

*На правах рукописи*

**Липина Анна Андреевна**



**ТЕХНОЛОГИЯ РЕПЕЛЛЕНТНОЙ ОТДЕЛКИ НА ОСНОВЕ  
МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ АКАРИЦИДНО-РЕПЕЛЛЕНТНЫХ  
ВЕЩЕСТВ**

05.19.02 – Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Иваново, 2020 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Одинцова Ольга Ивановна**

Официальные оппоненты: **Третьякова Анна Евгеньевна**, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», профессор кафедры реставрации и химической обработки материалов.

**Дашенко Наталья Витальевна**, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», доцент кафедры химических технологий им. проф. А.А. Хархарова.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Защита состоится «7» декабря 2020 г. в 13 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.063.07 при ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7., ауд. Г 205.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте университета ФГБОУ ВО «ИГХТУ» <http://www.isuct.ru> по ссылке: [https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/lipina\\_anna\\_andeevna-14092020/dissertatsia\\_lipina.pdf](https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/lipina_anna_andeevna-14092020/dissertatsia_lipina.pdf)

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7. Ученый совет. E-mail: [dissovet@isuct.ru](mailto:dissovet@isuct.ru). тел; факс: +7(4932)32-54-33

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
совета Д 212.063.07

Данилова Елена Адольфовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Проблема защиты людей и животных от кровососущих насекомых была актуальна во все времена. Клещи могут быть переносчиками таких опасных заболеваний, таких как клещевой энцефалит. На сегодняшний день в нашей стране основной мерой профилактики инфекций остается вакцинация населения. Однако ее сложная схема (двух- и трехстадийная), высокая вероятность аллергических реакций, специфичность действия вакцины на людей со сниженным иммунитетом приводят к недостаточной эффективности прививок. Массовая обработка акарицидами лесов и парков из-за токсичности препаратов может наносить серьезный ущерб окружающей среде. За рубежом для защиты людей широко применяются разнообразные текстильные изделия, костюмы и головные уборы со специальными биоцидными и репеллентными свойствами. В нашей стране производство таких изделий также развивается, однако, в большинстве случаев, оно основано на применении тканей и препаратов зарубежного производства, поэтому они имеют достаточно высокую стоимость и недоступны для большинства населения. **Актуальность** проведенной работы обусловлена важностью создания российских текстильных материалов для пошива защитных костюмов против кровососущих насекомых, сохраняющих свои акарицидные свойства в течение длительного времени. Значимым подходом для создания «интеллектуальных» текстильных материалов с заданными свойствами является использование метода микрокапсулирования на основе наноэмульсий. Получение таких микрокапсул, служащих основой ТВВ нового поколения, может осуществляться в водной среде без использования органических растворителей, что позволяет использовать классическое аппаратное оформление.

В данной диссертации рассмотрены возможности микрокапсулирования акарицидных препаратов и иммобилизации их на текстильных материалах, что позволяет перейти к импортозамещению и разработать текстильные материалы с заданными свойствами. Диссертационная работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ ФГБОУ ВО ИГХТУ, хоздоговора № 09.129.18 с ООО «Умные материалы», г. Шуя и грантов программы «Старт» № 1830ГС1/26902 от 03.07.2017 по теме «Разработка технологии производства защитной одежды с репеллентно-акарицидными свойствами», № 2657ГС2/26902 от 03.09.2018 по теме «Разработка технологии производства защитной одежды с репеллентно-акарицидными свойствами», выполненных совместно со специалистами ООО «Умный текстиль», г. Шуя.

Значительный вклад в теорию и практику применения акарицидно-репеллентных веществ и акарицидно-репеллентной отделки внесли известные российские и зарубежные ученые: Морыганов А.П., Кокшаров С.А., Коломейцева Э.А., Разуваев А.В., Jaenson T.G., Sarah J.M., Goodyer L.I., Damtew B., Lis M.J., Benelli G. и другие.

**Цель диссертационной работы** заключалась в разработке научных подходов к созданию отечественной технологии акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов на основе микрокапсулированных акарицидно-репеллентных веществ (АРВ).

Для достижения поставленной цели **необходимо было решить следующие конкретные научно-исследовательские задачи:**

- разработать методику капсулирования АРВ;

- исследовать эффективность растворения альфа-циперметрина (АЦП) в различных масляных растворителях и возможность их микрокапсулирования;
- проанализировать влияние состава и строения полиэлектролитной оболочки на размерные характеристики микрокапсулированных АРВ;
- оценить нанодисперсное состояние и агрегативную устойчивость экспериментальных образцов инкапсулированных АРВ;
- разработать оптимальные температурно-временные параметры иммобилизации микрокапсул с АРВ на текстильных материалах;
- определить оптимальные условия иммобилизации нанокапсулированных АРВ на текстильных материалах различного волокнистого состава: целлюлозных, целлюлознополиэфирных;
- разработать расширенный диапазон технологических параметров изготовления микрокапсулированного АЦП и технологического режима нанесения его на текстильные материалы

**Научная новизна.** Впервые получены следующие научные результаты:

- предложена методика капсулирования растворенного в масле АЦП методом наноэмульсии с использованием в качестве оболочки полиэлектролитов;
- разработана стабильная форма дисперсии, содержащая в своем составе полиэлектролитные микрокапсулы с АЦП, растворенном в нетоксичном растворителе;
- установлены факторы, позволяющие целенаправленно регулировать миграционную способность инкапсулированных АРВ, что обеспечивает пролонгированное репеллентно-акарицидное действие;
- разработана технология иммобилизации капсулированной формы АРВ на текстильных материалах различного волокнистого состава.

**Теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы** состоит в развитии теории акарицидно-репеллентной отделки, реализуемой на основе нанодисперсии полиэлектролитных микрокапсул, синтезируемых непосредственно в процессе эмульгирования маслорастворимых акарицидов. В целом новизна и оригинальность предложенных технических и технологических решений, разработанных на основе теоретических представлений и результатов исследований, подтверждается получением 4 патентов РФ на изобретение, а также положительными результатами производственных испытаний в условиях предприятия ООО «Объединение «Специальный текстиль», г. Шуя.

Часть материалов диссертации используется в лекционных курсах «Теория и практика применения текстильных вспомогательных веществ», «Заключительная отделка текстильных материалов» для обучения студентов по направлению 18.04.01 «Химическая технология» магистерская программа «Химическая технология текстильных материалов» в ФГБОУ ВО ИГХТУ.

#### **Методология и методы исследования.**

Теоретической основой исследований служили труды российских и зарубежных ученых, посвящённые изучению акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов и использованию для этой цели синтетических и природных акарицидно-репеллентных веществ, исследованию способов придания текстильным материалам защитных свойств против насекомых.

Объектами исследования служили текстильные материалы из натуральных и синтетических волокон: хлопчатобумажные и хлопкополиэфирные. Для достижения цели работы использовались современные методы исследования: оптической и

сканирующей электронной микроскопии; динамического рассеяния света; метод газовой хроматографии, газовой хроматографии-масс-спектрометрии, нефелометрия, стандартные методики оценки качества текстильных материалов и разработанный метод оценки миграционной способности АРВ. Репеллентно-акарицидную активность изделий определяли по коэффициенту защитного действия, высоте подъема клеща по ткани, среднему времени наступления гибели насекомого, что характеризовало степень защиты костюмов с ловушками, оснащенными вставками, обработанными инкапсулированными АРВ.

**Положения, выносимые на защиту:**

- методика синтеза нано- и микрокапсул, содержащих в ядре АЦП;
- технология получения нанодисперсии, включающей активное вещество, заключенное в микрокапсулы на основе подобранной системы эмульгаторов, нетоксичного растворителя и стабилизатора;
- результаты исследования влияния состава и строения полиэлектролитной оболочки на размерные характеристики микрокапсулированного АЦП, а также комплексную оценку нанодисперсного состояния экспериментальных образцов микрокапсул, содержащих АЦП;
- экспресс-метод оценки динамики выделения АЦП из текстильного материала во внешнюю среду в зависимости от условий получения капсул;
- результаты определения количества АЦП на образцах текстильных материалов различного волокнистого состава (хлопок, полиэфир и их смеси), обработанных микрокапсулированным препаратом и качественную оценку прочности иммобилизации АЦП на текстильном материале;
- технология обработки текстильных материалов микрокапсулированным препаратом с эффектом пролонгированного действия.

**Степень достоверности полученных результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса независимых методов исследования, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на современном высокоточном оборудовании и положительными результатами производственных испытаний.

**Личный вклад автора** заключался в проведении основных экспериментальных исследований (разработке составов для микрокапсулирования акарицидно-репеллентных веществ и создании способа получения микрокапсулированного АЦП, оценке изменения состояния ядра нано- и микрокапсул и их полиэлектролитной оболочки в зависимости от внешних воздействий), исследовании схем иммобилизации микрокапсул на текстильных материалах, проведении исследований и обсуждении их результатов, написании статей и диссертационной работы; непосредственном участии автора в производственных испытаниях предлагаемой технологии.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на: XII Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового века», (2015 г., Иваново). IX конкурсе проектов молодых ученых, (2015 г., Москва). XIX конференции молодых ученых-химиков нижегородской области, (2016 г., Нижний Новгород). Региональной XIII студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового века», (2016 г., Иваново). Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые-развитию текстильной и легкой промышленности, (2016 г., Иваново). Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Текстильная химия: традиции и новации», (2017 г., Иваново). Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые - развитию текстильной и

легкой промышленности. - Поиск, (2017 г., Иваново). Всероссийской Школе-конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Студенческая научная конференция «Дни Науки в ИГХТУ»), (2017 г., Иваново). Всероссийской научной конференции "Фундаментальные науки-специалисту нового века" (Студенческая школа-конференция "Дни науки в ИГХТУ"), (2018 г., Иваново). XXI Международном научно - практическом форуме «SMARTEX-2018» в рамках Всероссийского конкурса молодежных исследовательских проектов "Легпромнаука", (2018 г., Иваново). Международной научно-практической конференции "Текстильная химия: традиции и новации - 2019", (2019 г., Иваново). Семьдесят второй Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием, (2019 г., Ярославль). Научной школе-конференции молодых ученых «ДНИ НАУКИ В ИГХТУ», (2019 г., Иваново). III Международной научно-практической конференции "Современные пожаробезопасные материалы и технологии", посвященной 370-й годовщине пожарной охраны России. ФГБОУ ВО "ИПСА ГПС МЧС России", (2019 г., Иваново).

**Публикации.** Основные результаты исследований, выполненных в рамках данной диссертационной работы, опубликованы в 43 печатных работах, в том числе в 13 статьях, 5 из которых – в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, входящих в библиографическую и реферативную базу Scopus; 4-х патентах на изобретения Российской Федерации, 26 тезисах Международных и Всероссийских конференций.

**Структура работы и объем диссертации.** Диссертационная работа включает введение, три главы, заключение, список использованных источников литературы из 162 наименований. Основные результаты работы изложены на 153 страницах текста и 4 листах приложения, содержат 42 рисунка, 29 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, описаны степень ее разработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы.

