

УДК 664.231

ЩЕНКО О.В., ПЛАВАН В.П., ЛЯШОК І.О., ШМІДТ І.В.,
КРАВЕЦЬ О.А.

Київський національний університет технології та дизайну

ОТРИМАННЯ НЕТКАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ БІОСУМІСНИХ ВОЛОКОН

Мета. Визначення оптимального складу композиції для отримання текстильних нетканних матеріалів медичного призначення з необхідними фізико-хімічними характеристиками на основі біосумісних полімерів.

Методика. Отримання нетканних текстильних матеріалів медичного призначення здійснювали методом електроформування, з наступним аналізом морфології матеріалів.

Результати. Одержано неткані матеріали на основі ПВС марки 16/1 (масова частка ацетатних груп, не більше 0,9-1,7%) з додаванням комплексу йоду та полівінілпіролідону. Встановлено оптимальний склад композиції у співвідношенні ПВС і комплексу йоду та полівінілпіролідону 2:1. Визначено оптимальні параметри електроформування для отримання нетканних матеріалів в залежності від складу композиції.

Наукова новизна. Встановлено придатність застосування комплексу йоду та полівінілпіролідону для отримання нетканних текстильних матеріалів з антисептичними та дезінфікуючими властивостями.

Практична значимість. Використання методу електроформування для отримання нетканних матеріалів дозволяє одержати покриття з великою питомою поверхнею та повітропроникністю для отримання терапевтичних систем, а додавання комплексу йоду та полівінілпіролідону дозволить підвищити ефективність лікування інфікованих ран.

Ключові слова: покриття для ран, текстильні неткані матеріали медичного призначення, полівініловий спирт, комплекс йоду та полівінілпіролідону.

Вступ. Проблема лікування ран та ймовірність розвитку інфекційного процесу є завжди актуальною. В наш час для захисту і лікування ран широко використовують текстильні перев'язувальні матеріали (бинти, марлі та інше). В якості дезінфікуючих засобів використовують розчини спиртів, але вони не мають тривалої дії, що пов'язано з їх швидким випаровуванням. Спиртові розчини антисептиків (йод, діамантового зеленого) мають більш тривалу дію, але забарвлюють шкіру пацієнта, що ускладнює спостереження за процесом загоювання.

Використання текстильних матеріалів в медицині зумовлено наступними їх властивостями: високою сорбційною ємністю, еластичністю, приляганням до поверхні складної форми, повітропроникністю, легкістю та іншими цінними якостями [1]. На сьогоднішній день спільні зусилля хіміків, біологів та медиків зосереджені на проблемі надання перев'язувальним матеріалам додаткових лікувальних властивостей, зокрема антимікробних [2] шляхом пролонгації дії лікарських препаратів або прояву лікувального ефекту у самій полімерній композиції.

Аналіз літератури [3, 4] за останні роки показує, що велика кількість патентів та публікацій присвячена отриманню ультратонких волокнистих матеріалів медичного призначення методом електроформування. Серед основних напрямків використання ультратонких волокон є виготовлення раневих покриттів, як систем з контрольованим вивільненням ліків, захисних засобів і одягу медичного персоналу та хворих у стаціонарах.

В залежності від призначення до матеріалу висуваються певні вимоги до морфології волокнистого матеріалу, волокнуутворюючого полімеру і застосовуються спеціальні підходи до процесу переробки полімерів методом електроформування [4].

Постановка завдання. Мета роботи – визначення оптимального складу композиції для отримання текстильних нетканих матеріалів медичного призначення з необхідними фізико-хімічними характеристиками на основі біосумісних полімерів.

Методологія досліджень. В роботі досліджували полімерні композиції на основі полівінілового спирту (ПВС), полівінілпіролідону та йоду для створення нетканого текстильного матеріалу, отриманого методом електроформування, який можна використовувати в якості носія лікарського препарату. Вибір цих полімерів зумовлений тим, що вони мають волокнуутворюючі властивості, здатні проявляти сорбційний та лікувальний ефекти. Складові композиції широко застосовуються в медицині, в харчовій і фармацевтичній промисловості.

