

Для цитирования:

Прохорова А.А., Одинцова О.И., Авакова Е.О., Кузьменко В.А. Применение метода layer-by-layer для иммобилизации акарицидных веществ на целлюлозных текстильных материалах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 42–46.

For citation:

Prokhorova A.A., Odintsova O.I., Avakova E.O., Kuzmenko V.A. Application of layer-by-layer method for immobilization of acaricide agents on cellulosic textile materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 42–46.

УДК 677.027:677.047.6

А.А. Прохорова, О.И. Одинцова, Е.О. Авакова, В.А. Кузьменко

Анна Андреевна Прохорова, Ольга Ивановна Одинцова (✉), Екатерина Олеговна Авакова, Виктория Александровна Кузьменко

Кафедра химической технологии волокнистых материалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: prohorova.a94@yandex.ru, odolga@yandex.ru (✉), avakova_katya@mail.ru, amaterasu11@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА LAYER-BY-LAYER ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКАРИЦИДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Оценена эффективность иммобилизации акарицидных веществ на целлюлозных текстильных материалах посредством формирования самоорганизованных слоев полиэлектrolитов. Методом газовой хроматографии исследовано влияние последовательности нанесения полиэлектrolитов на кинетику выделения репеллента из текстильного материала. Разработана технологическая схема проведения процесса акарицидной отделки целлюлозных текстильных материалов. Проведены полевые испытания защитного эффекта костюмов со вставками из ткани, обработанной по предложенной технологии.

Ключевые слова: акарицид, синтетический полиэлектrolит, акарицидная отделка, целлюлозные текстильные материалы

A.A. Prokhorova, O.I. Odintsova, E.O. Avakova, V.A. Kuzmenko

Anna A. Prokhorova, Olga I. Odintsova (✉), Ekaterina O. Avakova, Victoria A. Kuzmenko

Department of Chemical Technology of Fibrous Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: prohorova.a94@yandex.ru, odolga@yandex.ru (✉), avakova_katya@mail.ru, amaterasu11@mail.ru

APPLICATION OF LAYER-BY-LAYER METHOD FOR IMMOBILIZATION OF ACARICIDE AGENTS ON CELLULOSIC TEXTILE MATERIALS

The professional clothing with a repellent finish becomes necessary in the modern world. It is used for foresters, geologists, rescue workers, firefighters, military, personnel of mineral exploration, drilling and gas fields, etc. Clothing with a repellent finish as prophylactic in periods of tick-borne encephalitis epidemics becomes especially relevant. The purpose of the study was to

develop a technology of textile materials permanent repellent finishing by means of oppositely charged poly electrolytes. The cotton and cotton- polyester textile materials with surface density from 123 to 350 g/m², previously prepared for the repellent finishing, were served as a research object. The polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) and Akremony were used as polyelectrolytes. The influence of the polyelectrolytes application sequence on the kinetics of repellent release from textile materials was investigated by means of gas chromatography. Analysis of textile materials repellent finishing technical results showed that the percentage of alfatzip-ermetrin on fabric, processed according to the proposed technology, remained unchanged after five washings. Thus, the resulting acaricidal effect is stable to wet treatments. The test of the costumes protective effect with inserts of processed fabric in respect ticks in the natural focus of tick-borne viral encephalitis in the Irkutsk region was carried out. On the basis of completed researches the possible technological schemes of textile materials acaricidal finishing was developed. The obtained results allow recommending the developed technology for imparting of acaricidal properties to textile materials.

Key words: acaricide, synthetic polyelectrolyte, acaricidal finishing, cellulosic textile materials

В современном мире необходимостью становится профессиональная одежда с репеллентной отделкой для лесников, спасателей, пожарных, военнослужащих, сотрудников геологоразведочных экспедиций, буровых, газовых месторождений.

Но особенную актуальность приобретает одежда с репеллентной отделкой в качестве профилактического средства в периоды эпидемий клещевого энцефалита [1].

Большой популярностью для создания функционального и косметического текстиля пользуется способ «Layer-by-Layer» синтеза. Данный подход основан на последовательной адсорбции макромолекул противоположно заряженных полиэлектролитов из водных растворов на плоскую поверхность. В результате на поверхности формируется слой синтезируемого вещества толщиной в единицы или доли нанометра [2-8].

Сборка может проводиться на любой заряженной поверхности. Несомненным достоинством метода является простота технологии: процесс можно проводить на воздухе или при комнатной температуре. Синтезированные слои полиэлектролитов защищают активные ингредиенты, нанесенные на текстильный материал, от окисления, повышенной температуры, кислотности, щелочности, влаги и испарения, а также от взаимодействия с другими соединениями [9-13].

Цель настоящего исследования состояла в разработке технологии перманентной репеллентной отделки текстильных материалов с использованием разноименно заряженных полиэлектролитов.