**В первой главе** приведен литературный обзор по исследуемой теме. Актуализирована проблема сложности борьбы с вирусом клещевого энцефалита. Отражено историческое развитие и современное состояние рынка акарицидно-репеллентных веществ и способов защиты, применяемых человеком с использованием данных соединений. Рассмотрены методы борьбы с кровососущими насекомыми их достоинства и недостатки. Приведено описание акарицидно-репеллентных веществ растительного и синтетического происхождения. Описаны достоинства и недостатки данных веществ. Подробно рассмотрены синтетические пиретроиды, их достоинства и недостатки. Приведен сравнительный анализ наиболее часто используемых в настоящее время пиретроидов перметрина и альфа-циперметрина. Обоснован выбор отечественного пиретроида и предложен способ его применения для защиты человека от насекомых путем заключения его внутрь микрокапсул и последующим нанесением на текстильный материал.

Проанализированы отечественные и зарубежные технологии обработки текстильных материалов акарицидно-репеллентными препаратами. Показана возможность придания текстильным материалам акарицидно-репеллентных свойств посредством иммобилизации микрокапсулированных препаратов. Рассмотрены способы микрокапсулирования с использованием синтетических полиэлектролитов.

Анализ приведенных литературных данных выявил ряд задач, требующих решения, а именно: не разработаны стабильные формы отечественного

микрокапсулированного акарицидно-репеллентного препарата для отделки текстильных материалов из натуральных и смешанных волокон и технологии их применения. Не выявлены практические технологии, позволяющие обработать текстильные материалы данными препаратами и создать защитные изделия от кровососущих насекомых на их основе.

В **главе 2** диссертационной работы описаны объекты и методы исследования. Объектами являются целлюлозные и целлюлозно-полиэфирные текстильные материалы различного волокнистого состава, синтетические и природные полиэлектролиты, текстильные вспомогательные вещества. Описан комплекс физико-химических методов исследования, общепринятые и оригинальные методы оценки прочностных и специальных потребительских характеристик текстильных материалов.

Обсуждение результатов, **глава 3**, включает описание и обоснование полученных в процессе исследования данных. В **пункте 3.1** обоснован состав эмульсии, содержащей акарицидно-репеллентный препарат. Показана возможность использования в качестве растворителя АЦП эфирных и оксиэтилированных масел. Оценено влияние ПАВ различной природы на устойчивость полученной эмульсии и размер частиц дисперсной фазы. Представлена зависимость влияния природы ПАВ на их эмульгирующую способность (рис. 1).

Устойчивую прямую эмульсию удалось получить при введении в систему препаратов Карбоксилав, Неонола АФ-9/10, Эмполо 10 и Синтаноло АЛМ-10. Время жизни эмульсии удалось увеличить при использовании в качестве эмульгаторов композиции Карбоксилав и Неонола АФ 9/10.

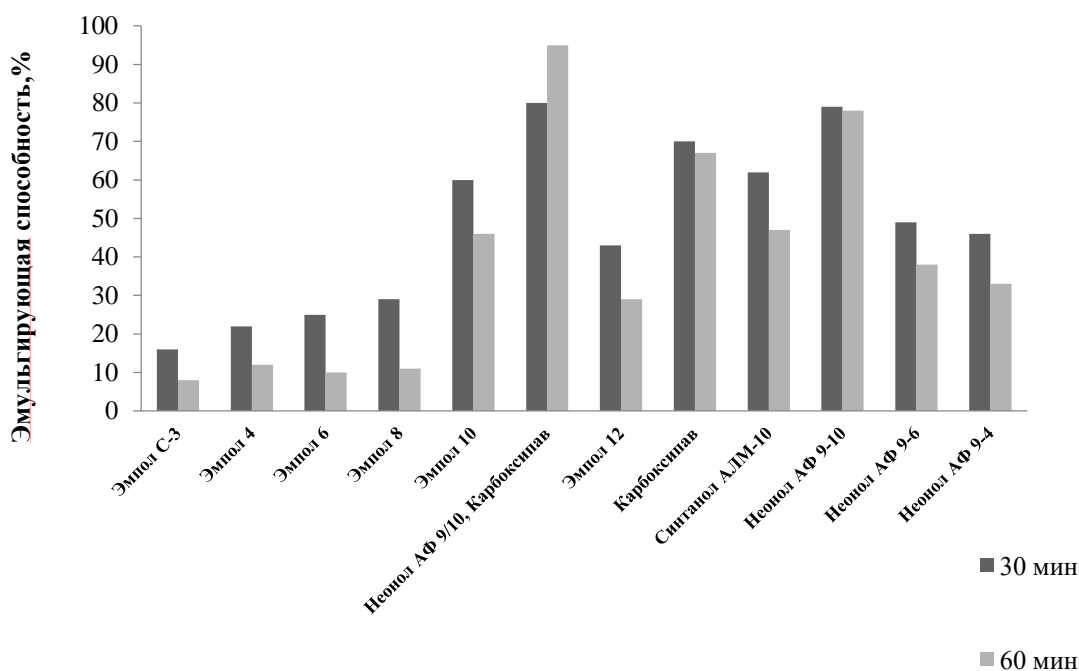


Рис. 1. Влияние природы ПАВ на их эмульгирующую способность

Описан процесс выбора наиболее эффективных масляных растворителей альфа-циперметрина. Значимыми показателями пригодности масел для использования в разрабатываемой системе является не только их способность растворять альфа-циперметрин, но и образовывать с ним эмульсию, устойчивую в течение длительного времени. Все исследуемые эфирные масла растворяют АЦП при

нагревании до 40 °С, при комнатной температуре эффективны гвоздичное, лемонграсс и сосновое масла. Наиболее однородными по размеру и устойчивыми во времени оказались дисперсии, содержащие капсулы, полученные на основе масел пихты, сосны, мяты, розмарина, эвкалипта, чайного дерева и оксиэтилированных рапсового (ОРМ) и подсолнечного масел (ОПМ) (табл. 1).