Електроформування стало спеціалізованою технологією для формування субмікронних волокон (як правило, від 100 нм до 1 μ м в діаметрі), з високою питомою площею поверхні, високою пористістю і малим розміром пор. Ця технологія дозволяє отримати нові нановолокнисті матеріали з контрольованою пористою структурою.

Окрім цього електроформування є економічним і простим способом отримання полімерних волокон. Як правило, волокна, отримані цим способом, мають значно менші діаметри, ніж ті, які отримуються за допомогою стандартних технологій [3]. В процесі електроформування висока напруга використовується для створення електрично зарядженого струменя розчину полімеру. Електроформування волокон проходить знизу вгору, що дозволяє отримати нетканий волокнистий матеріал без падіння крапель розчину полімеру на нього.

Морфологічні характеристики полімерних волокон, отриманих методом електроформування, залежать від параметрів, які можна поділити на три групи:

- властивості розчину (в'язкість, концентрація полімеру, молекулярна маса полімеру, електропровідність, пружність і поверхневий натяг розчину);
- умови переробки (відстань між електродами, напруга електричного струму, діаметр капіляру);
- умови навколишнього середовища (температура, вологість).

Одним з найбільш важливих параметрів, що впливають на діаметр волокна є в'язкість розчину [4]. Підвищення в'язкості призводить до збільшення діаметра волокна.

Щоб бути ефективним, раневе покриття повинно бути максимально подібним до живої матерії [5, 6] у зв'язку з цим покриття для ран мають бути біосумісними, атоксичними, атравматичними (зокрема не прилипати до рани), повітропроникними, зручними при використанні, легко накладатись і замінюватись самим пацієнтом, мати можливість нанесення лікарських речовин, забезпечувати створення сприятливого мікросередовища для швидкого загоєння ран.

Включення лікарських препаратів у раневі покриття забезпечує доставку ліків безпосередньо у зону ураження, що усуває або знижує їх побічні дії, які спостерігаються при прийомі пігулок або ін'єкціях, коли дія лікарських речовин поширюється на весь організм.

Дане дослідження було спрямоване на визначення впливу різних факторів на стабільність електроформування ПВС волокон з додаванням йоду та полівінілпіролідону.

Полівініловий спирт – синтетичний водорозчинний полімер аліфатичного ряду, що має гідроксильні групи і належить до полімерів і співполімерів вінілацетату. Наявність гідроксильних груп зумовлює високу реакційну здатність цього полімеру. У водних розчинах ПВС здатний створювати комплекси з йодом, борною кислотою та їх похідними, солями різних металів і органічних сполук.

У виробництві ліків ПВС застосовують як дезінтоксикатор, емульгатор, загущувач і стабілізатор суспензій, пролонгатор дії ліків, плівкоутворювач для капсул і таблеток, складовий компонент мазевих основ тощо. Плівки на основі ПВС з антибіотиками та іншими ліками мають пролонговану дію, легко піддаються регулюванню їх еластичних властивостей; з них добре вивільняються й всмоктуються діючі речовини [7].

Полівінілпіролідон – синтетичний полімер, який складається переважно з лінійних 1-вініл-2-піролідонових груп, з середньою молекулярною масою від 10 000 до 700 000. Для виробництва ліків використовується полівінілпіролідон з молекулярною масою < 70 000, який отримують за спеціальною технологією та піддають ультрафільтрації крізь гідрофільні мембрани. Полівінілпіролідон використовується як допоміжна речовина (носій, стабілізатор, пролонгатор, солюбілізатор, диспергатор) для отримання іммобілізованих продуктів (з антибіотиками, ферментами й іншими речовинами); як покриття для таблеток, для збільшення в'язкості фармацевтичних препаратів та іншого.

