

УДК 677.027:677.047.6

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ  
АКАРИЦИДНО-РЕПЕЛЛЕНТНОЙ ОТДЕЛКИ  
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ УСПЕШНОЕ ВНЕДРЕНИЕ  
В ПРОИЗВОДСТВО ИННОВАЦИОННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ  
"ОБЪЕДИНЕНИЕ "СПЕЦИАЛЬНЫЙ ТЕКСТИЛЬ"**

**DEVELOPMENT OF ACARICIDAL-REPELLENT FINISHING TECHNOLOGY  
OF TEXTILE MATERIALS AND ITS SUCCESSFUL INTRODUCTION  
IN THE PRODUCTION OF AN INNOVATIVE ENTERPRISE  
SPECIAL TEXTILES GROUP CO., LTD.**

*С.В. КОРОЛЕВ, О.И. ОДИНЦОВА, А.А. ЛИПИНА, Е.Н. ЧЕРНОВА, Д.С. КОРОЛЕВ*

*S.V. KOROLEV, O.I. ODINTSOVA, A.A. LIPINA, E.N. CHERNOVA, D.S. KOROLEV*

**(ООО "Объединение "Специальный текстиль",  
Ивановский государственный химико-технологический университет)**

**(Special Textiles Group Co., Ltd.,  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology)**

E-mail: smart-textile@mail.ru

*Научно-технологическое сотрудничество специалистов малого инновационного предприятия "УМНЫЙ ТЕКСТИЛЬ" с сотрудниками кафедры химических технологий волокнистых материалов ИГХТУ позволило разработать и внедрить в производство эффективный способ акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов.*

*Оценено влияние температурных параметров на агрегативное состояние наноземлюли, содержащих акарицидно-репеллентные вещества (АРВ). Методом динамического рассеивания света оценены размерные характеристики нанокансул, синтезированных при температуре 20°C. Определены технологические условия изготовления опытных образцов защитных костюмов, оснащенных ловушками для клещей. Проведены полевые испытания разработанных по технологии костюмов в природном очаге вирусного клещевого энцефалита.*

*Scientific and technological cooperation of small innovative enterprise "SMART TEXTILE" specialists with the team of the Department of Chemical Technologies of Fibrous Materials allowed developing and applying in industry an effective method of acaricidal-repellent finishing of textile materials.*

*Effect of temperature parameters on the aggregative state of nanoemulsions containing acaricidal-repellent substances (ARS) was estimated. By the method of dynamic light scattering, the dimensional characteristics of nanocapsules synthesized at a temperature of 20°C were estimated. Technological conditions of production of protective suits prototypes equipped with traps for ticks were determined. Field tests of suits, developed by shown technology in the natural focus of tick-borne encephalitis virus were made.*

**Ключевые слова:** нанокапсулы, альфа-циперметрин, синтетические полиэлектролиты, акарицидно-репеллентные вещества.

**Keywords:** nanocapsules, alfa-cipermethrin, synthetic polyelectrolytes, acaricide-repellent substances.

В Российской Федерации клещевой энцефалит является одним из опасных и широко распространенных арбовирусных заболеваний, переносчиками которого служат клещи. На территории нашей страны эта проблема приобретает всю большую актуальность, причем не только в отдаленных таежных районах, но и в Европейской части России [1]. Иксодиды относятся к чрезвычайно распространенным паразитам. Их вредоносность для человека заключается не только в неудобстве, связанным с актом укуса и кровососания, но и в особенностях биологии, которые позволяют клещам резервировать и передавать возбудителей инфекционных и инвазионных заболеваний, являющихся причиной гибели не только животных, но и людей. Проблема защиты человека от клещей возрастает с каждым годом. Поэтому создание функциональных текстильных материалов и на их основе – костюмов, обеспечивающих эффективную защиту человека от кровососущих насекомых (акарицидно-репеллентная отделка текстильных материалов), является актуальной научно-технологической задачей.

Наиболее перспективным для разработки технологии репеллентной отделки является использование метода микрокапсулирования, на основе наноэмульсий, содержащих в своем составе полиэлектролитные микрокапсулы с заключенным в них альфа-циперметрином (АЦП). Нанесение нано- и микрокапсул на текстильный материал осуществляется путем пропитки его дисперсией, приготовленной на основе полученных наноэмульсий [2].

