электроформования нановолокнистых материалов из смешанных прядильных растворов хитозана и поливинилового спирта. Определено влияние содержания волокнообразующих полимеров и растворителей на рациональные режимы процесса электроформования.

Abstract: The electrospinning process of nanofibrous materials from blended spinning solutions of chitosan and polyvinyl alcohol has been studied. The influence of the content of fiber-forming polymers and solvents on the rational electrospinning modes has been determined.

Ключевые слова: электроформование, нановолокна, раневая повязка, хитозан, поливиниловый спирт.

Keywords: electrospinning, nanofibers, wound dressing, chitosan, polyvinyl alcohol.

Кожа составляет примерно восемь процентов веса тела и служит первой линией обороны организма. Кожные раны представляют собой значительную проблему в сфере медицинской помощи из-за их распространенности и разнообразных причин [1]. Кожные раны, особенно открытые, очень восприимчивы к инфекциям, и чрезмерное использование антибиотиков для лечения этой проблемы оказывает пагубное воздействие как на окружающую среду, так и на здоровье человека. Как преобладающая глобальная проблема, все больше исследуются новые альтернативы, направленные на смягчение распространенности заболеваний и минимизацию неблагоприятных последствий для здоровья.

Последние достижения в области науки и техники проложили путь для широкого спектра материалов и способов изготовления раневых повязок. Обычно используемые материалы в этой области включают целлюлозу, коллаген, желатин, хитозан, гиалуроновую кислоту, фиброн шелка, полиуретан, полиэтиленгликоль, полимолочно-гликоловую кислоту, и поликапролактон. Среди них хитозан особенно выделяется благодаря своему уникальному сочетанию биосовместимости, гемостатических свойств, антимикробной активности, способностью заживления ран, регенерации тканей и относительно небольшой стоимости [2-4].

Хитозан является перспективным антимикробным средством, применяемым при разработке целого ряда средств – антибактериальных, антивирусных, антигрибковых и антипаразитарных. Также хитозан, как правило, более эффективен при острых ранах, но его эффективность может быть снижена при хронических или инфицированных ранах из-за сложной микробной среды. Уровни влажности, pH и наличие протеаз или биопленок могут влиять на антибактериальную эффективность хитозана, при этом оптимальная эффективность

достигается в кислых, умеренно влажных условиях, свободных от чрезмерной бактериальной защиты [5]. Соответственно, для достижения оптимальных антибактериальных результатов широкого спектра действия необходимо сочетать хитозан с другими антимикробными веществами или методами лечения.

Электроформование – это метод получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур, которые могут имитировать естественный внеклеточный матрикс. Нановолокнистая и пористая структура конструкций, полученных с помощью этого метода, улучшает кислородный обмен тканей с окружающей средой, хорошо подходит для развития клеток, способствует адгезии человеческих фибробластов и позволяет повторить их характерную форму. Кроме того, большая площадь поверхности электроформованных материалов и особенности их структуры делают возможным создание инкапсулированных нановолокнистых материалов с активными компонентами, что обеспечивает эффективное их высвобождение [6].

Однако, при получении материалов и покрытий из хитозана методом электроформования имеются некоторые трудности. Поликатионная структура и сильные внутримолекулярные водородные связи хитозана делают его сложным для электроформования [7]. Однако это ограничение можно преодолеть, смешивая его с другими полимерами, отличающимися повышенными электроформовочными свойствами: поливиниловым спиртом (ПВС), поликапролактоном, полиэтиленгликолем, полимолочной кислотой и другими [8].

Среди них ПВС примечателен тем, что он может эффективно смягчать отталкивающие взаимодействия между цепями хитозана, снижая вязкость растворов хитозана и усиливая молекулярное запутывание [9].