Цей полімер має антисептичну, дезінфекційну, протигрибкову, антипротозойну, антимікробну дію. У медичній практиці застосовують для лікування опіків, саден, різаних ран та інших пошкоджень шкіри. Основна перевага полівінілпіролідону – розчинність у воді та інших розчинниках, гідрофільність, висока схильність до комплексоутворення.

Комплекс йоду з полівінілпіролідоном виявляє високу бактерицидну і фунгіцидну ефективність без подразливої й припікаючої дії. Застовується для дезінтоксикації, а також у розчинах, таблетках, аерозолях, мазях, ветеринарних лікарських препаратів [7,8].

Елементарний йод чинить бактерицидну дію, має широкий спектр протимікробної дії щодо бактерій, вірусів, грибків та найпростіших мікроорганізмів. Механізм дії: вільний йод здійснює швидкий бактерицидний ефект, а полімер є депо для йоду. При контакті зі шкірою та слизовими оболонками з полімера виділяється значні кількості йоду.

Йод реагує з окислювальними-сульфідними (SH) та -гідроксильними (ОН)-групами амінокислот, що входять до складу ферментів і структурних білків мікроорганізмів, інактивуючи чи руйнуючи ці білки. Більшість мікроорганізмів знищуються при дії *in vitro* менш ніж за хвилину, а основна руйнівна дія відбувається у перші 15-30 секунд. При цьому йод знебарвлюється, у зв'язку з чим зміна насиченості коричневого кольору є індикатором його ефективності.

Комплекс йоду та полівінілпіролідону має широкий антимікробний спектр дії, а саме – діє на грампозитивні та грамнегативні бактерії (бактерицидний), на віруси (віруліцидний), на грибки (фунгіцидний) та спори грибків (спорицидний), а також на деякі простіші мікроорганізми (протозойний) [9,10].

Розчин ПВС марки 16/1 (масова частка ацетатних груп не більше 0,9-1,7%) готували шляхом розчинення ПВС порошку (20,0 г) у дистильованій воді (80,0 г) на водяній бані 85-90

$^{\circ}\text{C}$, протягом 40-50 хв при постійному перемішуванні, поки не утворився прозорий розчин, охолоджували до кімнатної температури та додавали комплекс йоду та полівінілпіролідону 10 % за рецептурним складом зразків (табл. 1).

Для електроформування використовували капіляри діаметрами 0,8 та 1,1 мм при напрузі електричного струму 30 кВ, та регулювалася відстань між електродами від 12-15 см (табл. 2).

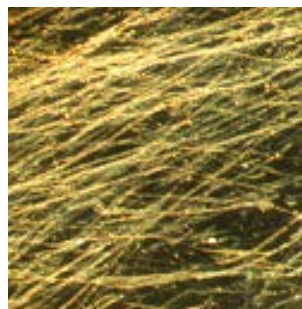
Морфологічні дослідження здійснювали на оптичних мікроскопах МБС-9, МБД-15.

Таблиця 1

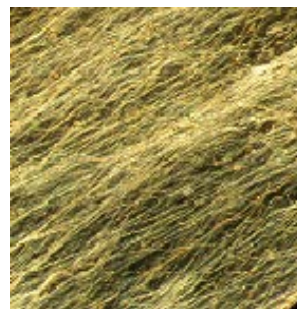
Рецептурний склад зразків (на 100 мл готового розчину)

№ зразка	ПВС, г	Комплекс йоду та полівінілпіролідону, г	Дистильована вода, мл
1	12	4	84
2	10	5	85
3	9	2,5	88,5
4	2,5	9	88,5

Результати досліджень. В результаті проведених досліджень визначили, що додавання 10 % розчину йоду та полівінілпіролідону зменшує в'язкість прядильного розчину на основі ПВС. На рис. 1-3 показані зображення волокнистих нетканих матеріалів, які отримані з розчинів за рецептурним складом, з різними діаметрами капілярів.