Таблица 1

## Физико-коллоидные свойства эмульсий

Название масла	Удельная вязкость, $\eta$ уд.	Растворимость АЦП при температуре		Устойчивость, полученных эмульсий в течение 24 ч.
		20 °С	40 °С	
Облепиховое	55,28	-	+	Выпадение осадка
<b>Пихтовое</b>	<b>0,56</b>	-	+	<b>Устойчива</b>
Кедровое	14,56	-	+	Выпадение осадка
<b>Сосновое</b>	<b>0,72</b>	+	+	<b>Устойчива</b>
Лемонграсс	1,79	+	+	Выпадение осадка
<b>Мятное</b>	<b>4,79</b>	-	+	<b>Устойчива</b>
Шалфейное	7,41	-	+	Выпадение осадка
Гвоздичное	3,56	+	+	Выпадение осадка
<b>Розмариновое</b>	<b>1,87</b>	-	+	<b>Устойчива</b>
<b>Чайного дерева</b>	<b>0,56</b>	-	+	<b>Устойчива</b>
<b>Эвкалиптовое</b>	<b>0,47</b>	-	+	<b>Устойчива</b>
<b>Оксиэтилированное рапсовое масло (ОРМ)</b>	<b>196,87</b>	-	+	<b>Устойчива</b>
<b>Оксиэтилированное подсолнечное масло (ОПМ)</b>	<b>198,90</b>	-	+	<b>Устойчива</b>

Исследована устойчивость эмульсий, полученных на основании выбранных эмульгаторов. Размеры частиц были определены методом динамического рассеяния света на приборе Photocor Compact-Z. Установлено, что эмульсия, содержащая в своем составе комбинацию оксиэтилированного алкилфенола – Неонола АФ 9/10 в сочетании с Карбоксилав, обладает наименьшим размером частиц и наибольшей временной устойчивостью (до шести месяцев).

Выбраны составы для получения дисперсии, содержащей микрокапсулированное акарицидно-репеллентное вещество, растворенное в масляном растворителе и эмульгаторы, при использовании которых получается устойчивая система с нанометровым размером частиц (табл.2).



Влияние состава композиции на размеры микрокапсул

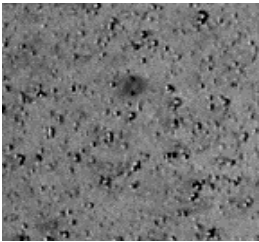
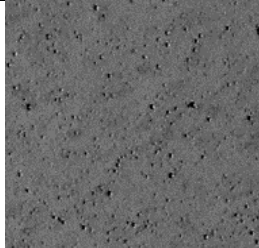
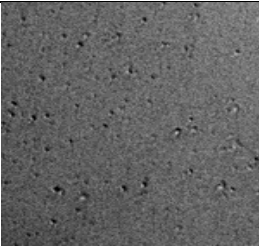
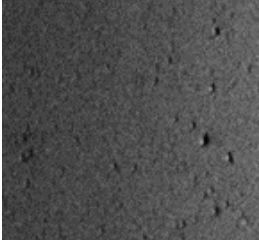
№	Состав эмульсии	Концентрация, г/л	Размер частиц, нм	Процентное соотношение, %	Агрегативная устойчивость эмульсии
1.	ОРМ	5	233	85	Устойчива
	Карбоксипав	2	36	15	
2.	<b>ОРМ</b>	<b>5</b>	<b>133</b>	<b>85</b>	<b>Устойчива в течение 6 месяцев</b>
	<b>Карбоксипав</b>	<b>1</b>	<b>120</b>	<b>15</b>	
	<b>Неонол АФ 9/10</b>	<b>1</b>			
3.	ОРМ	5	542	60	Неустойчива
	Эмпол 4	2	530	40	
4	ОРМ	5	485	55	Неустойчива
	Эмпол 6	6	528	45	
5	ОРМ	5	430	70	Неустойчива
	Эмпол 8	2	426	30	
6	ОРМ	5	410	50	Устойчива
	Эмпол 10	2	398	50	
7	ОРМ	5	545	85	Неустойчива
	Эмпол 12	2	569	15	
8	ОРМ	5	407	65	Устойчива
	СинтаноЛ АЛМ -10	2	413	35	
9	ОРМ	5	101	40	Устойчива
	Неонол АФ 9/10	2	120	50	
10	ОРМ	5	534	70	Неустойчива
	Неонол АФ 9/6	2	515	30	
11	ОРМ	5	578	80	Неустойчива
	Неонол АФ-9/4	2	530	20	

В пункте 2 третьей главы проведен анализ влияния состава полиэлектролитной оболочки на размерные характеристики микрокапсулированного альфа-циперметрина. Методом динамического рассеяния света определены размеры частиц, а с помощью метода оптической микроскопии оценено агрегативное состояние микрокапсул в дисперсии (табл. 3).

Начальная фаза формирования будущей дисперсии микрокапсул с альфа-циперметрином – получение прямой эмульсии «масло в воде», в которой формируются сферические мицеллы, содержащие масляную фазу альфа-циперметрина и ПАВ (составы 1 и 2). При последующем добавлении противоположно заряженных полиэлектролитов (полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), Акремона LK-2), вокруг полученных мицелл формируется полиэлектролитная оболочка и активное вещество заключается в капсулу, образуется дисперсия, содержащая микрокапсулы АЦП, равномерно распределенные в системе и не агрегирующие с течением времени (составы 3 и 4).

Эффективность защиты от клещей зависит также от конструктивных особенностей защитного костюма. Предложено выполнять специальные ловушки в его конструкции и пропитывать материал ловушки высококонцентрированными дисперсиями микрокапсул с АЦП.

