

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 678.5; 541.64

**ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОВОЛОКОН ИЗ ХИТОЗАНА
*BOMBYX MORI*****Кудрат Кадамбаевич Пирниязов, Ракия Юнусовна Милушева,
Нурбек Шодиевич Ашуров, Сайёра Шарафовна Рашидова**

Институт химии и физики полимеров АН РУз, г.Ташкент, Узбекистан

Автор, ответственный за переписку: Кудрат Кадамбаевич Пирниязов,
qudratpirniyazov8875@gmail.com

Аннотация. Описана возможность формирования нановолокон из хитозана *Bombyx mori* и высокомолекулярного хитозана из краба (ВМХЗ) методом электро-спиннинга. Методами РСА и ИК-спектроскопии изучены структурные характеристики наноструктурного хитозана *Bombyx mori* и крабового хитозана. Оценена возможность формирования нановолокон и наночастиц в растворителе.

Ключевые слова: нанохитозан *Bombyx mori*, наночастицы, нановолокна, электроформование

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-1-72-78

Финансирование. Работа выполнена при поддержке гранта Академии наук Республики Узбекистан «Фундаментальные аспекты формирования нановолокон на основе высокомолекулярных систем: условия, структурообразование, свойства» № FZ-4721055613, от 2022–2027 года.

Для цитирования: Пирниязов К.К., Милушева Р.Ю., Ашуров Н.Ш., Рашидова С.Ш. Возможности формирования нановолокон из хитозана *Bombyx mori* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 1. С. 72–78.

ORIGINAL ARTICLE

**POSSIBILITIES FOR FORMING NANONFIBERS FROM CHITOSAN
*BOMBYX MORI*****Kudrat K. Pirniyazov, Rakiya Yu. Milusheva, Nurbek Sh. Ashurov,
Sayyora Sh. Rashidova**

Institute of Polymer Chemistry and Physics, Tashkent, Uzbekistan

Corresponding author: Kudrat K. Pirniyazov, qudratpirniyazov8875@gmail.com

Abstract. The paper describes the possibility of forming nanofibers from *Bombyx mori* chitosan and high molecular weight crab chitosan (HMWCh) by electrospinning. Structural characteristics of nanostructured chitosan *Bombyx mori* and crab chitosan were studied by XRD and IR spectroscopy. The possibilities of forming nanofibers and nanoparticles in a solvent are evaluated.

Keywords: nanochitosan *Bombyx mori*, nanoparticles, nanofibers, electrospinning

Financial Support. The work was supported by a grant from the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan “Fundamental aspects of the formation of nanofibers based on high-molecular systems: conditions, structure formation, properties” № FZ-4721055613, dated 2022–2027 years.

For citation: Pirniyazov K.K., Milusheva R.Yu., Ashurov N.Sh., Rashidova S.Sh. Possibilities for forming nanofibers from chitosan *Bombyx mori* // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 1. S. 72–78.

Одним из перспективных направлений в области нанотехнологий является технология Nanospider – электроформования нановолокон из растворов полимеров. Полученные по этой технологии нановолокна отличаются сверхразвитой структурой и пористостью, что обуславливает их высокую эффективность в фильтрационных и сорбционных процессах, а также в биомедицинских целях: для фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки, средствах защиты органов дыхания; 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 [1–3]. Полученные полимерные нетканые материалы обладают многими интересными свойствами, прежде всего за счет очень большого отношения площади поверхности к объему. Помимо клеточных каркасов в тканевой инженерии волоконные наноразмерные структуры, полученные методом электроспиннинга, могут быть использованы при доставке в организм биологических агентов и лекарственных веществ [4].

