

**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, фиброин шелка, полиуретан, полиэтиленгликоль, полимолочно-гликолевую 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, противовирусных, 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 биodeградируемостью 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 учета 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 биodeградации [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 %,	70 %,	60 %,	80 %,	70 %,	60 %,
- ПВС	20%	30 %	40 %	20%	30 %	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, сопровождающемся 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.