Влияние состава дисперсии на размеры микрокапсул

№, п/п	Состав слоев микрокапсулы	Фотографии исследуемой системы	Размеры частиц, нм	Процентное соотношение, %
1	Состав 1: ОРМ с АЦП, Карбоксилав		102,1 155,3	2,9 97,1
			102,1 137,5	3 97
			102,1 139,3	1,9 98,1
2	Состав 2: ОРМ с АЦП, Карбоксилав, Неонол АФ 9/10		102,1 157,4	2,9 97,1
			102,1 161,7	0,1 91,9
3	Состав 3: ОРМ с АЦП, Карбоксилав, Неонол АФ 9/10, ПДАДМАХ		102,1 168,4	1,7 98,3
			173,0	100,0
4	Состав 4: ОРМ с АЦП, Карбоксилав, Неонол АФ 9/10, ПДАДМАХ, Акремон LK-2		217,8	100,0
			198,1	100,0
			187,7	100,0

Для повышения стабильности таких дисперсий во времени, изучено влияние органических (пропиленгликоль, глицерин) и неорганических ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) веществ на размеры частиц и дзета-потенциал дисперсии. Анализ полученных результатов показал, что для повышения агрегативной устойчивости дисперсии, эффективно применение глицерина в концентрации 100 г/л, данная система имеет самый высокий по абсолютной величине дзета-потенциал (-17,61 мВ). Использование гексагидрата хлорида магния не оказывает существенного влияния на дзета-потенциал системы, но обеспечивает стабильный размер частиц дисперсии в течение длительного времени. Это позволяет рекомендовать данную соль в качестве стабилизатора дисперсии. Показано, что добавку гексагидрата хлорида магния можно вводить как в готовую дисперсию, так и в процессе послойного ее получения (табл. 4,5).

Таблица 4

## Влияние гексагидрата хлорида магния на состояние капсул в дисперсии

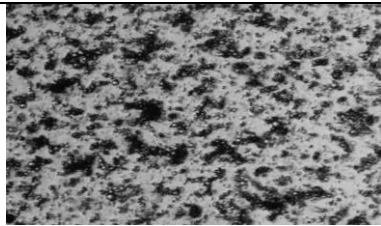
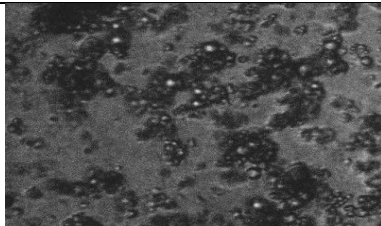
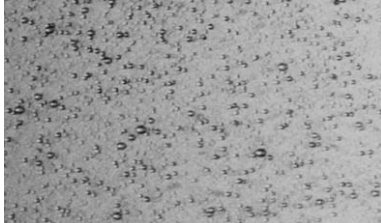
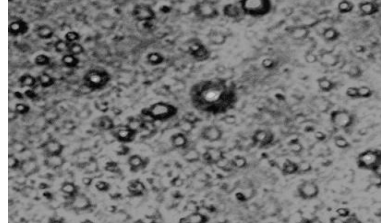
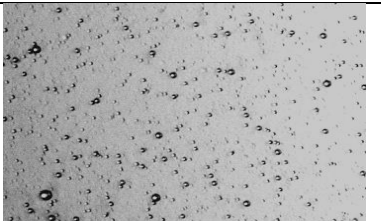
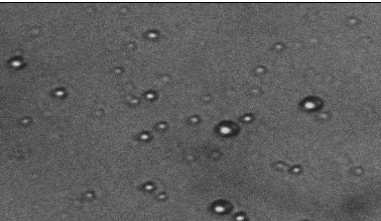
	увеличение 100 крат	увеличение 400 крат
Фотографии капсул, выполненные до добавки $MgCl_2 \times 6 H_2O$		
Фотографии капсул, выполненные после добавки $MgCl_2 \times 6 H_2O$		

Таблица 5

## Размеры частиц и дзета-потенциал дисперсии, полученной при введении в систему гексагидрата хлорида магния

Размер частиц, нм/ процентное соотношение, %	дзета- потенциал, Мв	Фотографии частиц, увеличение 100 крат	Фотографии частиц, увеличение 400 крат
163,9-73,6 145,0-26,4	0,117		

В пункте 3 третьей главы проведен модельный эксперимент по изучению кинетики выделения альфа-циперметрина из синтезируемых микрокапсул при помощи жирорастворимого красителя Судан IV, растворенного в масляном субстрате.

Исследованы параметры, характеризующие скорость выделения красителя из капсулы в зависимости от концентрации катионного полиэлектролита (КПЭ), применяемого для формирования ее оболочки. При максимальной концентрации КПЭ в системе в процессе формирования капсулы (10 г/л) экстракция красителя идет крайне медленно – за 3 часа содержание красителя в системе практически не меняется, что характеризует высокую плотность синтезируемой оболочки. При снижении концентрации ПДАДМАХа до 1 г/л – концентрация Судана IV в экстракте постоянно растет, следовательно, в этом случае, получена менее плотная оболочка, которая является более проницаемой. Установлено, что варьируя концентрационные параметры полиэлектролитов в процессе синтеза оболочки капсулы, можно регулировать скорость выделения функционального вещества (рис. 2).

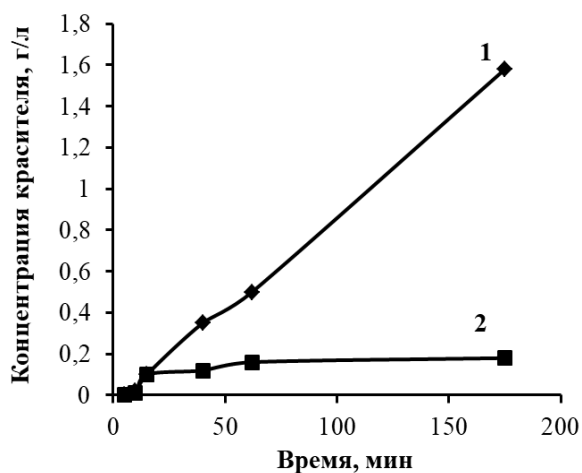


Рис. 2. Влияние концентрации катионного полиэлектролита на скорость выделения Судана IV во внешнюю среду:

- 1 – кривая, полученная при обработке катионным ПЭ в концентрации 1 г/л  
 2 - кривая, полученная при обработке катионным ПЭ в концентрации 10 г/л

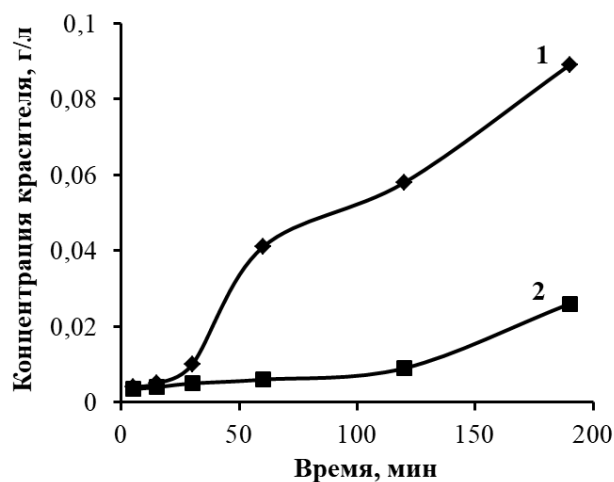


Рис. 3. Влияние заряда катионного полиэлектролита на скорость выделения Судана IV во внешнюю среду:

- 1 - кривая, полученная при обработке катионным ПЭ заряда = 3,85 мг – экв / г;  
 2 - кривая, полученная при обработке катионным ПЭ заряда = 0,96 мг – экв / г.

Предложен способ иммобилизации капсулированного АЦП посредством поочередной обработки пропитанного текстильного материала разноименно заряженными полиэлектролитами (ПЭ). При иммобилизации микрокапсулированного АЦП на ткани большое влияние на прочность фиксации оказывает плотность заряда катионного полиэлектролита, что доказано посредством анализа интенсивности выделения Судана IV, закрепленного на материале разноименно заряженными ПЭ (Полиамин ( $q=3,85$  мг – экв/г), Полиамин ( $q=0,96$  мг – экв/г)). Увеличение плотности заряда катионного полиэлектролита способствует возрастанию скорости выделения Судана IV, в связи с меньшей способностью текстильного материала, обработанного разноименно заряженными полиэлектролитами большего заряда, удерживать капсулы с активным веществом на поверхности текстильного материала (рис. 3).

Разработанный экспресс-метод является достаточно эффективным и позволяет корректно оценить влияние различных факторов на миграционную способность бесцветных капсулированных препаратов (например, альфа-циперметрина) в окружающую среду.

**Четвертый пункт третьей главы** посвящен оценке количества инкапсулированного альфа-циперметрина, которое сорбируется текстильным материалом, степени его иммобилизации на ткани и разработке технологического режима нанесения альфа-циперметрина в условиях производства. Методом газовой хроматографии определено количество инкапсулированного альфа-циперметрина, которое сорбируется текстильным материалом при нанесении дисперсии с микрокапсулами, на примере хлопчатобумажной ткани миткаль арт. 20. Наибольшее количество АЦП на ткани достигается при использовании дисперсии № 1 с использованием ОРМ и дисперсии № 2 с использованием ОРМ в комбинации с эфирным маслом Шалфея. Содержание АРВ в этих случаях составляет более 4,5 г/кг (табл.6).

Таблица 6

Влияние состава дисперсии на степень иммобилизации микрокапсулированных АРВ на текстильных материалах различного волокнистого состава

№ образца текстильного материала	Состав эмульсии, для обработки текстильного материала	Время обработки, мин	Количество альфа-циперметрина, г/кг
1	ОРМ + АЦП, Карбоксипав, Неонол, ПДАДМАХ, Акремон	5	4,73±0,19
2	ОРМ + АЦП + Эфирное масло Шалфея, Карбоксипав, Неонол, ПДАДМАХ, Акремон	5	4,59±0,18
3	Эфирное масло Лаванды + АЦП, Карбоксипав, Неонол, ПДАДМАХ, Акремон	5	0,67±0,03

Исследованы кинетические закономерности десорбции АЦП из ткани в зависимости от используемой для иммобилизации пары противоположно заряженных полиэлектролитов. Установлено, что иммобилизация микрокапсул на текстильном материале при помощи системы полиэлектролитов ПДАДМАХ и Акремон LK-2 обеспечивает не только высокую степень фиксации активного вещества и устойчивость созданного эффекта к стиркам, но и длительное пролонгированное выделение альфа-циперметрина в течение нескольких суток (рис. 4).

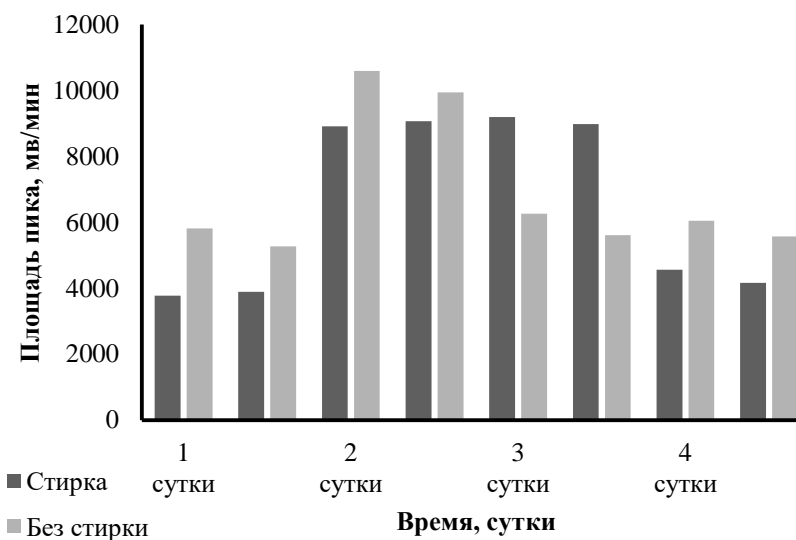


Рис. 4. Влияние мокрой обработки на количество выделившегося из текстильного материала альфа-циперметрина при использовании для иммобилизации ПДАДМАХа и Акремона LK-2

Методом сканирующей электронной микроскопии получены изображения целлюлозных волокон, покрытых микрокапсулами с АЦП. Размер зафиксированных капсул варьируется в пределах 159-292 нм.