Хитозан обладает свойством регуляции физиологических процессов в организме человека, поэтому лекарства, биодобавки и нетканые материалы на его основе стали очень популярны в последние годы. Лекарственные препараты на основе хитозана находят все более широкое применение для лечения различных ожоговых ран [4, 5]. Так, нетканые материалы и пленки из высокоочищенного высокомолекулярного хитозана применяются для лечения ожогов и открытых экссудативных ран [6]. Хитозан производят из широко распространенного и возобновляемого источника – хитина. Хитозан получают в основном из панцирных животных (омары, крабы, раки), а также из насекомых (мухи, пчелы, жуки). Хитозан встречается в составе маток термитов (в брюшной стенке) и у грибов зигомицетов (в перегородках клеток) [7, 8].

Источником хитозана могут быть и куколки тутового шелкопряда *Bombyx mori* – отходы шелкомотальной промышленности [9, 10]. Нановолокна обладают большей площадью поверхности

по сравнению с обычными неткаными волокнами и имеют ряд преимуществ, поэтому разработка функциональных материалов из возобновляемых источников (отходов производства шелка) является актуальной задачей.

В настоящей работе использовали очищенный хитозан, полученный из хитина *Bombyx mori*, а также высокомолекулярный крабовый хитозан. Были изучены их физико-химические свойства, оценены возможности формирования методом электроспиннинга нановолокон и наночастиц из этих полимеров.

Объекты и методы исследований.

Физико-химические характеристики синтезированных полимеров исследовали в разбавленных растворах, т.е. в условиях изолированности макромолекул друг от друга, а также в виде порошка с помощью методов вискозиметрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгенографии. Для определения вязкостных характеристик растворов хитозана в зависимости от концентрации (C) полимеров был использован метод вискозиметрии. Расчеты проводили с использованием уравнения Хаггинса:

$$\eta_{\text{уд.}}/C \approx [\eta] + k[\eta]^2 C, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{уд.}} \approx \eta_{\text{отн.}}$ – удельная вязкость, в которой относительная вязкость $\eta_{\text{отн.}} \approx t'/t''$ (где t' – время истечения раствора и t'' – время истечения растворителя); k – коэффициент Хаггинса; $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора, которая была определена из зависимости $\eta_{\text{уд.}}/C$ от C с помощью экстраполяции $C \rightarrow 0$ и использована для расчета относительной величины молекулярной массы (M_{η}) полимера по уравнению Марка–Куна–Хаувинка:

$$M_{\eta} \approx ([\eta]/K)^{1/\alpha}, \quad (2)$$

где коэффициенты $K = 1,4 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0,83$ для образцов хитозана взяты из литературы [11].

Степень деацетилирования (СДА) исходного хитозана определяли методом кондуктометрического титрования на автоматическом титраторе *Metler Toledo* и степень деацетилирования хитозана определена по формуле (3).

$$\text{СДА} = 203,3 \times 100 / (42 + 1000 \times m_0 / C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}), \quad (3)$$

где 203,3; 42; 100; 1000 – расчетные коэффициенты; m – навеска хитозана; V – объем расходуемого титранта NaOH, мл; C_{NaOH} – концентрация NaOH.

Содержание азота в образцах ХЗ определяли по методу Дюма, азот собирали в азотометре. Измеряли объем выделившегося азота и рассчитывали его содержание в веществе по формуле:

$$X = [A \times (V - N) \times 100] / G, \quad (4)$$

где A – масса 1 мл азота при данной температуре и данном используемом давлении (p); V – объем азота, мл; N – поправка для данного объема при калибровании азотометра, мл; G – навеска, мг.

ИК-спектроскопические исследования полученных полисахаридов хитозана проводили на ИК-спектрофотометре IR Bruker (Germany) в диапазоне от 500 до 3500 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Рентгенографические исследования хитозана и его производных проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением, выделенным никелевым фильтром с длиной волны $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ при 40 кВ и силой тока 15 мА. Съемку проводили в интервале $2\theta = 2\text{--}70$ град. Расчет степени кристалличности (СК) проводили, используя величину интенсивности максимального пика, по формуле:

$$\text{СК}(\%) = \frac{J_k - J_a}{J_k} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где J_k и J_a – значения интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния соответственно.