ПВС — это водорастворимый полукристаллический полимер с привлекательными химическими и биологическими свойствами, что делает его пригодным для различных биомедицинских применений [10]. Также немаловажным фактором является тот факт, что ПВС при применении для создания раневых покрытий проявляет низкую адгезию к ране, отличается биодеградируемостью и нетоксичностью, что исключает риски травматизации раневой поверхности при использовании. Добавление ПВС в раствор хитозан также повышает механические характеристики полученного раневого материала за счет создания межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и устранения недостатков повязки [11].

Можно предположить, что нанесение на раневые повязки покрытий из растворов, содержащих хитозан и поливиниловый спирт, позволит создать эффект постепенного растворения этих покрытий под действием выделений из раны и таким образом достигнуть заданной последовательности высвобождения дополнительно вводимых в них активных веществ.

Целью представленного исследования являлось определение влияния составов прядильных растворов, содержащих хитозан и поливиниловый спирт на рациональные режимы процесса электроформования.

Одной из проблем, возникающих при получении растворов, содержащих поливиниловый спирт и хитозан, является различия в применяемых для каждого из компонентов растворителей. Как указывалось ранее, ПВС является водорастворимым полимером, в то время как одним из наиболее часто используемых веществ для растворения хитозана является уксусная кислота. Данные растворители испаряются с разной интенсивностью, в связи с чем их содержание оказывает существенное влияние на процесс электроформования наряду с содержанием полимерных компонентов.

Для получения прядильных растворов использовался крабовый хитозан (степень деацетилирования – 85 %) и ПВС марки Arkofil.

Для проведения исследований было подготовлено 6 вариантов прядильных растворов, характеристика которых представлена в таблице 1. Содержание ПВС в получаемых материалах без учетов остаточного содержания растворителей составляло от 20 до 60 %. При

этом одинаковые по составу материалы вырабатывались из растворов, существенно отличающихся содержанием и соотношением растворителей.

Получение нановолокнистых покрытий осуществлялось на установке Fluidnatek LE-50 с использованием специально разработанной прядильной головки, обеспечивающей стабильный процесс электроформования при расстоянии между эмиттером и коллектором, равном 4 см, что существенно меньше значения, устанавливаемого в случае применения стандартной прядильной головки. Предыдущие исследования показали, что уменьшение расстояния между прядильными электродами приводит повышению диаметра нановолокон, что способствует снижению скорости биодеградации [12].

Для каждого варианта осуществлялся выбор такого сочетания режимов работы установки, при которых достигался стабильный процесс электроформования с максимальным расходом прядильного раствора.

Таблица 1 – Составы прядильных растворов и рациональные параметры процесса электроформования.

Параметры	Варианты					
	1	2	3	5	6	4
Состав прядильного раствора:						
- хитозан	4,00 %	3,50 %	3,00 %	4,00 %	3,50 %	3,75 %
- ПВС	1,00 %	1,50 %	2,00 %	1,00 %	1,50 %	2,50 %
- уксусная кислота	68,40 %	59,85 %	51,30 %	60,80 %	53,20 %	57,00 %
- вода	26,60 %	35,15 %	43,70 %	34,20 %	42,70 %	36,75
Состав получаемого материала*:						
- хитозан	80 %, 20%	70 %, 30 %	60 %, 40 %	80 %, 20%	70 %, 30 %	60 %, 40 %
Расход, мл/ч	1,6	1,8	1,7	1,3	1,4	3,2
Потенциал эмиттера, кВ	22	24	24	22	25	23
Потенциал коллектора, кВ	-6	-7	-6	-5	-6	-6

