

УДК 677;547.979.733

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН,
ОКРАШЕННЫХ ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

**RESEARCH OF FUNGISTATIC PROPERTIES OF FLAX FIBERS
DYED BY DIRECT DYES**

В.А. ЛОГИНОВА, А.В. ЧЕШКОВА, Р.А. БАДАУКАЙТЕ, Г.П. ШАПОШНИКОВ
V.A. LOGINOVA, A.V. CHESHKOVA, R.A. BADAUKAJTE, G.P. SHAPOSHNIKOV
(Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений
Ивановского государственного химико-технологического университета)
(RI of MHCC of Ivanovo State University of Chemistry and Technology)
E-mail: ttoc@isuct.ru

В данной работе проведены исследования фунгистатических свойств фталоцианинов кобальта тетрасульфозамещенного (1) и с фрагментами 1-п-сульфофенил-3-метил-5-окси-пиразола (2), нанесенных на льняные материалы. Установлено, что волокна неотбеленного ферментативно модифицированного льна, окрашенные красителем (2), проявляют фунгистатическую активность, вплоть до полного прекращения роста спор, а также более низкую степень биоповреждения по сравнению с неокрашенными или окрашенными тетрасульффталоцианином кобальта (1) волокнами льна и хлопковой ваты.

The article presents the research of fungistatic properties of cobalt phthalocyanines with four sulfogroups (1) and 1-p-sulfophenyl-3-methyl-5-oxypyrazole fragments (2) applied to flax materials. It has been established that the fibers of unbleached enzymatically modified flax, died by the dye (2), display fungistatic activity up to full stop of spores growth, as well as a lower biodamage degree in comparison with undyed flax fibers or dyed ones by tetrasulfosubstituted cobalt phthalocyanine (1).

Ключевые слова: краситель, фталоцианин, фунгистатическая активность, биоповреждение, льняное волокно.

Keywords: a dye, phthalocyanine, fungistatic activity, biodamage, a flax fiber.

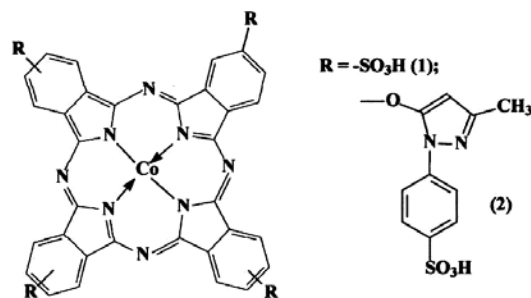
В настоящее время большое внимание привлекает проблема создания нетканых и

трикотажных материалов с антимикробными свойствами, то есть материалов, ус-

тойчивых к биоповреждениям, способных задерживать развитие микроорганизмов или вызывать их гибель [1], [2]. Особенно востребованы материалы с антигрибковыми свойствами, которые широко применяются в медицине, обувной промышленности, для производства чулочно-носочных изделий и нетканых материалов. Известные на сегодняшний день препараты для придания волокнистым материалам антимикробных свойств зачастую либо не позволяют достичь устойчивого антимикробного эффекта, сохраняющегося после длительных и многократных мокрых обработок и химических чисток, либо достаточно дороги для широкого применения в производстве текстиля. Поэтому исследования, направленные на поиск эффективных, но, в то же время, дешевых и безопасных способов придания биоцидных свойств, являются весьма актуальными и своевременными.

Большой интерес представляет сочетание процесса крашения и придания биоцидных свойств, причем выбор красителя во многом определяет биостойкость волокнистых материалов [3]. Известен достаточно широкий ряд красителей, обладающих антимикробной активностью на волокне. Особо интересным классом с этой точки зрения являются прямые красители, которые широко применяются при колорировании трикотажных материалов и изделий. Не все красители, обладающие антибактериальным действием, придают устойчивость к действию плесневых грибов.

В работе использованы красители тетра-(4-сульфо)фталоцианин кобальта (1), синтезированный по известной методике [4], и тетра-{4-[(3'-метил-1'-п-сульфобензил-1'-Н-пиразол-5'-ил)окси]}фталоцианин кобальта (2), синтез которого проводили в лаборатории кафедры ТТОС ИГХТУ. Полученный краситель (2) представляет собой порошок темно-синего цвета, растворимый в воде, ДМФА, водных растворах щелочей, концентрированной серной кислоте.