Структурные исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии на SEM EVO (Германия). Увеличение прибора $\times 10\text{--}300000$, напряжение 200–300 В, максимальная область сканирования на SEM: $X - 120$ мм, $Y - 120$ мм, $Z - 65$ мм, максимальный размер образца в горизонтальном направлении 210 мм, в вертикальном 65 мм.

Электроформование нановолокон осуществляли на установке Electrospinning/spray system ES-robot с растворами хитозана разной концентрации. Напряжение электрического поля составляло 25–28 Вт, расстояние между анодом и катодом равнялось 10 см. Скорость подачи раствора регулировали в интервале от 2 до 20 мкл/мин

Экспериментальная часть

Для получения хитозана из хитина *Bombux mori* методом щелочного дезацетилирования

синтезирован исходный хитозан. Проведен элементный анализ синтезированных образцов и ИК-спектроскопия. Данные элементного анализа исходного хитозана: содержание азота 7,69%, растворимость 92,07%, зольность 2,54%.

Для изготовления нановолокон получен очищенный хитозан по разработанной методике, которая заключалась в предварительном растворении хитозана в 2%-й уксусной кислоте, осаждении и коагуляции раствора при определенном значении pH, промывке спиртом, центрифугировании и лиофильной сушке образца [12]. Получен образец очищенного хитозана с молекулярной массой, определенной вискозиметрически и равной 184 кДа, СДА = 84%. Образцы охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. Данные элементного анализа очищенного хитозана: содержание азота 8,41%, растворимость 95,61%, зольность 2,96%.

Проводили формирование нановолокон, полученных из природных полимеров, выделенных из куколок тутового шелкопряда, методом электроспиннинга. Поскольку хитозан представляет собой полимер с жесткой цепью, он образует очень вязкие растворы, которые трудно перерабатывать в волокна и нити. Экспериментальным путем подобрана концентрация уксусной кислоты для получения ХЗ волокон. Показано, что волоконобразование преобладает над каплеобразованием только при концентрации CH_3COOH выше 70%. Были приготовлены 2-, 3-, 4- и 5%-е растворы хитозана *Bombux mori* в 80%-й уксусной кислоте. При проведении электроспиннинга нановолокна формировались только из образца хитозана с концентрацией 5%. Проведены ИК-спектроскопические и рентгенографические исследования полученных нановолокон (рис. 1)

Как видно из результатов ИК-спектроскопии, спектр нановолокон хитозана ВМ отличается от исходного спектра хитозана ВМ, что может быть связано с ориентацией макромолекул. Выявлено [9], что изменения кристалличности и полиморфности хитозана приводит к небольшим различиям в интенсивности поглощения в области полос поглощения при 1604 и 1592 см^{-1} . В нановолокнах наблюдается более узкая полоса поглощения около 3500 см^{-1} , что подтверждает частичное участие гидроксильных групп в положениях С2 и С6 хитозана во внутри- и межмолекулярных водородных связях. Для нановолокон центр масс полосы поглощения в области выше 3000 см^{-1} наблюдается сдвиг к более высокой частоте, что демонстрирует структуру более высокого по-

