

УДК 677.027:677.047.6

**ОЦЕНКА НАНОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ
И АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ
ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ АКАРИЦИДНО-РЕПЕЛЛЕНТНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**THE EVALUATION OF NANODISPERSED STATE
AND AGGREGATIVE STABILITY
OF ENCAPULATED EXPERIMENTAL SAMPLES
ACARICID-REPELLENT SUBSTANCES**

А.А. ЛИПИНА, О.И. ОДИНЦОВА, А.С. АНТОНОВА, Ю.В. НОСКОВА

A.A. LIPINA, O.I. ODINTSOVA, A.S. ANTONOVA, YU.V. NOSKOVA

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

(Ivanovo State University of Chemistry and Technology)

E-mail: prohorova.a94@yandex.ru

Разработаны составы для микрокапсулирования акарицидно-репеллентных веществ (АРВ), включающие альфациперметрин (АЦП), масляной растворитель, полиэлектролиты и ПАВ. С применением метода нефелометрии исследована агрегативная устойчивость образцов инкапсулированных АРВ. Методом сканирующей электронной микроскопии определены размерные характеристики микрокапсул, нанесенных на текстильные материалы.

The compositions for microencapsulation of acaricidal-repellent substances, including alphacipermetrin (ACP), oil solvent, polyelectrolytes and surfactants were developed. Using the nephelometry method, the aggregative stability of encapsulated samples ARS was studied. Using scanning electron microscopy, the dimensional characteristics of microcapsules applied to textile materials were determined.

Ключевые слова: альфациперметрин, полиэлектролиты, наноземульсия, репелленты, микрокапсулы.

Keywords: alfacipermetrin, polyelectrolytes, nanoemulsion, repellents, microcapsules.

В настоящее время создание текстильных изделий, обладающих противомоскитными и противоклещевыми свойствами, является одним из прогрессивных путей защиты человека от болезней, передающихся кровососущими насекомыми [1]. Существующие на рынке химические реагенты, обезвреживающие комаров и клещей, имеют высокие характеристики безопасности, но способны со временем оказывать токсическое действие на кожу и нервную систему человека, вызывая сыпь, отечность, раздражение глаз и даже анафилактический шок [2].

В связи с этим актуальной является разработка акарицидно-репеллентной отделки на основе смеси натуральных и синтетических акарицидно-репеллентных веществ (АРВ), что снизит их токсичность для человека [3...6]. Другой важной задачей является пролонгированное выделение АРВ из текстильных материалов, которые необходимы для пошива профессиональной одежды лесников, геологов, спасателей, пожарных, военнослужащих, сотрудников геологоразведочных экспедиций, буровых, газовых месторождений, особенно в период эпидемии клещевого энцефалита [7], [8]. Инновационным методом решения поставленной задачи является разработка протокола микрокапсулирования АРВ. Инкорпорирование в структуру текстильного материала капсул,

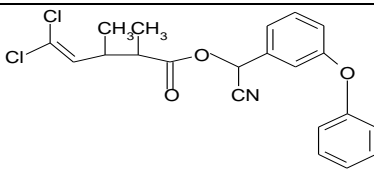
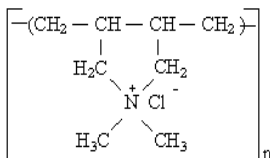
содержащих данные вещества, обеспечит их пролонгированное выделение и эффективную защиту человека от кровососущих насекомых.

Проведена оценка эффективности натуральных эфирных масел в сочетании с акарицидным препаратом отечественного производства – альфациперметрином (АЦП) [9]. АЦП – это синтетический пиретроид отечественного производства (табл. 1 – текстильные вспомогательные вещества), практически не растворим в воде, поэтому существующие на его основе препараты представляют собой эмульсии в органических растворителях.

В качестве таких растворителей в современных репеллентных средствах используют токсикологические опасные соединения. Разработка экологически выгодных составов подразумевает применение нетоксичных растворителей альфациперметрина.

Вместе с тем в репеллентных препаратах чаще всего присутствуют два компонента, один из которых выполняет отпугивающую функцию, а второй – летальную. Натуральные эфирные масла некоторых растений обладают отпугивающими свойствами по отношению к насекомым и одновременно могут являться растворителями альфациперметрина.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Название соединения	Структурная химическая формула	Молекулярный вес
1	Альфациперметрин		416,304
2	Карбоксипав – карбоксиметилат оксиэтилированных алкилфенолов	$C_7H_{14}-C_6H_4O-(C_2H_4)_6-CH_2COOH$	417
3	ВПК – 402 полидиметилдиаллиламмоний хлорид		161,7

4	Неонол АФ 9/10	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ $n = 9; m = 10$	6024
5	Акремон – анионный сополимер акриловой и метакриловой кислоты марки LK-2		40000
6	Альгинат натрия (АН)		32 000 - 600 000

Проведена серия экспериментов по изучению растворимости АЦП в различных маслах, а также вязкости получившихся эмульсий и их устойчивости. Для этого 0,1 г АЦП растворяли в 0,003 л эфирного масла при комнатной температуре и при нагревании до 40°C. Вязкость масел и готовых эмульсий определяли на вискозиметре Оствальда ($d_{\text{кап}} = 0,7$ мм). Устойчивость контролировали в течение 24 ч. Полученные результаты представлены в табл. 2 (физико-колло-

идные свойства эмульсий). Во всех исследуемых эфирных маслах, как показывают экспериментальные данные, АЦП растворяется при температуре 40°C. Большинство эмульсий обладают стабильностью, исключение составляют композиции на основе масел облепихового, кедрового, шалфейного, гвоздичного и лемонграсс. Размерные характеристики микрокапсул, определенные на приборе Photocor Compact Z, являются наноразмерными и составляют 110...788 нм.