Пять лет назад началось активное научно-технологическое сотрудничество специалистов малого инновационного предприятия (МИП) "УМНЫЙ ТЕКСТИЛЬ" с учеными, аспирантами и студентами кафедры химических технологий волокнистых материалов ИГХТУ. За прошедшие годы в результате совместного технологического предпринимательства сотрудниками МИП "УМНЫЙ ТЕКСТИЛЬ" и ИГХТУ были выполнены исследования, направленные на создание инновационных видов отделки текстильных материалов [3], [4].

Цель совместного технологического предпринимательства состояла в разработке экологически безопасных технологий изготовления микрокапсулированных акарицидно-репеллентных веществ (АРВ) и нанесения их на текстильные материалы, из которых изготавливались защитные элементы костюмов.

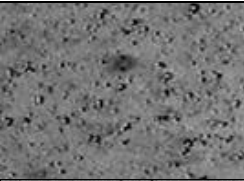
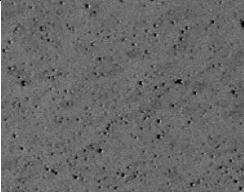
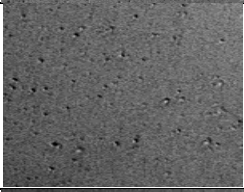

В качестве акарицидно-репеллентного вещества для исследования был выбран альфа-циперметрин (АЦП) – синтетический перитроид отечественного производства. По своим показателям данное вещество является малотоксичным и его паралитическое действие на клещей и насекомых проявляется быстрее по сравнению с импортным аналогом – перметрином. Для микрокапсулирования АЦП в качестве полиэлектролитов были использованы: катионные полиэлектролиты (КПЭ), в том числе полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), торговое название ВПК-402, анионные полиэлектролиты (АПЭ) на основе поликарбоновых кислот, их солей и

эфиров (общее торговое название Акремоны). В качестве поверхностно-активных веществ применялись оксиэтилированные алкилфенолы и их карбоксилаты.

Наноэмульсии, содержащие альфа-циперметрин (АЦП), представляют собой субмикронные эмульсии типа "масло-в-воде" с наноразмерным диаметром капель. Чаще всего они являются термодинамически стабильными и прозрачными дисперсиями масла и воды с размером капель в диапазоне от 10...600 нм [5]. Послойное получение нанокапсул проводили при температуре 20°C. Эмульсию, содержащую в своем

составе репеллентное вещество и функциональные добавки, готовили следующим образом: на первой стадии происходило перемешивание оксиэтилированного рапсового масла с растворенным в нем АЦП и эмульгирование с КПАВ. Далее отбиралась проба эмульсии на анализ. Методом динамического рассеивания света на приборе Photocor Contrast-Z определяли размеры частиц, а с помощью микроскопа Микмед-6 оценивали внешний вид и поведение будущих нанокапсул в эмульсии. Полученные результаты представлены в табл. 1 (состав и размеры капсул, синтезируемых при 20°C).

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Состав слоев нанокапсулы	Фотографии исследуемой системы	Размеры частиц, нм	Процентное соотношение, %
1	Состав 1: ОРМ с АЦП, КПАВ		102,1 155,3	2,9 97,1
2	Состав 2: ОРМ с АЦП, КПАВ, Неонол АФ 9/10		102,1 161,7	0,1 91,9
3	Состав 3: ОРМ с АЦП, КПАВ, Неонол АФ 9/10, ПДАДМАХ		173,0	100,0
4	Состав 4: ОРМ с АЦП, КПАВ, Неонол АФ 9/10, ПДАДМАХ, Акремон LK-2		187,7	100,0

Аналогично анализировали пробы после введения Неонола АФ-9/10 и формирования каждого последующего слоя: после перемешивания с ПДАДМАХ, затем с Акремоном LK-2.

Согласно принятым представлениям [6], [7] на начальной стадии происходит зарождение сферических мицелл, которые в дальнейшем образуют более сложные структуры с масляным субстратом. Данный процесс представлен в табл. 1. При переме-

шивании первого слоя образуются объемные сферические мицеллы, которые наблюдаются в виде крупных образований (состав 1). Размер таких частиц составляет 137,5...155,3 нм, одновременно имеются частицы меньшего размера 102,1 нм, что подтверждает начальную стадию формирования микрокапсул. Введение в систему Неонола АФ-9/10 приводит к образованию смешанных мицелл (состав 2).