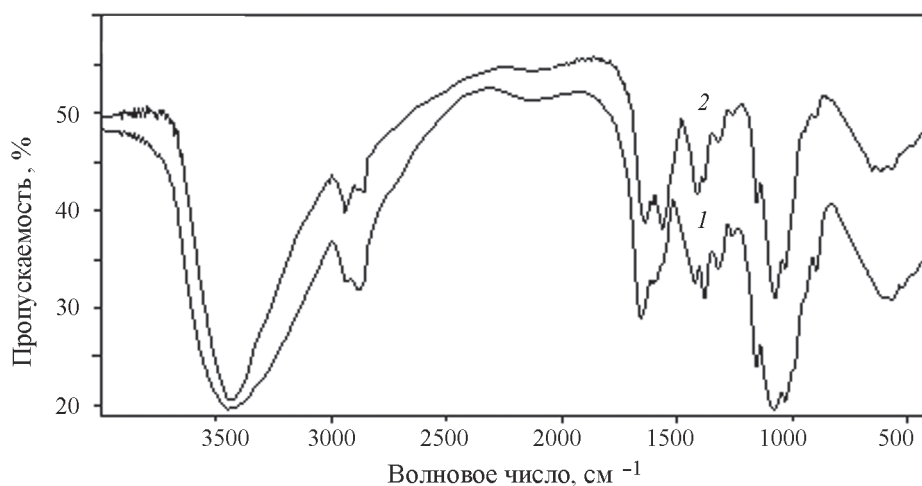


Рис. 1. ИК-спектры хитозана ВМ (1) и нановолокон на его основе (2)

рядка для этих образцов. Полосы валентных колебаний CH_2 -групп нановолокон хитозана около 1425 см^{-1} были более интенсивными, чем у исходного хитозана.

Проведены сравнительные эксперименты по формированию нановолокон из крабового хитозана с молекулярной массой 700 кДа и степенью дезацетилирования 84%. Концентрация раствора хитозана для формирования нановолокон составляла 1%.

На ИК-спектрах крабового хитозана (рис. 2) наблюдаются все характерные полосы поглощения, но при этом у нановолокон происходят некоторые изменения в области валентных колебаний гидроксильных и аминных групп при волновых числах выше 3000 см^{-1} . Также NH_2 -группа полосы амид II в области $1570\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ становится более четкой и интенсивной. В области 1420 см^{-1} появляется интенсивный пик, соответствующий CH_2 - и OH -группам, а полоса поглощения эфирных связей при $1000\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ объединяется в один пик на спектрах нановолокон.

На дифрактограммах хитозана из *Bombus mori* наблюдаются кристаллические рефлексы с максимумами при значении 2θ , равном 5,79; 10,52; 20,3 и 28,9 град. При значении 2θ , равном 20,3 град., наблюдается наиболее интенсивный максимум, который относится к кристаллографическому рефлексу (020) (рис. 3). Но при этом на дифрактограммах нановолокон наблюдается аморфное гало, а также широкие кристаллические рефлексы соответствующих несовершенных кристаллов.

На дифрактограммах хитозана из краба (рис. 4) наблюдаются кристаллические рефлексы с максимумами при 2θ , равном 10,52;

20,3 и 22,5 град. Но при этом на дифрактограммах нановолокон наблюдаются новые острые пики при 2θ , равном 17,5; 28,5 и 29,5 град. Очевидно, что при формировании нановолокон из крабового хитозана под действием электрического поля происходит изменение кристаллической сингонии структуры хитозана.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что толщина полученных нановолокон хитозана колеблется в диапазоне 80–300 нм.

При электроформовании 5%-го раствора хитозана, растворенного в 80%-й уксусной кислоте, наряду с нановолокнами встречаются участки полимера в виде узлов (глобул) (рис. 5, а, б), а при использовании раствора с концентрацией 3 и 4% наблюдаются только участки в виде капель. Согласно литературным данным [13–15], влияние концентрации на процесс электропрядения для формирования волокна имеет важное значение. Для оптимального получения качественных волокон необходимо выполнение условия: $C_{\text{мин}} < C < C_{\text{макс}}$. Было обнаружено, что при низкой концентрации раствора на поверхности волокон образуются «шарики» и по мере увеличения концентрации раствора форма шариков меняется от сферических до веретенообразных. Если $C < C_{\text{мин}}$, то вместо волокон получают бусины. Однако, если $C > C_{\text{макс}}$, то непрерывный процесс получения волокон невозможен, поскольку невозможно поддерживать устойчивый поток раствора на кончик иглы, что приводит к образованию более крупных волокон. Дефект носит пороговый характер и возникает при снижении концентрации волоконобразующих полимеров до некоторого критического уровня, который тем ниже, чем

