

5-10-2019

## Electrospinning of chitosan blended polyvinyl alcohol nanofibers

Dilfuza Sattarova

*Namangan State University*

Murodhon Kodirkhanov

*Namangan State University*

Sayora Rashidova

*Director of the Institute of Physics and Chemistry of Polymers*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/namdu>



Part of the [Education Commons](#)

---

### Recommended Citation

Sattarova, Dilfuza; Kodirkhanov, Murodhon; and Rashidova, Sayora (2019) "Electrospinning of chitosan blended polyvinyl alcohol nanofibers," *Scientific Bulletin of Namangan State University*. Vol. 1 : Iss. 1 , Article 6.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/namdu/vol1/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific Bulletin of Namangan State University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [brownman91@mail.ru](mailto:brownman91@mail.ru).

---

## Electrospinning of chitosan blended polyvinyl alcohol nanofibers

Cover Page Footnote

???????

Erratum

???????

## ФОРМОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СМЕСИ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

<sup>1</sup>Саттарова Дилфуза Максудовна

<sup>2</sup>Кодирханов Муродхон Рашидхонович

<sup>3</sup>Рашидова Сайёра Шарафовна

<sup>1</sup>Докторант кафедры Химии Наманганского государственного университета

<sup>2</sup>к.х.н. доцент Наманганского государственного университета,

<sup>3</sup>академик, д.х.н. профессор директор Института физики и химии полимеров  
АНРУЗ,

**Аннотация:** Данная работа посвящена изучению особенностей формирования нановолокон на основе хитозана (ХЗ) и поливинилового спирта (ПВС) методом электроспиннинга, а также было рассмотрено состояние вопроса на основе обзора литературных данных. Были проведены попытки получения нановолокон ХЗ *Вотбух тоғи* в различных условиях процесса. Концентрация растворов ХЗ/ПВС было варьировано от 3 до 6% в исследованиях. Морфология волокон было исследовано методом Сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

**Ключевые слова:** хитозан, поливиниловый спирт, электроспиннинг, нановолокна, морфология

## ЭЛЕКТРОСПИННИНГ УСУЛДА ХИТОЗАН ВА ПОЛИВИНИЛ СПИРТИ АСОСИДАГИ АРАЛАШМАДАН НАНОТОЛАЛАР ХОСИЛ ҚИЛИШ

<sup>1</sup>Саттарова Дилфуза Максудовна

<sup>2</sup>Кодирханов Муродхон Рашидхонович

<sup>3</sup>Рашидова Сайёра Шарафовна

<sup>1</sup>Наманган давлат университети Кимё кафедраси таянч докторанти

<sup>2</sup>Наманган давлат университети к.ф.н., доцент.

<sup>3</sup>Ўз РФА Полимерлар физикаси ва кимёси институти директори, к.ф.д,  
профессор, академик.

**Аннотация:** Мазкур иш хитозан (ХЗ) ва поливинил спирти (ПВС) аралаш эритмаларидан, электроспиннинг орқали нанотолалар олиш жараёнини ўрганишга бағишланган, шу билан бирга адабиётлар шархи орқали ушбу масалани хозирги ҳолати кўриб чиқилди. ХЗ *Вотбух тоғи* нанотолаларини олишга қаратилган харажатлар турли шароитларда амалага оширилди. ХЗ/ПВС эритмалар концентрасиялари тадқиқотлар 3 дан 6% оралигида олиб борилган. Толаларни морфологияси Сканерлайдиган электрон микроскопия орқали ўрганилди.

**Калит сўзлар:** хитозан, поливинил спирти, электроспиннинг, нанотола, морфология

## ELECTROSPINNING OF CHITOSAN BLENDED POLYVINYL ALCOHOL NANOFIBERS

1Sattarova Dilfuza Maksudovna

2Kodirkhanov Murodhon Rashidhonovich

3Rashidova Sayora Sharafovna

1 Doctoral student of the Department of Chemistry of Namangan State University  
2k.kh.n. Associate Professor of Namangan State University,  
Academician, Doctor of Chemistry Professor, Director of the Institute of Physics and  
Chemistry of Polymers

**Abstract:** *This work is dedicated to study the process of producing nanofibers from blended polymer solutions of chitosan and polyvinyl alcohol, and the status of the issue was reviewed based on a review of literature data. The concentration of chitosan / PVA solutions varied from 3 to 6% in the studies. The morphology of the fibers was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM).*

**Key words:** *chitosan, polyvinyl alcohol electrospinning nanofiber, morphology.*

**Введение.** Электроформование (ЭФ) или электроспиннинг (ЭС) прямой и универсальный метод получения нановолокон (НВ) из различных растворов полимеров, который приводит к формированию ультратонких волокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора [1].