При введении в систему противоположно заряженного катионного полиэлектролита (КПЭ) ПДАДМАХ наблюдается электростатическое взаимодействие между КПЭ и АПАВ (состав 3), что приводит к образованию "мягких" микрокапсул и соответственно стабилизирует рассматриваемую систему. Нанокapsулы равномерно распределены в системе, формируемая оболочка является проницаемой, позволяя впоследствии высвободиться активному веществу – альфа-циперметрину. В полученной эмульсии наблюдаются преобладающие размеры частиц 102...173 нм. Дальнейшее введение в систему противоположно заряженного АПЭ Акремона LK-2 (состав 4) дополнительно упрочняет оболочку получаемых нанокapsул, способствуя пролонгированному высвобождению активного вещества в течение длительного времени. Размеры частиц остаются практически неизменными. На фото частицы распределены равномерно и не агрегируют с течением времени, что подтверждает окончательную завершающую стадию формирования нанокapsул в эмульсии.

Таким образом, в результате послойного синтеза противоположно заряженных слоев полиэлектролитов при температуре 20°C получены достаточно устойчивые во времени дисперсии с сформированными в них нанокapsулами, необходимые для про-

питки будущих функциональных текстильных материалов для элементов защитных костюмов.

Принципиально новым при создании костюмов для защиты человека от кровососущих клещей и летающих кровососущих насекомых является то, что активные АРВ закреплены непосредственно в функциональном текстильном материале, из которого изготовлены так называемые "ловушки", размещенные на внешней поверхности элементов костюма. Каждая из "ловушек" выполнена в виде опоясывающей текстильной полоски с АРВ, закрепленной на штанинах брюк, рукавах и поясе куртки ниже или вокруг каждого места наиболее вероятного проникновения клещей и насекомых. При этом внутренняя подкладка ловушек исключает контакт АРВ с кожей в местах наибольшего соприкосновения изделия с телом человека [8].

Для выбора технологического режима пропитки будущих костюмов были проведены лабораторные испытания погонных метров образцов хлопчатобумажной ткани: бязь, артикул "Фея", поверхностной плотностью 130 г/м<sup>2</sup>. Готовили эмульсии с би- и тетраслойными капсулами. Условия обработки представлены в табл. 2 (значение остаточного количества альфа-циперметрина в зависимости от состава эмульсии и условий обработки образцов).

Т а б л и ц а 2

№ образца п/п	Условия обработки	Количество остаточного АЦП, г/кг	Размеры частиц эмульсии, нм
1	Пропитка эмульсией с бислойными микрокапсулами в течение 10 мин, конвективная сушка при температуре 120°C в течение 20 мин, пропитка в закрепителе БЗУ-М 1 мин, контактная сушка до высыхания	1,05	20...230
2	Пропитка эмульсией с тетраслойными капсулами в течение 10 мин, конвективная сушка при температуре 120°C в течение 20 мин, пропитка в закрепителе БЗУ-М в течение 1 мин, контактная сушка до высыхания	2,0	25...190
3	Пропитка эмульсией с бислойными капсулами в течение 10 мин, пропитка в эмульсии с тетраслойными капсулами в течение 10 мин, конвективная сушка при температуре 120°C, пропитка в закрепителе БЗУ-М в течение 1 мин, конвективная сушка при температуре 120°C, пропитка в Акремоне LK-2 в течение 1 мин, сушка на воздухе	3,0	5...180

Полученные данные свидетельствуют о невысоких значениях остаточного количества альфа-циперметрина на текстильном материале, однако его количество увеличи-

лось при двойной пропитке в би- и тетраслойной эмульсии. Таким образом, для проведения производственных испытаний разработанной технологии репеллентной

отделки текстильных материалов для пошива костюмов рекомендуется двойная пропитка эмульсией, содержащей би-, тетра- и гексаслойные капсулы.

Исходя из полученных результатов испытаний был разработан состав для обработки опытных образцов текстильных материалов по периодическому способу, включающий пропитку составами, содержащими би-, тетра- и гексаслойные микрокапсулы, что обеспечивает пролонгированное выделение акарицидно-репеллентного вещества в течение длительного времени.

Разработанный для образцов ткани режим был использован для обработки опытных образцов защитных костюмов (табл. 3 – технология периодического способа акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов). Из образцов тканей, обработанных в производственных условиях, были изготовлены опытные образцы костюмов, прошедшие испытания в таежных условиях, в местах и в период наибольшей клещевой активности.