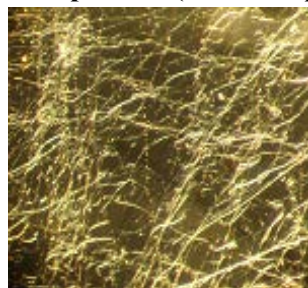


а)

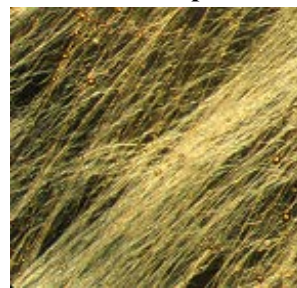


б)

Рис. 1. Зразок 1 (а- капіляр \varnothing 1,1 мм; б –капіляр \varnothing 0,8 мм)



а)



б)

Рис. 2. Зразок 2 (а- капіляр \varnothing 1,1 мм; б –капіляр \varnothing 0,8 мм)

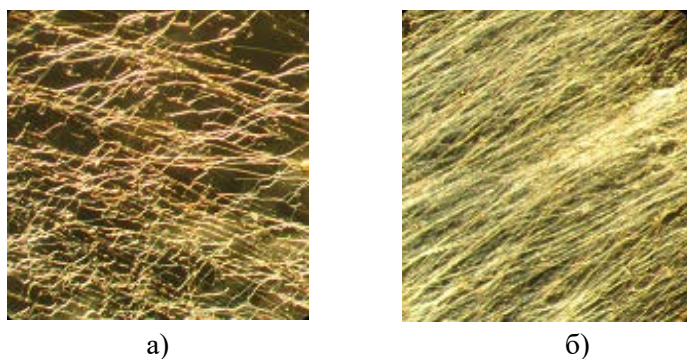


Рис. 3. Зразок 3 (а- капіляр Ø 1,1 мм; б –капіляр Ø 0,8 мм)

Аналогічні дослідження проводилися на оптичному мікроскопі МБД-15 для точнішої оцінки морфології волокнистого матеріалу та діаметра волоконцець. Спостерігається наявність намистинок, які формуються при більшому діаметрі капіляру для більш в'язких розчинів. У той же час форма гранул поступово змінюється від сферичної до веретеноподібної при зменшенні в'язкості. Діаметри отриманих волокон коливаються у діапазоні 0,6-3,3 мкм. На рис. 4 наведена мікрофотографія волокон, одержаних при електроформуванні.

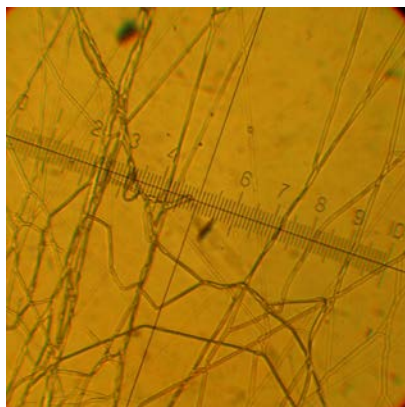


Рис. 4. Зображення волокон зразка 2 на оптичному мікроскопі МБД-15 (капіляр Ø 0,8 мм, ціна поділки 3,3 мкм)

Таблиця 2

Параметри електроформування при напрузі 30 Кв

№ зразка	Ø капіляра	Відстань між електродами	Стабільність електроформування
1	1,1	12	±
	0,8	15	+
2	1,1	15	±
	0,8	15	+
3	1,1	12	±
	0,8	12	+
4	0,8	12-15	-

З таблиці 2 видно, що стабільне електроформування спостерігається при використанні капіляра меншого діаметру, а збільшення вмісту комплексу йоду та полівінілпіролідону зменшує в'язкість композиції та погіршує стабільність електроформування.