Синтетические полимеры повышают волокнообразование хитозана (ХЗ), взаимодействуя с жесткой структурой ХЗ и таким образом, уменьшают содержание свободных аминогрупп в молекуле. Добавление синтетических полимеров способствует протонированию ХЗ, ограничивая таким путём формирование продолжительных нановолокон (НВ).

Ohkawa и др. [2] в своей работе исследовали электроспиннинг хитозана в растворителе муравьиная кислота, но процесс электроспиннинга стал возможным только при добавлении малого количества ПВС. Гомогенные (неразветвлённые, без дефектов) волокна со средним диаметром 120 нм были достигнуты при соотношении ХЗ и поливинилового спирта (ПВС) 50:50.

Zhang и др. [3] утверждают, что более высокое значение тока усиливает струю, тем самым способствует увеличению диаметра формируемых волокон ПВС.

Известно множество работ по формированию смесей растворов ХЗ с синтетическими полимерами поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленоксид (ПЭО), полилактидная кислота (ПЛА), полиэтилентерефталат (ПЭТ), нейлон-6 и др. Нановолокна из этих растворов отличаются от НВ чистого ХЗ своими улучшенными механическими и антибактериальными свойствами, биосовместимостью, которые появились благодаря добавленным синтетическим полимерам.

ПВС является нетоксичным, биосовместимым и биоразлагаемым полимером в связи, с чем применяется в различных сферах биомедицины в качестве костного имплантата [4] и искусственных органов [5].

Благодаря тому, что ПВС имеет хорошее волокнообразующее свойство известно множество работ по получению НВ из его смесей с ХЗ методом ЭС. Нановолокна со средним диаметром между 20 и 100 нм были получены из 82.5%

деацетилированного ХЗ ( $M_w=1600$  кДа) в смеси с ПВС ( $M_w=124-186$  кДа) в 2% v/v водном растворе уксусной кислоты [6]. Формирование качественных НВ без дефектов в виде бусинок было достигнуто при повышении содержания ПВС.

Paipitak и др. [7] изучали процесс формирования нановолокон из смеси растворов ПВС/ХЗ методом ЭС. Были проведены исследования растворов в концентрациях 3-5% в массовом соотношении ПВС/ХЗ 80:20 в 2% уксусной кислоте. Оптимальная концентрация раствора 5% привела к максимальному формированию ровных неразветвлённых НВ со средним диаметром 100 нм.

Процессом ЭС были получены также НВ из водного раствора смеси ХЗ/ПВС/акриловая кислота с подбором концентрации ХЗ, ПВС и акриловой кислоты [8].

В данной работе был изучен процесс ЭС хитозана *Bombyx mori*, а также смеси растворов ХЗ/ПВС с целью получения нанокompозитных волокон. Морфология и диаметр нановолокон были охарактеризованы методом СЭМ. Исследовалось влияние концентрации раствора ХЗ/ПВС и соотношения полимеров в растворе на морфологию НВ.

### **Экспериментальная часть**

Источником хитозана для формирования нановолокон является куколки тутового шелкопряда *Bombyx mori* (Узбекистан) и ПВС ( $M_w=80$  кДа). В качестве растворителя использовали водные растворы уксусной (Beijing Chem. Works, Beijing SHJI) и трифторуксусной кислоты (компания Aladdin chemistry, Китай) различной концентрации. Уксусную кислоту или трифторуксусную кислоту разбавляли дистиллированной водой до нужной концентрации, приготовленным раствором заливали навеску хитозана.