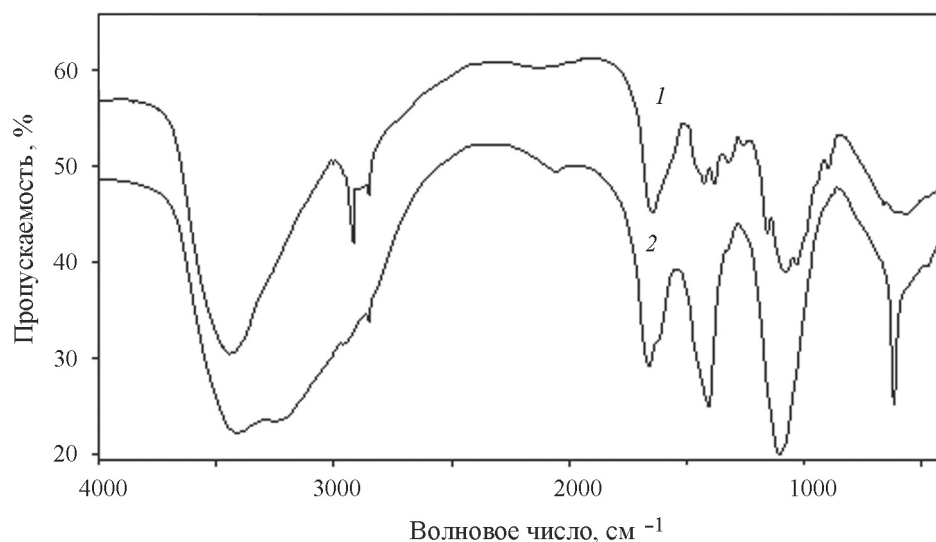


Рис. 2. ИК-спектры крабового хитозана (1) и нановолокон на его основе (2)

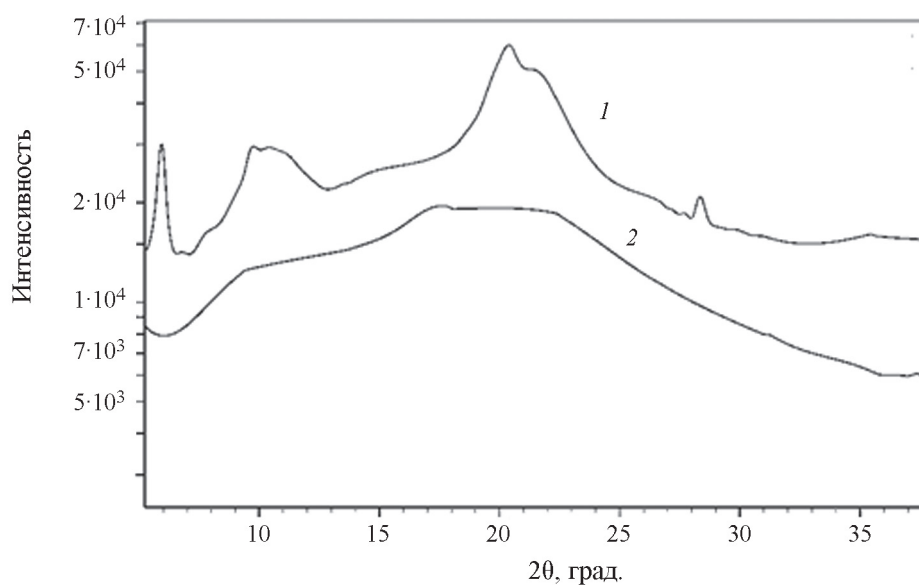


Рис. 3. Дифрактограмма хитозана ВМ (1) и нановолокон на его основе (2)

больше молекулярная масса и гибкость цепей их макромолекул.