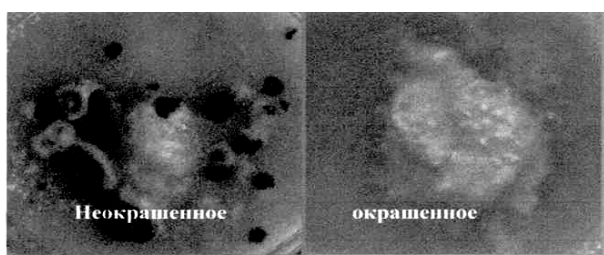
В качестве объектов крашения выбраны перспективные льняные материалы в виде котонина, пригодного для формирования как тканых, так и трикотажных изделий. Для сравнения использовали: котонин, полученный способом ферментативной котонизации с промывкой и без промывки с последующим механическим разволокнением, отбеленное льноволокно (льняная вата) и хлопковая вата медицинская гигроскопическая [5]. Крашение волокон прямыми красителями осуществляли периодическим способом при концентрации красителя в волокне 0,5 и 1 г/л [6]. На окрашенных и неокрашенных образцах проводили оценку противогнилостной активности ("Похоронный тест" EN ISO 11721-1) с последующим измерением сокращения длины волокон. Фунгицидная активность льняного волокна определялась по методике, представленной в работе [3]. Заражение предварительно стерилизованных образцов осуществляли путем их пропитки в мясопептонном бульоне, со смешанной микрофлорой, предварительно культивированной на питательной среде. После заражения образцы выдерживали при $29 \pm 0,2^\circ\text{C}$ и влажности 98...100%, в течение 5 суток. Коэффициент замедления роста рассчитывали по формуле:

$$K = L_0 / L_k,$$

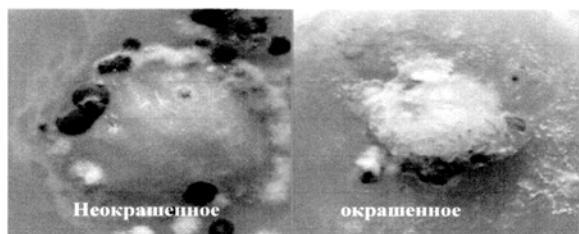
где L_0 – длительность (ч) развития спор до момента появления стадии ветвления в контроле; L_k – то же, на опытных образцах [2].

Полученные результаты (рис. 1 – фотографии волокон после 5 суток микробиологического воздействия смешанной микро-

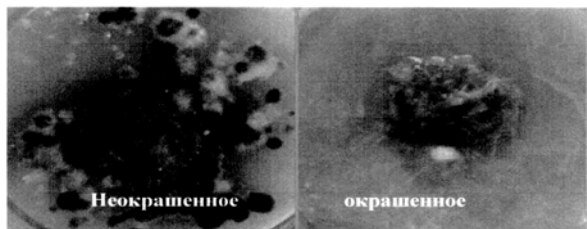
флоры: а – льняного волокна окислительной варки (вата), б – хлопкового волокна, в – котонина, полученного по ферментативной технологии котонизации без промывки; крашение тетра-{4-[(3'-метил-1'-п-сульфобензил-1'-Н-пиразол-5'-ил)окси]}-фталоцианином кобальта проводилось с концентрацией в растворе 0,5 г/л показали, что крашение существенно влияет на устойчивость волокна к развитию смешанной микрофлоры, включающей спектр микробных культур, считающихся условно патогенными: *Aspergillus niger u flavus*, *Mucor* и *Penicillium*. Максимально активное разрастание мицелия, состоящего из ветвящихся нитей (гиф) и конидиеносцев, как на поверхности волокна, так и в растворе, а также сокращение длины волокна после воздействия почвенной микрофлоры наблюдалось для неокрашенного котонина льна (табл.1).



а)



б)



в)

Рис. 1

Это связано с наличием питательной среды в виде пектиновых веществ, геми-

целлюлоз, которые не удаляются полностью в процессе механической котонизации. Ферментная котонизация с промывкой значительно увеличивает защитные свойства волокна. Исключение промывки из технологического режима котонизации приводит к снижению устойчивости волокна к действию микрофлоры как в растворе, так и в почве. Это связано с сохранением питательных веществ, необходимых для развития микроорганизмов. Более того, в результате ферментативного гидролиза наличие в субстрате разрушенных не целлюлозных полисахаридов активизирует микробиологические процессы. Коэффициент замедления роста микрофлоры в этом случае в 2 раза ниже результата для ферментной технологии с промывкой.