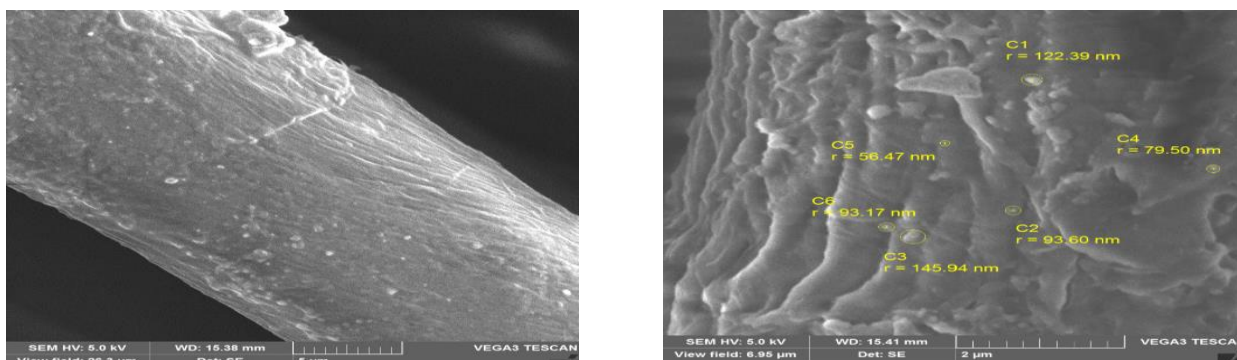


Рис. 5. Изображение целлюлозного волокна, покрытого микрокапсулами с АЦП и эфирным маслом, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Разработана технологическая схема акарицидно-репеллентной отделки, включающая в себя: пропитку дисперсией, содержащей альфа-циперметрин, подсушку и послойное закрепление полиэлектролитами, затем конвективную сушку при температуре 100-130<sup>0</sup>С. Разработанная технология внедрена в производство на предприятиях ООО «Объединение «Специальный текстиль» г. Шуя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги научно-квалификационной работы состоят в следующем:

1. Впервые разработана методика синтеза нано- и микрокапсул на основе синтетических полиэлектролитов, содержащих в ядре АЦП.
2. Предложен состав дисперсии, содержащий в качестве ядра капсулы АЦП, растворенный в нетоксичном масляном растворителе, в качестве оболочки капсул – разноименные полиэлектролиты и ПАВ, выполняющие роль эмульгаторов и стабилизаторов. Полученная дисперсия обладает агрегативной устойчивостью до шести месяцев и размерами частиц, варьирующимися от 30 до 300 нм. Проанализировано влияние состава полиэлектролитной оболочки на размерные характеристики микрокапсулированного АЦП.
3. Проведена комплексная оценка дисперсности экспериментальных систем, включающих капсулы с АЦП. Показано влияние гидродинамических параметров и микродобавок стабилизаторов органической и неорганической природы на размеры частиц и дзета-потенциал системы.
4. Разработана методика оценки миграционной способности АЦП, основанная на использовании в качестве его модели жирорастворимого красителя Судан IV. Выявлены факторы, позволяющие регулировать скорость выделения активного вещества из капсулы.
5. Установлены оптимальные условия иммобилизации капсулированного АЦП на текстильных материалах различного волокнистого состава.
6. Проведены производственные испытания защитных костюмов из тканей, обработанных по предложенной технологии. Разработаны технические условия на опытные образцы защитных костюмов, оснащенных ловушками для клещей и исследованы защитные действия костюмов в условиях природного очага вирусного клещевого энцефалита в природных биотопах Иркутской области и Ханты-Мансийского автономного округа. Костюмы «Барьер-Инсекто У» обеспечивают существенную и достаточную защиту от клещей-переносчиков (КЗД клещи = 98,2% при нормативном показателе не менее 98% и 97,5% от гнуса при нормативном показателе не менее 95%).

**Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.** Результаты исследования будут использованы в отделочных производствах текстильных предприятий России. Продолжение работ по теме заключается в развитии теории и технологии нано- и микрокапсулирования функциональных веществ и создании на этой основе новых текстильных материалов технического, медицинского и бытового назначения.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий:

1. **Прохорова, А.А. (Липина А.А.)** Применение метода LAYER-BY-LAYER для иммобилизации акарицидных веществ на целлюлозных текстильных материалах / **А.А. Прохорова (А.А. Липина)**, О.И. Одинцова, Е.О. Авакова, В.А. Кузьменко // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59. – №7. – С. 42-46.
2. **Одинцова, О.И.** Использование метода микроэмульсионного капсулирования для придания текстильным материалам акарицидных свойств / О.И. Одинцова, **А.А. Прохорова (А.А. Липина)**, Е.Л. Владимирцева, Л.С. Петрова // Изв. вузов. Технология Текстильной промышленности. – 2017. – Т. 367. – №1. – С. 332-336.
3. **Липина, А.А.** Экспресс-метод оценки миграционной способности выделения акарицидно-репеллентных веществ (АРВ), инкорпорированных в структуру микрокапсулы / **А.А. Липина**, С.Н. Ханин, О.И. Одинцова, Е.Л. Владимирцева, Е.О. Авакова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2018. – Т. LXII. – №3. – С. 23-28.
4. **Липина, А.А.** Оценка нанодисперсного состояния и агрегативной устойчивости экспериментальных образцов инкапсулированных акарицидно-репеллентных веществ / **А.А. Липина**, О.И. Одинцова, А.С. Антонова, Ю.В. Носкова // Изв. вузов. Технология Текстильной Промышленности. – 2019. – Т. 383. – №5. – С. 130-135.
5. **Королев, С.В.** Разработка технологии акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов и ее успешное внедрение в производство инновационного предприятия «Объединение «СПЕЦИАЛЬНЫЙ ТЕКСТИЛЬ»» / С.В. Королев, О.И. Одинцова, **А.А. Липина**, Е.Н. Чернова, Д.С. Королев // Изв. вузов. Технология Текстильной Промышленности. – 2019. – Т. 384. – №6. – С. 55-61.