Объектом исследования служили предварительно подготовленные к репеллентной отделке хлопчатобумажные и хлопкополиэфирные тек-

стильные материалы поверхностной плотностью от 123 до 350 г/м².

В качестве полиэлектролитов были использованы: полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) производства ОАО «Башкирская содовая компания», город Стерлитамак – синтетический органический высокомолекулярный катионный водорастворимый полимер линейно-циклической структуры и Акремоны (ЗАО «Оргполимерсинтез», город Санкт-Петербург) – анионные полиэлектролиты на основе поликарбонных кислот, их солей и эфиров (табл. 1).

Репелленты применяют главным образом для защиты людей и животных от нападения кровососущих насекомых, профилактики трансмиссивных болезней (энцефалитов, лейшманиозов и др.), а также для защиты от членистоногих, портящих одежду, мебель и пр. Наибольшее значение имеют репелленты, применяемые против комаров, слепней, мошек, клещей, мух, клопов, блох, вшей [14].

В качестве репеллента был выбран альфа-циперметрин – отечественный пиретроид, обладающий высокой акарицидной активностью. По своим показателям он в 28 раз активнее воздействует на центральную и периферийную нервную системы насекомых по сравнению с импортными препаратами на основе перметрина, а также молниеносно вызывает у клещей состояние нокдауна. При обработке текстильного материала препаратами перметрина достигается эффект пролонгированного действия, однако насекомое, прежде чем погибнуть, успевает укусить человека. При посадке на текстильный материал, обработанный альфа-циперметрином, насекомое погибает, не успевая нанести человеку вред.

Таблица 1

Исследуемые вещества
Table 1. The investigated compounds

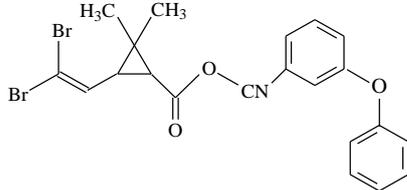
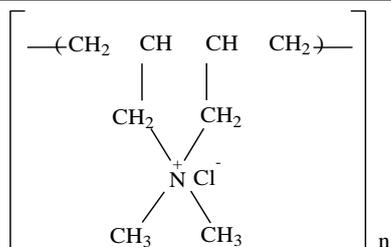
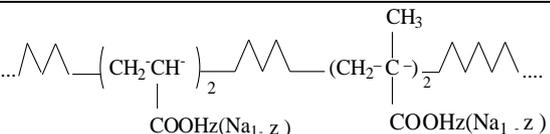
№ п/п	Название соединения	Структурная химическая формула
1	Альфациперметрин	
2	ВПК-402 – полидиметилдиаллиламмоний хлорид	
3	Акремон – воднополимерный материал на основе поликарбоновых кислот, их солей и эфиров	

Таблица 2

Характеристика хроматограмм обработанных образцов
Table 2. Characteristic of chromatograms of the processed samples

№ образца	Состав раствора	Высота пика, мв		Площадь пика, мв·мин	
		1	2	1	2
1	Спиртовой раствор репеллента	43,489	3,145	1,6943	0,1283
2	1 слой: репеллент, 2 слой: ВПК-402; 3 слой: Акремон АКМ-10	2,791	0,142	0,0980	0,0097
3	1 слой: репеллент, 2 слой: ВПК-402; 3 слой: Акремон АКМ-10; 4 слой: ВПК-402; 5 слой: Акремон АКМ-10	0,247	-	0,0146	-

Текстильные материалы пропитывали эмульсией, содержащей альфациперметрин, а затем послойно наносили полиэлектролиты. Количественное определение доли инсектицидных веществ, выделившихся из обработанного текстильного материала, осуществляли методом газовой хроматографии. В качестве экстрагирующего вещества был выбран этиловый спирт. Хроматограммы снимали на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000 М».

Данные, характеризующие влияние последовательности обработки синтетическими полиэлектролитами на интенсивность выделения альфациперметрина из целлюлозного материала, приведены в табл. 2. В первом случае текстильный материал, пропитанный репеллентом и высушенный, помещали в раствор катионного полиэлектролита и затем обрабатывали в растворе анионного полиэлектролита, после чего сушили. На второй образец

наносили последовательно 2 слоя противоположно заряженных полиэлектролитов, и подвергали сушке. Для всех хроматограмм экстрактов с текстильных материалов, модифицированных синтетическими полиэлектролитами, характерно резкое снижение высоты первого и второго пиков на хроматограмме и минимизация их площади. Для текстильного материала, обработанного с нанесением одинарного слоя, площадь составила 0,0980 мв·мин, тогда, как при нанесении двойного слоя этот показатель снизился до 0,0146 мв·мин. Аналогично происходит изменение высоты пика: в первом случае, при нанесении одинарного слоя высота составляет 2,791 мв, при нанесении двойного слоя – 0,247 мв соответственно. Это свидетельствует об иммобилизации репеллента на текстильном материале и очень низкой степени экстракции его этиловым спиртом при нанесении двойного слоя разнотипно заряженных полиэлектролитов.