Таким образом, исследования по формированию нановолокон из хитозана *Bombyx mori* и крабового хитозана показали возможность получения нановолокон из полимеров хитозана, выделенных из двух различных источников с подходом по выбору индивидуальных параметров для их получения. Выявлено, что для формирования нановолокон определяющим параметром является концентрация полимера. Так, для полимеров

с более низкой молекулярной массой (хитозан *Bombyx mori*) необходимой концентрацией является более высокая концентрация полимера, которая составляет 5%. Для крабового хитозана достаточна концентрация, равная 1%. ИК-спектры и рентгенограммы полученных нановолокон однозначно указывают на образование при этих условиях нановолокон.

Следует заметить, что из-за ограниченности теории растворов полимеров, в особенности жесткоцепных, при оценке влияния макромо-

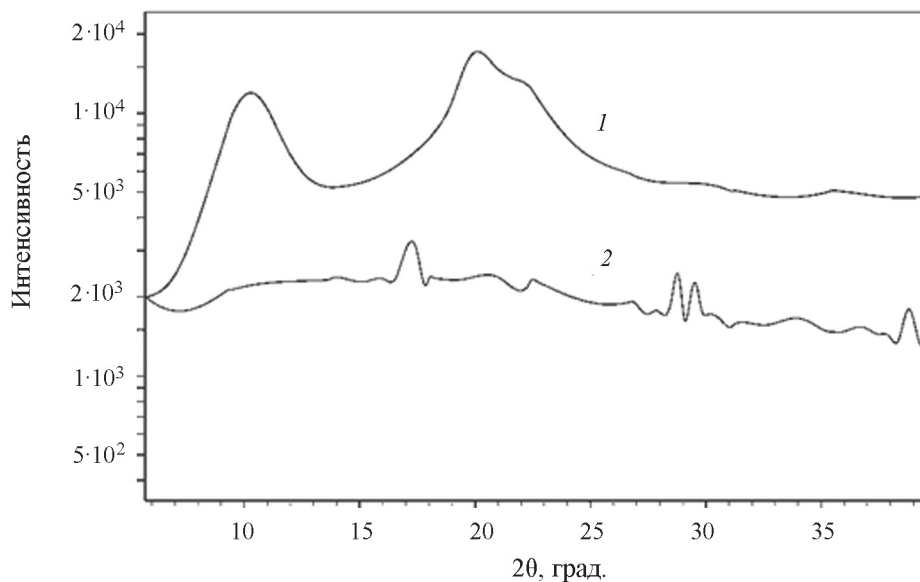


Рис. 4. Дифрактограмма хитозана краба (1) и нановолокон на его основе (2)

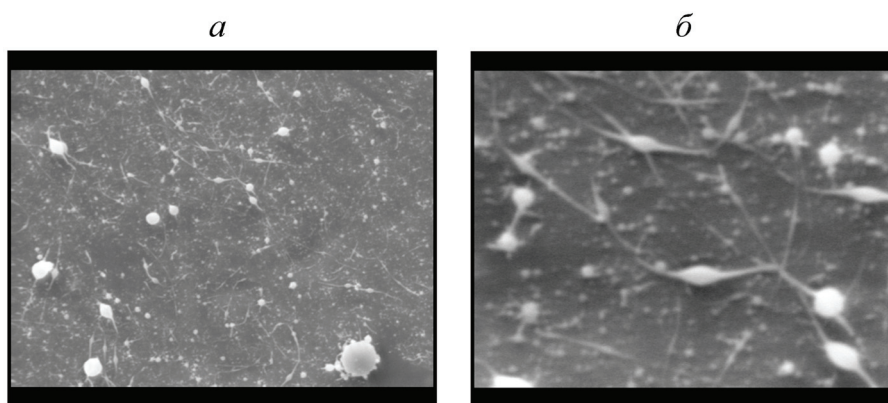


Рис. 5. СЭМ-изображения нановолокон хитозана, полученных электроформованием 5%-го раствора при разном увеличении (а – 10 мкм, б – 2,5 мкм)