Т а б л и ц а 3

Операция	Оборудование	Номер рабочего раствора	Режим
Пропитка	Стирально-отжимная машина FX240	№ 1 № 2 № 3	Отжим =120%, T=35...40°C, t = 20 мин
Сушка	Сушильный автомат Asko DC7583 S		T=130°C, t = 15 мин
Пропитка	Стирально-отжимная машина FX240	№ 1 № 2 № 3 № 4	Отжим =120%, T=35...40°C, t = 20 мин
Сушка	Гладильный каток ОП02-102-210		T=130°C, t = 15...20 мин
Закрепление	Стирально-отжимная машина FX240	Закрепитель БЗУ-М	Отжим =120%, T=35...40°C, t = 20 мин
Сушка	Гладильный каток ОП02-102-210		T=130°C, t = 15...20 мин

В соответствии с календарным планом выполнения НИОКР сотрудниками МИП "Умные материалы" по договору с ФБУН "НИИ Дезинфектологии" (г. Москва) были изучены защитные свойства двух образцов костюма "Барьер-Инсекто У" в мае - июле 2019 г. в природных биотопах Иркутской области и Ханты-Мансийского автономного округа. Проведенные полевые испытания защитного действия разработанных костюмов показали следующие результаты: костюм "Барьер-Инсекто У" обеспечивает существенную и практически достаточную защиту от клещей-переносчиков ( $KЗД_{\text{клещи}} = 98,2\%$  при нормативном показателе не менее 98%). Длительность защитного действия данного костюма превышает весь период его изучения в данной работе (20 суток). Коэффициент защитного действия против гнуса составляет 95,7%.

По результатам исследований получено три патента РФ [9...11]. На кафедре ХТВМ ведется целевое обучение сотрудников МИП "УМНЫЙ ТЕКСТИЛЬ" для работы на производственном участке, проводится внедрение в производство разработанной технологии. На кафедре подготовлены две кандидатские диссертации по теме исследований.

## В Ы В О Д Ы

1. Показана эффективность получения эмульсии и синтеза наночастиц при температуре 20°C, что позволяет проводить технологический процесс без подогрева.

2. Разработан пропиточный состав на основе би-, тетра- и гексаслойных капсул и технологический регламент изготовления опытных образцов защитных костюмов, оснащенных ловушками для клещей.

3. Проведены полевые испытания костюмов, обработанных по разработанной технологии в условиях опытно-производственного участка Объединения "Специальный текстиль" (г. Шуя). Установлена высокая степень защиты костюмов от клещей, составляющая 98,2% и гнуса – 95,7%, что превышает требования нормативно-технической документации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Разуваев А.В.* Текстильные материалы с репеллентной отделкой для профессиональной одежды // *Текстильная промышленность*. – 2009, №5. С. 36...39.

2. *Одинцова О.И., Прохорова А.А., Владимирцева Е.Л., Петрова Л.С.* Использование метода микроэмульсионного капсулирования для придания текстильным материалам акарицидных свойств // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2017, № 1. С.332...336.

3. *Королев С.В., Одинцова О.И.* Успешный опыт технологического предпринимательства в совместных проектах инновационного предприятия "УМНЫЙ ТЕКСТИЛЬ" и Ивановского государственного химико-технологического университета // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы*. – 2019. Ч.1.С.40...44.

4. *Липина А.А., Ханин С.Н., Одинцова О.И., Владимирцева Е.Л., Авакова Е.О.* Экспресс-метод оценки миграционной способности выделения акарицидно-репеллентных веществ (АРВ), инкорпорированных в структуру микрокапсулы // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. – 2018. Т.LXII. № 3. С. 23...28.

5. *Ali M.S., Alam M.S., Siddiqui M.R.* Preparation, characterization and stability study of dutasteride loaded nanoemulsion for treatment of benign prostatic hypertrophy // *Iran J Pharm Res*. – V.4, №13, 2014. P.1125...1140.

6. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Лань, 2015.

7. *Толстой В.П.* Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // *Успехи химии*. – 2006, № 2. С.183...199.

8. *Чернова Е.Н., Королев Д.С., Владимирцева Е.Л.* Практическое использование функциональных текстильных материалов и изделий, созданных на основе технологии наномикрокапсулирования // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы*. – 2019. Ч.2. С.56...58.

9. Пат. № 2625432 Российская Федерация, МПК А41D 13/00 от 19.07.2016 г. 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. Заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Умные материалы" (ООО "Умные материалы"). - № 2016129496, заяв. 19.07.2016; опубл. 13.07.2017, Бюл. № 20.

10. Пат. № 2669457 Российская Федерация, МПК А41D 13/00 от 20.12.2017. 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". - № 2017144783, заяв. 20.12.2017; опубл. 11.10.2018, Бюл. № 29.

11. Пат. № 2688302 Российская Федерация, МПК А01N 53/08, А01N 47/40, А01N 25/04, А01P 17/00 от 10.01.2018 г. 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: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ). - № 2018100707, заяв. 10.01.2018; опубл. 21.05.2019, Бюл. № 15.