* - при условии полного испарения растворителей

Анализируя представленные результаты эксперимента, можно сделать следующие выводы. На расход прядильного раствора существенное влияние оказывает, как соотношение волокнообразующих полимеров, так и содержание растворителей. Эффективность процесса повышается с увеличением содержания в растворе поливинилового спирта и уксусной кислоты. Сопоставляя данные для вариантов 1 и 4, можно отметить, что при одинаковом содержании полимерных составляющих растворов снижение содержания в них уксусной кислоты на 7,6 % привело к существенному уменьшению производительности процесса. Аналогичный результат получен и для вариантов 2 и 5. Однако, сравнивая варианты 1 и 2 (также как и 5 и 6), заметно некоторое повышение производительности за счет увеличения содержания в растворе ПВС. При этом для достижения максимального расхода необходимо было повысить потенциалы коллектора и эмиттера. Однако при дальнейшем увеличении содержания ПВС в растворе, сопровождающему снижением содержания уксусной кислоты (вариант 3 в сравнении с вариантом 2) расход раствора несколько снижается. Совместное положительное влияние двух компонентов (ПВС и уксусной кислоты) хорошо заметно в варианте 6. Сравнивая полученные данные для вариантов 3 и 6, можно отметить, что при одинаковом содержании волокнообразующих компонентов в получаемом материале, увеличение содержания ПВС и уксусной кислоты в прядильном растворе привело к росту расхода почти в 2 раза.

Выводы

В результате проведения экспериментальных исследований установлено, что расход прядильного раствора увеличивается при повышении содержания в нем поливинилового спирта и уксусной кислоты.

Можно рекомендовать для получения материалов и покрытий из крабового хитозана в сочетании с поливиниловым спиртом использовать растворы с содержанием уксусной кислоты не менее 57 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beam J.W. Management of superficial to partial-thickness wounds. *Journal of Athletic Training*. 2007. V. 42 (3). P. 422-424.
2. Yilmaz A. Antibacterial activity of chitosan-based systems. *Functional chitosan: Drug Delivery and Biomedical Applications*. 2019. P. 457-489.
3. Feng [et al.] Chitosan-based functional materials for skin wound repair: Mechanisms and applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. V. 9. Art. 650598.
4. Yang [et al.] Poly(vinyl alcohol)/chitosan/sodium alginate composite blended membrane: Preparation, characterization, and water-induced shape memory phenomenon. *Polymer Engineering and Science*. 2022. V. 62 (5). P. 1526-1537.
5. Zhuang C. [et. al.] Core-shell nanofibers electrospun from O/W emulsions stabilized by the mixed monolayer of gelatin-gum Arabic complexes. *European Polymer Journal*. 2020. V. 107 (2020). Art. 105980.
6. Vijayan A. [et al.] ECM-mimicking nanofibrous scaffold enriched with dual growth factor carrying nanoparticles for diabetic wound healing. *Nanoscale advances*. 2021. V. 3 (11). P. 3085-3092.
7. Parvinnasab A. [et. al.] Antibacterial nanofibrous wound dressing mats made from blended chitosan-copper complexes and polyvinyl alcohol (PVA) using electrospinning. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2024. Vol. 8. Art. 100564.
8. Garcia Garcia C.E. [et. al.] Electrospun biomaterials from chitosan blends applied as scaffold for tissue regeneration. *Polymers*. 2021. V. 13 (7) (2021). Art. 1037.
9. Olvera Bernal R.A. [et. al.] Chitosan/PVA nanofibers as potential material for the development of soft actuators. *Polymers*. 2023. V. 15 (9) (2023). Art. 2037.
10. Kim H. [et. al.] Poly(vinyl alcohol)/hydrothermally treated tannic acid composite films as sustainable antioxidant and barrier packaging materials. *Progress in Organic Coatings*. 2023. V. 174 (2023). Art. 107305.
11. Panda P.K. [et al.] Development of Poly(vinyl alcohol)/regenerated chitosan blend film with superior barrier, antioxidant, and antibacterial properties. *Progress in Organic Coatings*. 2023. V. 183 (2023). Art. 107749.
12. Рыклин Д. Б. Влияние межэлектродного расстояния на морфологию электроформованных нановолокнистых материалов = Influence of interelectrode distance on the morphology of electrospun nanofibrous webs / Д. Б. Рыклин, М. А. Демидова, М. С. Карнилов // Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления : сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума IV Международного Косыгинского Форума «Проблемы инженерных наук: формирование технологического суверенитета», Москва, 20–22 февраля 2024 г. : в 2 ч. / ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина». – Москва, 2024. – Ч. 1. – С. 283–287.