лекулярного фактора на вязкость прядильных растворов следует опираться главным образом на эксперимент. Несмотря на то, что макромолекулярный фактор оказывает существенное влияние на все без исключения стадии электроформования полимерных волокнистых материалов, его роль в технологической практике этого процесса недооценивается, а конкретные механизмы влияния плохо изучены. При использовании разного исходного сырья (хитозаны из раз-

народных источников) получают прядильные растворы с неодинаковыми характеристиками, что закономерно приводит к различиям в характеристиках нетканых нановолокнистых материалов. Поэтому экспериментальные исследования для решения технологических вопросов по формированию нановолокон из ХЗ *Bombyx mori*, синтезируемого из отходов производства шелка, являются еще одним шагом для получения нановолокон из нового источника сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прищепенко Д.В., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. // Тр. БГТУ. 2016. № 4. С. 114.
2. Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Вишневецкий К.В., Прищепенко Д.В. // Тр. БГТУ. 2015. № 4. С. 42.
3. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования // Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». М., 2010. 83 с.

4. Liao S., Chan C.K., Ramakrishna S. // *Front. Mater. Sci. China*. 2010. Vol. 4. № 1. P. 29.
5. Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Прищепенко Д.В., Меламед В.Д. // *Полимерные материалы и технологии*. 2015. Т. 1. № 2. С. 36.
6. Sunil A.A., Nadagouda N.M., Tejraj M. // *J. Controlled Release*. 2004. Vol. 100. P. 5.
7. Rysakova K.S., Novikov V.Yu., Mukhin V.A., Ovchinnikova S.I. // *Vestn. MGТУ [Bulletin of Murmansk State Technical University]* 2006. Vol. 9. № 5. P. 786 (in Russian).
8. Hartl L., Zach S., Seidl-Seiboth V. // *Appl. Microbiol. and biotechnol.* 2012. Vol. 93. N 2. P. 533.
9. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombux mugi*. Синтез, свойства и применение. Ташкент, 2009. С. 176.
10. Пат. РУз IAP 05849. Рашидова С.Ш., Рузиев Ф.И., Вохидова Н.Р., Кличева О.Б., Бекчанов И.К. Способ комплексной безотходной переработки хитинсодержащего сырья // *Расмий ахборотнома*. 2019. № 8.
11. Gamzazade A.I., Shlimak B.M., Sklyar A.M. et al. // *Acta Polym.* 1985. Vol. 36. P. 421.
12. Милушева Р.Ю., Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. // *Вестн. Тверского гос. ун-та: Сер. Химия. Тверь*, 2016. № 2. С. 119.
13. Pillai C.K.S., Paul W. // *Progress in Polymer Science*. 2009. Vol. 34. N 7. 641.
14. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс). М., 2001. 15. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. // *Composites Science and Technology*. 2003. Vol. 63. P. 2223.

Информация об авторах

Кудрат Кадамбаевич Пирниязов – мл. науч. сотр. Института химии и физики полимеров АН РУз, 100128, г.Ташкент, ул. А. Кадыри, 76 (qudrat.pirniyazov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3549-6363>);

Ракия Юнусовна Милушева – ст. науч. сотр. Института химии и физики полимеров АН РУз, канд. хим. наук. 100128, г.Ташкент, ул. А. Кадыри, 76 (rumilusheva@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2573-1013>).

Нурбек Шодиевич Ашуров – ст. науч. сотр. Института химии и физики полимеров АН РУз, канд. физ.-матем. наук. 100128, г.Ташкент, ул. А. Кадыри, 76 (anss72@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5246-434X>).

Сайёра Шарафовна Рашидова – директор Института химии и физики полимеров АН РУз, 100128, г.Ташкент, ул. А. Кадыри, докт. хим. наук, профессор, академик (polymer@academy.uz; <https://orcid.org/0000-0003-3104-6004>).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 16.09.2024;
одобрена после рецензирования 16.01.2025;
принята к публикации 26.03.2025.