SEM аппарат марки JSM-5610 для изучения морфологии волокон. Степень деацетилирования в образцах ХЗ исследовали с помощью метода кондуктометрического титрования с проведением опытов на приборе ЕС 214

### **Электроспиннинг растворов хитозана и поливинилового спирта**

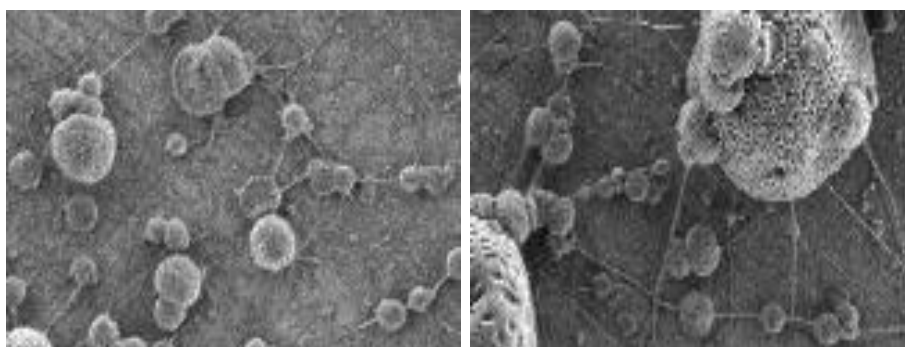
Методом депротенирования и деминерализации, с последующей экстракцией на аппарате Сокслета в растворителе ацетоне был выделен хитин из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Путём деацетилирования с использованием 40% раствора NaOH при 90 °С в течение 18 часов (1:10) были получены образцы ХЗ. Выход продукта составил 3.67%. Анализ спектра образца полученного методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии показал все пики соответствующие структуре хитозана. Результаты расчета содержания функциональных ( $\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) групп в образцах ХЗ и определение значения степени деацетилирования (СД) образцов по результатам кондуктометрического титрования показали, что степень деацетилирования образца ХЗ равна 79%.

Раствор полимера был помещён в 5 мл шприц. Медная пластинка обвёрнутая алюминиевой фольгой использовалась в качестве накопителя, к которому был подведён электрический ток. Высокое напряжение (0-40кВ) было применено для

генерации электрического поля. В поисках наиболее подходящих условий для проведения процесса электроспиннинга напряжение тока было варьировано между 15-40 кВ и расстояние между шприцем и накопителем 100-200 мм, а также диаметр игл между 4-9.

Попытки электроформования ХЗ с использованием различных растворителей хитозана (уксусная кислота (УК), муравьиная кислота (МК) и их смеси с дихлорметаном в различном соотношении), ни один из них не дал видимую струю даже при варьировании условиями процесса. Только в случае образцов, в которых в качестве растворителя использовался трифторуксусная кислота (ТФУК), наблюдалось формирование струи.

Причиной этому является, что ТФУК образует соли с аминогруппами хитозана, а также высокая испаряемость ТФУК, что позволяет вытягивание волокон. Формование 7% раствора образца ХЗ-1 в ТФУК привело к образованию редких волокон с большим количеством дефектов в виде бусин (1-рисунок).



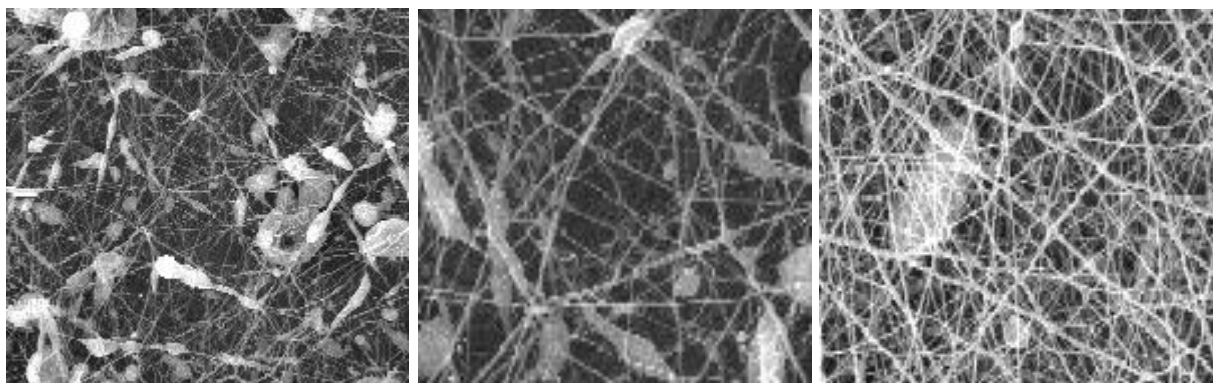
***1-рисунок. Морфология нановолокон из 7% раствора образца ХЗ-1 в ТФУК при напряжении тока 30 кВ и на расстоянии накопителя к игле 20 см***

С целью повышения формовочных свойств раствора был выбран ПВС, так как имеет хорошее волокнообразующее свойство.