Оценено влияние последовательности обработки текстильных материалов на скорость выделения репеллента из тканей (рисунок). Сравнительный анализ показывает, что увеличение количества слоев полиэлектролитов резко снижает количество репеллента, выделяющегося с течением времени. Количество выделившегося в течение 80 дней репеллента по отношению к нанесенному, выраженное в % (Δh), соответствует 18–22% для образцов с двойным полиэлектролитным слоем и 5–7% для образцов, четырежды обработанных в растворах полиэлектролитов. Расчет проводили по первому (рисунок, кр. 1,3) и второму пику (рисунок, кр. 2,4) газовых хроматограмм экстрактов репеллента.

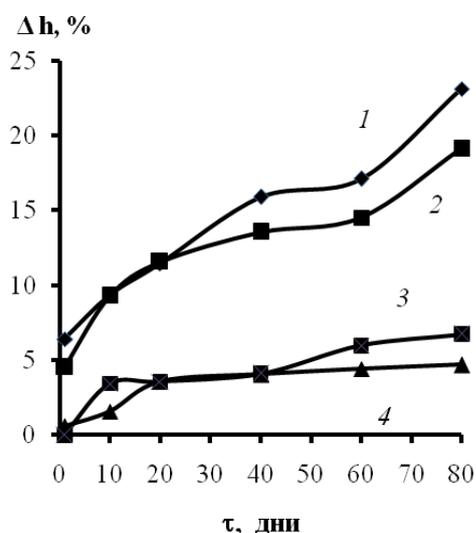


Рис. Влияние последовательности нанесения полиэлектролитов на экстракцию альфациперметрина из текстильного материала. 1, 2 – Образец, с двойным полиэлектролитным слоем, 3, 4 – образец с нанесением 4-х полиэлектролитных слоев
Fig. The influence of sequence of polyelectrolytes applying on the extraction of alfatsipermetrin from textile material. 1, 2 – The sample with double polyelectrolyte layer, 3, 4 – the sample with the application of 4 polyelectrolyte layers

На основании проведенных исследований разработаны возможные технологические схемы акарицидной отделки текстильных материалов, включающие:

1 схема – пропитка ПДАДМАХ 10 г/л при температуре 70–80 °С, распыление эмульсии репеллента, сушка, пропитка анионным полиэлектролитом, сушка;

2 схема – пропитка репеллентом, пропитка анионным полиэлектролитом, пропитка катионным полиэлектролитом, пропитка эмульсией репеллента, сушка;

3 схема – пропитка репеллентом, пропитка ПДАДМАХ, сушка.

4 схема – пропитка эмульсией репеллента, пропитка ПДАДМАХ и интенсификатором, сушка, пропитка анионным полиэлектролитом, распыление репеллента.

Последняя схема рекомендована для пропиток небольших партий текстильных материалов и в настоящее время применяется на предприятии ООО «Ваше Хозяйство» г. Нижний Новгород.

Проведены испытания защитного эффекта костюмов со вставками из обработанной ткани, в отношении иксодовых клещей в природном очаге клещевого вирусного энцефалита в Иркутской области. Коэффициент защитного действия составил около 84%, высота подъема клеща по ткани составила, в среднем, от 13 до 19 см, что значительно ниже значения, предусмотренного нормативно-технической документацией (табл. 3). Среднее время наступления гибели варьируется от 2,1 до 2,3 мин, что характеризует высокую степень защиты костюмов со вставками, обработанными по разработанной технологии.

Таблица 3

Коэффициент защитного действия от клещей
Table 3. The coefficient of protective action against mites

Образец костюма	Количество клещей	Максимальная высота подъема по ткани, см	Время наступления нокдауна, мин
№ 1	30 самок	19,25±0,21	2,25±0,04
№ 2	30 самок	13,27±0,19	2,20±0,03
ГОСТ	-	50	-

Оценка технических результатов репеллентной отделки текстильных материалов показала, что процентное содержание альфациперметрина на ткани, обработанной по предлагаемой технологии, осталось неизменным после 5 стирок (табл. 4, образец 3), то есть полученный акарицидный эффект устойчив к мокрым обработкам.