Висновки. Досліджено процеси отримання нетканих матеріалів методом електроформування на лабораторній установці капілярного типу. Визначено параметри отримання волокон із полівінілового спирту з додаванням комплексу йоду та полівінілпіролідону. Встановлено оптимальну напругу електричного поля 30 кВ та відстань між електродами 12-15 см, з використанням капілярів діаметрами 0,8 та 1,1 мм. Доведено, що при даних параметрах електроформування отримуються волокна з діаметром від 0,6 до 3,3 мкм. Використання капіляру меншого діаметру призводить до отримання паралельно розташованих волокон, та зменшує вірогідність утворення бісеру та бісерних ниток. Оптимальний склад композиції при відношенні ПВС до комплексу йоду та полівінілпіролідону відповідно 2:1. Текстильні неткані матеріали, отримані методом капілярного електроформування на основі біосумісних полімерів з необхідними фізико-хімічними характеристиками можуть використовуватись для підвищення ефективності лікування інфікованих ран.

Література

1. Advanced structural and functional materials for protection. Edited by W.Lau, S.H. Min, L.N. Sua, M.Jan, A. Tok. – Trans Tech Publications, 2008. – 202 p.
2. Ковальчук В.П. Експериментальне дослідження властивостей антимікробних текстильних матеріалів // Вісник Вінницького державного медичного університету. – 1998. -№1. – С. 134-135.
3. Haghı A. K. Electrospinning of nanofibers in textiles // Apple Academic Press. – Toronto, - 2012. – 139 p.
4. Zhang C. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats // C. Zhang, X.Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng/ European Polymer Journal, 41 (2005), 3, pp. 423 - 432
5. Галатенко Н.Л. Створення перев'язного плівкового засобу з широким спектром дії для лікування ран та опіків / Н.Л. Галатенко // Клінічна терапія. – Київ, 2006. – № 11–12. –С. 52.
6. Олтаржевская Н.Д. Текстиль и медицина. Перевязочные материалы с пролонгированным лечебным действием / Н. Д. Олтаржевская, М. А. Коровина, Л. Б. Савилова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI: № 1. – С. 133–141.
7. Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм: Довідковий посібник / Ф. Жогло, В. Возняк, В. Попович [та ін.]. - Львів, 1996. - 96 с.
8. Handbook of Pharmaceutical Excipients / Edit by R.C. Rowe, P.J. Sheskey, S.C. Owen. — London-Chicago, American Pharmaceutical Association, 2006, 375 p.
9. Фармацевтичні та медико-біологічні аспекти

References

1. Advanced structural and functional materials for protection. Edited by W.Lau, S.H. Min, L.N. Sua, M.Jan, A. Tok. – Trans Tech Publications, 2008. – 202 p.
2. Koval'chuk, V.P. (1998) Eksperymental'ne doslidzhennya vlastyvostey antymikrobnnykh tekstyl'nykh materialiv. Visnyk Vinnyts'koho derzhavnoho medychnoho universytetu. no.1. P. 134-135.
3. Haghı A. K. (2012) [Electrospinning of nanofibers in textiles]. Apple Academic Press. Toronto. 139 p.
4. Zhang C. (2005) [Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats] S. Zhang, X.Yuan, European Polymer Journal, 41, 3, pp. 423 – 432.
5. Halatenko N.L. (2006) *Stvorennya perev'yaznoho plivkovoho zasobu z shyrokyim spektrom diyi dlya likuvannya ran ta opikiv*. Klinichna terapiya. Kyiv, 2006. No. 11-12. P. 52.
6. Oltarzhevskaya N.D., Korovina M. A., Oltarzhevskaya N. D., Savilova L. B. (2002) *Tekstil' i meditsina. Perevyazochnye materialy s prolongirovannym lechebnym deystviem*. Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva). T. XLVI: no. 1. P. 133–141.
7. Zhohlo F., Voznyak V., Popovych V. (1996) *Dopomizhni rehovyny ta yikh zastosuvannya v tekhnolohiyi likars'kykh form*. Dovidkovyyu posibnyk 96 p.
8. Rowe R.C., Sheskey P.J., Owen S.C. (2006) [Handbook of Pharmaceutical Excipients] London-Chicago, American Pharmaceutical Association, 375 p.
9. Farmatsevychni ta medyko-biolohichni aspekty