### Патенты на изобретения

1. Пат. 2596452 Российская Федерация, МПК D04H 13/00, A61F 13/15, B82B 1/00. Способ производства текстильного материала, содержащего нано- и микрокапсулированные биологически активные вещества с замедленным высвобождением / Одинцова О.И., Королев С.В., Кузьменко В.А., Владимирцева Е.Л., Козлова О.В., Королев Д.С., Крутских Е.В., Муратова Н.Н., Одинцова Л.С., **Прохорова А.А. (Липина А.А.)**, Никифорова Т.Е.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Умный текстиль" (ООО "УТ"). – № 2015122221/12; заявл. 10.06.15; опубл. 10.09.16, Бюл. № 25.
2. Пат. 2625432 Российская Федерация, МПК A41D 13/00. Одежда для защиты человека от кровососущих клещей и летающих кровососущих насекомых / Королев Д.С., Королев С.В., Козлова О.В., Крутских Е.В., Муратова Н.Н., Одинцова О.И., Петрова Л.С., **Прохорова А.А. (Липина А.А.)**; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Умные материалы" (ООО "Умные материалы"). – № 2016129496; заявл. 19.07.16; опубл. 13.07.17, Бюл. № 20.
3. Пат. 2669457 Российская Федерация, МПК A41D 13/00. Способ получения текстильного материала с защитной акарицидно-репеллентной отделкой / Владимирцева Е.Л., Козлова О.В., Королев Д.С., Королев С.В., **Липина А.А.**, Муратова Н.Н., Одинцова О.И., Петрова Л.С., Смирнова С.В., Чернова Е.Н.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Умные материалы" (ООО "Умные материалы"). – № 2017144783; заявл. 20.12.17; опубл. 11.10.18, Бюл. № 29.
4. Пат. 2688302 Российская Федерация, МПК A01N 53/08, A01N 47/40, A01N 25/04 (2006.01), A01P 17/00 (2006.01). Способ получения средства для защиты от укусов кровососущих насекомых / **Липина А.А.**, Петрова Л.С., Одинцова О.И., Владимирцева Е.Л., Козлова О.В., Смирнова С.В., Авакова Е.О., Капранова И.А., Королев С.В., Муратова Н. Н., Королев Д.С.; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – №2018100707; заявл. 10.01.18; опубл. 21.05.19, Бюл. № 15.

### Другие публикации

1. **Прохорова, А.А. (Липина А.А.)** Применение технологии layer-by-layer для репеллентной отделки целлюлозных текстильных материалов / **А.А. Прохорова (А.А. Липина)**, Е.О. Авакова, О.И. Одинцова // Сборник научных статей по материалам VII Международной научно-практической конференции «Академическая наука-проблемы и достижения», NorthCharleston, USA. – 2015. – Ч. 2. – С. 258-260.
2. **Одинцова, О.И.** Разработка технологии репеллентной отделки текстильных материалов / **О.И. Одинцова, А.А. Прохорова (А.А. Липина)** // Журнал «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX-2017), Иваново. – 2017. – №.1. – С. 18-23.
3. **Липина, А.А.** Репеллентная отделка текстильных материалов на основе синтетического пиретроида и эфирных масел / **А.А. Липина**, Е.О. Авакова, О.И. Одинцова // Журнал «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX-2018), Иваново. – 2018. – Ч. 2. – С. 37-40.
4. **Липина, А.А.** Разработка нового способа репеллентной отделки текстильных материалов / **А.А. Липина**, О.И. Одинцова, Е.О. Авакова // Сборник материалов конференции "Инновационное развитие легкой промышленности", Казань, КНИТУ. – 2018. – С. 31-34.
5. **Липина, А.А.** Исследование агрегативной устойчивости компаундов природных и синтетических пиретроидов для репеллентной отделки текстильных материалов / **А.А. Липина**, О.А. Есина, О.И. Одинцова // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции «Текстильная химия: традиции и новации -2019», Иваново. – С. 160-162.
6. **Липина, А.А.** Определение устойчивости акарицидной отделки в зависимости от условий эксплуатации / **А.А. Липина**, О.А. Есина, О.И. Одинцова // сборник материалов конференции Семьдесят второй всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1. [Электронный ресурс], Ярославль: Издат. дом ЯГТУ. – 2019. – С. 252-255.
7. **Липина, А.А.** Оптимизация условий иммобилизации микрокапсул на текстильных материалах / **А.А. Липина**, О.А. Есина, А.С. Смирнова, О.И. Одинцова // Журнал «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново. – 2019. – Ч.2. – С. 110-113.
8. **Липина, А.А.** Применение метода микрокапсулирования акарицидно-репеллентных веществ для создания защитной спецодежды / **А.А. Липина**, О.И. Одинцова, О.А. Есина, А.С. Антонова // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции "Современные пожаробезопасные материалы и технологии", посвященной 370-й годовщине пожарной охраны России. Иваново, ФГБОУ ВО "ИПСА ГПС МЧС России". – 2019. – С. 107-110.