#### REFERENCES

1. Razuvaev A.V. Tekstil'nye materialy s repellentnoy otdelkoy dlya professional'noy odezhdy // *Tekstil'naya promyshlennost'*. – 2009, №5. S. 36...39.

2. Odintsova O.I., Prokhorova A.A., Vladimirtseva E.L., Petrova L.S. Ispol'zovanie metoda mikroemul'sionnogo kapsulirovaniya dlya pridaniya tekstil'nym materialam akaritsidnykh svoystv // *Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti*. – 2017, № 1. S.332...336.

3. Korolev S.V., Odintsova O.I. Uspeshnyy opyt tekhnologicheskogo predprinimatel'stva v sovместnykh proektakh innovatsionnogo predpriyatiya "UMNYY TEKSTIL'" i Ivanovskogo gosudarstvennogo khimiko-tekhnologicheskogo universiteta // *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoystva, naukoemkie tekhnologii i materialy*. – 2019. Ch.1.S.40...44.

4. Lipina A.A., Khanin S.N., Odintsova O.I., Vladimirtseva E.L., Avakova E.O. Ekspress-metod otsenki migratsionnoy sposobnosti vydeleniya akaritsidno-repellentnykh veshchestv (ARV), inkorporirovannykh v strukturu mikrokapsuly // *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)*. – 2018. T.LXII. № 3. S. 23...28.

5. Ali M.S., Alam M.S., Siddiqui M.R. Preparation, characterization and stability study of dutasteride loaded nanoemulsion for treatment of benign prostatic hypertrophy // *Iran J Pharm Res*. – V.4, №3, 2014. P.1125...1140.

6. Volkov V.A. Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy. – M.: Lan', 2015.

7. Tolstoy V.P. Reaktsii ionnogo naslaivaniya. Primenenie v nanotekhnologii // Uspekhi khimii. – 2006, № 2. S.183...199.

8. Chernova E.N., Korolev D.S., Vladimirtseva E.L. Prakticheskoe ispol'zovanie funktsional'nykh tekstil'nykh materialov i izdeliy, sozdannykh na osnove tekhnologii nanomikrokapsulirovaniya // Fizika volok--materialov: struktura, svoystva, naukoemkie tekhnologii i materialy. – 2019. Ch.2. S.56...58.

9. Pat. № 2625432 Rossiyskaya Federatsiya, MPK A41D 13/00 ot 19.07.2016 g. Odezhda dlya zashchity cheloveka ot krovososushchikh kleshchey i letayushchikh krovososushchikh nasekomykh / Korolev D.S., Korolev S.V., Kozlova O.V., Krutskikh E.V., Muratova N.N., Odintsova O.I., Petrova L.S., Prokhorova A.A. Zayavitel' i patentoobladatel': Obshchestvo s ogranichennoy otvetstvennost'yu "Umnye materialy" (OOO "Umnye materialy"). - № 2016129496, zayav. 19.07.2016; opubl. 13.07.2017, Byul. № 20.

10. Pat. № 2669457 Rossiyskaya Federatsiya, MPK A41D 13/00 ot 20.12.2017. Sposob polucheniya tekstil'nogo materiala s zashchitnoy akaritsidno-repel-

lentnoy otdelkoy / Vladimirtseva E.L., Kozlova O.V., Korolev D.S., Korolev S.V., Lipina A.A., Muratova N.N., Odintsova O.I., Petrova L.S., Smirnova S.V., Chernova E.N. Zayavitel' i patentoobladatel': Obshchestvo s ogranichennoy otvetstvennost'yu "Umnye materialy". - № 2017144783, zayav. 20.12.2017; opubl. 11.10.2018, Byul. № 29.

11. Pat. № 2688302 Rossiyskaya Federatsiya, MPK A01N 53/08, A01N 47/40, A01N 25/04, A01P 17/00 ot 10.01.2018 g. Sposob polucheniya sredstva dlya zashchity ot ukusov krovososushchikh nasekomykh / Lipina A.A., Petrova L.S., Odintsova O.I., Vladimirtseva E.L., Kozlova O.V., Smirnova S.V., Avakova E.O., Kapranova I.A., Korolev S.V., Muratova N.N., Korolev D.S. Zayavitel' i patentoobladatel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Ivanovskiy gosudarstvennyy khimiko-tehnologicheskiiy universitet" (IGKhTU). - № 2018100707, zayav. 10.01.2018; opubl. 21.05.2019, Byul. № 15.

Рекомендована Программным комитетом форума. Поступила 18.10.19.