ліків / За ред. проф. І.М. Перцева. — Вінниця, Нова книга, 2007. - 728 с.
10. Плата Н. А. Физиологически активные полимеры / Н. А. Плата, А. Е. Васильев // М.: Химия, - 1986. - 296 с.

likiv / Za red. prof. I.M. Pertseva. Vinnytsya, Nova knyha, 2007. 728 p.
10. Plata N. A. (1986) *Fyzyolohychesky aktyvnie polymery* /N. A.Plata, A. E.Vasylyev. M., Khymyua, 296 p.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ВОЛОКОН

ИЩЕНКО Е.В., ПЛАВАН В.П., ЛЯШОК И.А., ШМИДТ И.В., КРАВЕЦ О.А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. *Определение оптимального состава композиции для получения текстильных нетканых материалов медицинского назначения с необходимыми физико-химическими характеристиками на основе биосовместимых полимеров.*

Методика. *Получение нетканых текстильных материалов медицинского назначения проводили методом электроформования с последующим анализом морфологии материалов.*

Результаты. *Получено нетканые материалы на основе ПВС марки 16/1 (массовая доля ацетатных групп, не более 0,9-1,7%) с добавлением комплекса йода и поливинилпирролидона. Установлен оптимальный состав композиции в соотношении ПВС и комплекса йода и поливинилпирролидона 2:1. Определены оптимальные параметры электроформования для получения нетканых материалов в зависимости от состава композиции.*

Научная новизна. *Установлена возможность применения комплекса йода и поливинилпирролидона для получения нетканых материалов с антисептическими и дезинфицирующими свойствами.*

Практическая значимость. *Использование метода электроформования для получения нетканых материалов позволяет получить покрытие с большой удельной поверхностью и воздухопроницаемостью для получения терапевтических систем, а добавление комплекса йода и поливинилпирролидона позволит повысить эффективность лечения инфицированных ран.*

Ключевые слова: *покрытие для ран, текстильные нетканые материалы медицинского назначения, поливиниловый спирт, комплекс йода и поливинилпирролидона.*

PRODUCTION OF NONWOVEN MATERIALS BASED ON POLYMERIC BIOCOMPATIBLE FIBERS

ISHCHENKO O.V., PLAVAN V.P., LYASHOK I.O., SHMIDT I.V., KRAVETS O.A.

Kyiv National University of Technologies And Design

Purpose. *To determine an optimal composition for production of textile nonwoven materials intended for medical purposes based on biocompatible polymers having necessary physical and chemical properties.*

Methodology. *Nonwoven textile materials intended for medical purposes were produced using electrospinning approach with following analysis of materials morphology.*

Findings. *Nonwoven materials obtained based on PVA (16/1, mass fraction of acetate groups is less than 0.9-1.7%) with addition of iodine and polyvinylpyrrolidone complex. Optimal composition determined having PVA to complex of iodine and polyvinylpyrrolidone proportion as 2:1. Determined optimal parameters of electrospinning for production of nonwoven materials depending on composition used.*

Originality. *Found applicability of iodine and polyvinylpyrrolidone complex usage for production of nonwoven materials with antiseptic and disinfectant properties.*

Practical value. *Usage of electrospinning approach for production of nonwoven materials makes it possible to get coatings with large surface area and high air permeability for application in therapeutic systems. Addition of iodine and polyvinylpyrrolidone complex allows to improve the efficiency of infected wounds treatment.*

Keywords: *wounds coating, textile nonwoven materials intended for medical purposes, polyvinyl alcohol, iodine and polyvinylpyrrolidone complex.*