Таблица 4

Технические результаты репеллентной отделки текстильных материалов
Table 4. The technical results of repellency textile materials finishing

№ образца	Количество АЦП в образцах г/м ²	Количество АЦП (%) после первой стирки	Количество АЦП (%) после пяти стирок	Снижение разрывной нагрузки, (%)	
				основа	уток
1	1,05	90	85	4	6
2	0,75	67	35	5	7
3	1,88	100	100	4	5
4	0,70	67,8	23,0	5	6

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанную технологию для придания текстильным материалам акарицидных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Разуваев А.В.** Рынок легкой промышленности 2009. № 64. P. 22-25.
2. **Голосова А.** *Наноиндустрия*. 2007. № 4. С. 34–36.
3. **Gil P.R., Mercato L.L., Parak A.** *Nano Today*. 2008. V. 3. N 3-4. P. 12-21. DOI:10.1016/S1748-0132(08)70040-9.
4. **Кузьменко В.А., Русанова А.И., Одинцова О.И.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 100-102.
5. **Decher G., Lehr B., Lowack K., Lvov Yu., Schmitt J.** *Biosensors & Bioelectronics*. 1994. V. 9 N 9-10. P. 677-683. DOI: 10.1016/0956-5663(94)80065-0.
6. **Decher G., Hong J.D.** *Ber. Bunsenges.* 1991. V. 95. N 11. P. 1430-1434. DOI: 10.1002/bbpc.19910951122.
7. **Decher G., Eckle M., Schmitt J., Struth B.** *Curr. Opinion Coll. & Interf. Sci.* 1998. V. 3. N 1. P. 32-39. DOI: 10.1016/S1359-0294(98)80039-3.
8. **Kotov N.A., Dekany I.** *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 35. P. 13053-13302. DOI: 10.1021/j100035a005.
9. **Klitzing R., Wong J.E., Jaeger W.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 9. N 1-2. P. 158. DOI: 10.1016/j.cocis.2004.05.022.
10. **Schönhoff M.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. N 1. P. 86-95. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00003-7.
11. **Schönhoff M., Mobius M., Miller R.** *Elsevier*. 2001. V. 11. N 3. P. 285-335. DOI: 10.1016/S1383-7303(01)80031-4.
12. **Bertrand P., Jonas A., Laschewsky R.** *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. N 7. P. 319-348. DOI:10.1002/(SICI)15213927(20000401)21:7<319::AIDMA-RC319>3.0.CO;2-7.
13. **Mayya S., Schoeler B., Caruso F.** *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. N 3. P. 183-188. DOI: 10.1002/adfm.200390028.
14. **Гладких С.Г.** Средства, отпугивающие кровососущих насекомых и клещей. Л.: Медицина. 1964. 115 с.

REFERENCES

1. **Razuvaev A.V.** *Rynok legkoj promyshlennosti*. 2009. N 64. P. 22-25 (in Russian).
2. **Golosoza A.** *Nanoindustry*. 2007. N 4. P. 34-36 (in Russian).
3. **Gil P.R., Mercato L.L., Parak A.** *Nano Today*. 2008. V. 3. N 3-4. P. 12-21. DOI:10.1016/S1748-0132(08)70040-9.
4. **Kuzmenko V.A., Rusanova A.I., Odintsova O.I.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 6. P. 100-102 (in Russian).
5. **Decher G., Lehr B., Lowack K., Lvov Yu., Schmitt J.** *Biosensors & Bioelectronics*. 1994. V. 9. N 9-10. P. 677-683. DOI: 10.1016/0956-5663(94)80065-0.
6. **Decher G., Hong J.D.** *Ber. Bunsenges.* 1991. V. 95. N 11. P. 1430-1434. DOI: 10.1002/bbpc.19910951122.
7. **Decher G., Eckle M., Schmitt J., Struth B.** *Curr. Opinion Coll. & Interf. Sci.* 1998. V. 3. N 1. P. 32-39. DOI: 10.1016/S1359-0294(98)80039-3.
8. **Kotov N.A., Dekany I.** *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 35. P. 13053-13302. DOI: 10.1021/j100035a005.
9. **Klitzing R., Wong J.E., Jaeger W.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 9. N 1-2. P. 158. DOI: 10.1016/j.cocis.2004.05.022.
10. **Schönhoff M.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. N 1. P. 86-95. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00003-7.
11. **Schönhoff M., Mobius M., Miller R.** *Elsevier*. 2001. V. 11. N 3. P. 285-335. DOI: 10.1016/S1383-7303(01)80031-4.
12. **Bertrand P., Jonas A., Laschewsky R.** *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. N 7. P. 319-348. DOI:10.1002/(SICI)15213927(20000401)21:7.
13. **Mayya S., Schoeler B., Caruso F.** *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. N 3. P. 183-188. DOI: 10.1002/adfm.200390028.
14. **Gladkikh S.G.** Agents scaring bloodsucking insects and mites. L.: Meditsina. 1964. 115 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 22.04.2016
Принята к опубликованию 30.06.2016

Received 22.04.2016
Accepted 30.06.2016