Для этого были приготовлены растворы смеси ХЗ/ПВС в 2% уксусной кислоте в различных концентрациях и соотношениях полимеров. Растворы полимеров были смешаны в различном соотношении и оставлены на сутки на магнитной мешалке для полного смешивания.

Растворы смесей ХЗ/ПВС в различных соотношениях и концентрациях были подвержены ЭС при разных условиях варьированием силы тока, расстояния между накопителем и иглой, различный диаметр иглы.





**2-рисунок. Морфология нановолокон из растворов смеси образцов ХЗ-1 с ПВС в соотношении 30:70 в концентрациях 1-снимок 3%, 2-снимок 4% и 3-снимок 6% при напряжении тока 30 кВ**

На рисунок 2 иллюстрированы СЭМ снимки наноконпозиционных волокон ХЗ/ПВС в различных концентрациях (3%,4%,6%) и в разных соотношениях полимеров. Полученные нановолокна содержали дефекты в виде бусин. С повышением концентрации раствора количество дефектов значительно уменьшалось, а регулярность волокон повышалась. СЭМ снимки показывают, что концентрация 6 % является оптимальной в молекулярно-массовых характеристиках данных полимеров. Были получены нановолокна ХЗ/ПВС (30:70) со средним диаметром около 100-120нм при напряжении тока 30 кВ. Наблюдалось значительное повышение качества формируемых НВ при увеличении содержания ПВС в формовочном растворе. В случаях с большим содержанием ХЗ в смеси получались НВ с высоким содержанием дефектов в виде бусинок.

#### **Вывод**

Процесс электроформования нановолокон смеси растворов ХЗ с ММ=276 кДа и СА=20% и ПВС с ММ= 80000 в уксусной кислоте показал, что возможно формование растворов смеси данных полимеров.

В данной работе были получены ХЗ/ПВС наноконпозиционные волокна методом ЭС. Морфология и диаметр нановолокон были охарактеризованы методом СЭМ и средний диаметр полученных НВ был найден приблизительно 100-120 нм. Морфология НВ постепенно изменилась с повышением концентрации растворов от 3 до 6%. Подходящей концентрацией раствора для формирования НВ было найдено 6% в соотношении ХЗ/ПВС(30:70).

Для данных молекулярно-массовых характеристик полимеров самыми оптимальными для получения более качественных НВ было найдено 6% р-р полимеров в соотношении ХЗ/ПВС (30:70) при напряжении тока 30 кВ.

Требуется дальнейшее исследование процесса электроформования нановолокон ХЗ и ПВС при различной молекулярной массе и степени деацетилирования с целью получения стабильных качественных НВ с заданным диаметром.

#### **References:**

1. Reneker, D.H. & Chun, I. (1996) Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*. 7. pp. 216-223

2. Kousaku Ohkawa, Dongil Cha, Hakyong Kim, Ayako Nishida, Hiroyuki Yamamoto. (2004) Electrospinning of chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*. 25. pp. 1600-1605
3. Zhang Y., Huang X., Duan B., Wu B., Li S., Juan X. (2007) Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes. *Colloid and Polymer Science*. 285. pp. 855-863
4. Allen M. J., Schoonmaker J. E., Bauer T. W., Williams P. F., Higham P. A., and Hansen Y. (2004) Preclinical evaluation of a poly (vinyl alcohol) hydrogel implant as a replacement for the nucleus pulposus. *Spine*. 29. pp. 515-523
5. Chen D.H., Leu J.C., Huang T.C. (1994) Transport and hydrolysis of urea in a reactor-separator combining an anion-exchange membrane and immobilized ure-ase. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 61. pp. 351-357
6. Li L., Hsieh Y.L. (2006) Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers. *Carbohydrate Research*. 341. pp. 374-381
7. Paipitak. K., Pornpra T., Mongkotalang P., Techitdhera W., Pecharapa W. (2011) Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers prepared by electrospinning. *Procedia Engineering* 8. pp. 101-105
8. Zhou Y. S., Yang D., Nie J. (2006) Electrospinning of chitosan/poly (vinyl alcohol)/acrylic acid aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 102. pp. 5692-5697