Повышение защитных свойств котонина льна, полученного по рациональной и сокращенной технологии ферментативной котонизации без промывки решалось путем крашения. При сравнительной оценке выявлено, что крашение волокон способствует подавлению роста мицелия как в случае хлопкового волокна, так и котонина различных способов котонизации: в случае ферментативно модифицированного котонина льна, полученного по технологии без промывки, наблюдается образование зоны подавления роста спор, для льняной отбеленной ваты полное прекращение роста мицелия. Крашение хлопкового волокна дает лишь незначительное повышение защитных свойств (рис. 1-а...в).

Дополнительную информацию о степени устойчивости волокон к микробиологическому воздействию дает оценка длины волокон. Показано, что в процессе 4-недельного воздействия почвенной микрофлоры (*Lenzites trabea*, *Poria monticola*, *Piptoporus betulinus*) происходит в той или иной степени нарушение целостности комплексного волокна. Установлено, что для волокон, окрашенных пиразолсодержащим фталоцианином кобальта (2), сокращение длины волокон происходит в меньшей степени, чем для исходных образцов и окрашенных красителем тетра-(4-сульфо)фталоцианином кобальта (1)

(табл.1 – значения снижения длины неокрашенных и окрашенных прямыми красителями волокон льна и хлопка после биоповреждения). Повреждение волокна после биовоздействия минимально для окрашенного котонина, полученного по ферментной технологии без промывки. Видимо, этот эффект обусловлен взаимо-

усилением биоцидных свойств красителя и лигнинного компонента, содержание которого в волокне по сравнению с другими образцами максимально (до 5...5,5%). Предполагается, что фунгистатическая активность красителя (2) связана с ингибированием ферментов, продуцируемых грибами.

Т а б л и ц а 1

Краситель	Сокращение длины волокна после биоповреждения, %		
	льняная вата	ферментная технология кotonизации с промывкой	ферментная технология кotonизации без промывки
Биоповреждение микрофлорой, выращенной на мясopептонном бульоне, 5 суток			
Не окрашенный	49	37	38
Краситель 1	49	37	30
Краситель 2	47	30	18
Микробиологическое воздействие почвенной микрофлоры (4 недели)			
Не окрашенный	90	77	88
Краситель 1	90	76	68
Краситель 2	81	69	39

В табл. 2 показаны коэффициенты замедления роста смешанной микрофлоры (*Aspergillus niger* Teigh, *Aspergillus flavus* Link, *Penicillium chrysogenum* Thorn,

Ulocladium ilici) на льноволокнах в зависимости от способа их обработки и типа красителя.

Т а б л и ц а 2

Технология обработки льна, кotonизации	Коэффициент замедления роста К
Контрольный опыт (механическое разволокнение без обработки)	1/0,90/0,88
Ферментная обработка (промывкой)	0,16/0,15/0,10
Ферментная обработка (без промывки)	0,33/0,25/0,10
Окислительная варка (льняная вата)	0,18/0,12/0,05

П р и м е ч а н и е. * Первая цифра – образец без крашения, вторая – крашение красителем (1), 3 – крашение красителем (2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показали, что волокна льна, окрашенные фталоцианином кобальта с фрагментами 1-п-сульфофенил-3-метил-5-оксипиразола (2) проявляют высокую фунгистатическую активность. Данный краситель может быть рекомендован к использованию при крашении неотбеленных волокон льна для придания им защитных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мишаков В.Ю., Макарова Н.А., Бузов Б.А., Замела Б.В. Современные антимикробные материалы на текстильных носителях. // Текстильная промышленность. – 2002, № 2. С. 32...33.

2. Савинкин А.В., Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Осокина О.А. Создание полифункциональных антимикробных нетканых материалов. Методы оценки их свойств // Сб. научн. тр.: Актуальные проблемы технологии нетканых текстильных материалов. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2005.

3. Ушкаров В.И., Кобраков К.И., Алафинов А.Л., Станкевич Г.С., Шевелев С.А. Красители на основе метилфлороглюцина для химических волокон // Химические волокна. – 2006, № 3. С. 8...10.

4. Майзлий В.Е., Мочалова Н.Л., Снегирева Ф.П., Бородин В.Ф. Синтез и спектральные свойства сульфокислот макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1986. Т29. Вып. 1. С. 3...20.

5. Карев А.С., Чешкова А.В., Белякова Т.Н., Захарова ИМ., Воронин А.М. Влияние влажности короткого льняного волокна на процесс ферментативно - механической кotonизации // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2010, № 7. С. 64...67.

6. Отделка хлопчатобумажных тканей: Справочник / Под ред. Б.Н Мельникова. – Иваново: Изд-во Талка, 2003.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов ИГХТУ. Поступила 07.02.13.