Т а б л и ц а 2

Название масла	Удельная вязкость, $\eta_{\text{уд}}$	Растворимость АЦП при температуре		Устойчивость, полученных эмульсий в течение 24 ч	Размер частиц, нм
		20°C	40°C		
Облепиховое	55,28	-	+	Выпадение осадка	-
Пихтовое	0,56	-	+	Устойчива	360
Кедровое	14,56	-	+	Выпадение осадка	-
Сосновое	0,72	+	+	Устойчива	370
Лемонграсс	1,79	+	+	Выпадение осадка	-
Оксиэтилированное рапсовое масло (ОРМ)	196,87	-	+	Устойчива	110-300
Мятное	4,79	-	+	Устойчива	317
Шалфейное	7,41	-	+	Выпадение осадка	-
Гвоздичное	3,56	+	+	Выпадение осадка	-
Розмариновое	1,87	-	+	Устойчива	238
Чайного дерева	0,56	-	+	Устойчива	129
Эвкалиптовое	0,47	-	+	Устойчива	788

Для создания устойчивых микрокапсул, содержащих АРВ, исследования были направлены на подбор оптимальных составов рабочих эмульсий. Основными показателя-

ми пригодности эфирных масел для использования в разрабатываемой системе является не только способность растворять альфациперметрин, но и образовывать с ним

эмульсию, устойчивую в течение длительного времени. Дисперсность систем, состоящих из наночастиц, обуславливает их оптическую неоднородность (анизотропию) и изменение интенсивности оптических явлений с ростом или уменьшением размеров частиц дисперсной фазы. Поэтому оптические методы исследований являются наиболее приемлемыми для анализа разнообразных дисперсных систем. Эти методы подразделяют на две группы:

1) микроскопия – световая, электронная и ультрамикроскопия;

2) спектрофотометрия – турбидиметрия и нефелометрия.

Для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред наиболее эффективным является применение нефелометрического метода, в основе которого лежит непосредственное измерение интенсивности рассеянного дисперсной системой света. Метод служит для

определения линейных размеров и концентрации дисперсной фазы, а также для определения молекулярных масс полимеров [10].

Задача исследования эмульсий вышеописанными методами сводилась к определению устойчивости во времени композиций, содержащих в своем составе анионный полиэлектролит (АПЭ) в различных соотношениях с катионным полиэлектролитом (КПЭ) полидиаллилдиметиламмоний хлоридом – ВПК-402 (ООО УралНефтеХим, город Стерлитамак). В качестве модели АПЭ на этом этапе исследований был выбран Манутекс RS (альгинат натрия, 3%-ный р-р). Инкапсулированные образцы АРВ готовили по следующей схеме (табл. 3 – состав рабочего раствора): сначала АЦП растворяли в эфирном масле розмарина при температуре 40°C, далее последовательно добавляли анионные и катионные полиэлектролиты и ПАВ, каждый раз раствор перемешивали в течение 60 с при температуре 40°C.

Т а б л и ц а 3

№ п/п	Наименование компонента	Концентрация, г/л
1	Альфаципериметрин (АЦП) + эфирное масло розмарина	5
2	АПАВ	2
3	НПАВ	1
4	ВПК-402	5
5	Манутекс RS	5

Приготовленные эмульсии оставили на месяц для наблюдения, далее проводили измерение мутности во времени.

Влияние концентрации Манутекса RS на устойчивость эмульсии отражено на рис. 1 (зависимость мутности суспензий от содержания в системе Манутекса RS).

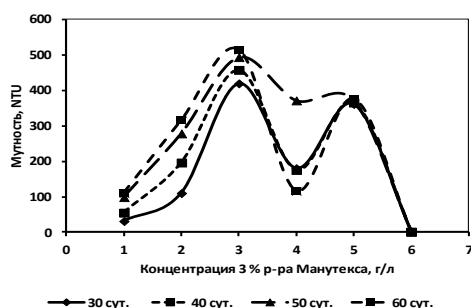


Рис. 1

На устойчивость эмульсии влияет не столько время отстаивания, сколько соотноше-

ние полиэлектролитов ВПК-402 и Манутекса RS (рис. 1). При малых концентрациях анионного полиэлектролита (1 г/л) раствор остается практически прозрачным. При возрастании его концентрации до 2-3 г/л мутность системы возрастает, что свидетельствует об образовании в ней нестехиометрического комплекса. Дальнейшее увеличение концентрации АПЭ до 4 г/л вызывает насыщение раствора, на графике кривая мутности резко идет вниз. Визуально при этом в системе наблюдается выпадение хлопьеобразного осадка, что соответствует образованию стехиометрического интерполиэлектролитного комплекса. Вторичный подъем мутности при повышении концентрации Манутекса обусловлен повторным образованием комплекса при измененном соотношении АПЭ и КПЭ. После насыщения опять выпадает осадок. Таким образом, чтобы получить систему с требуемой ус-

тойчивостью, концентрация АПЭ в композиции с КПЭ не должна превышать 3 г/л.

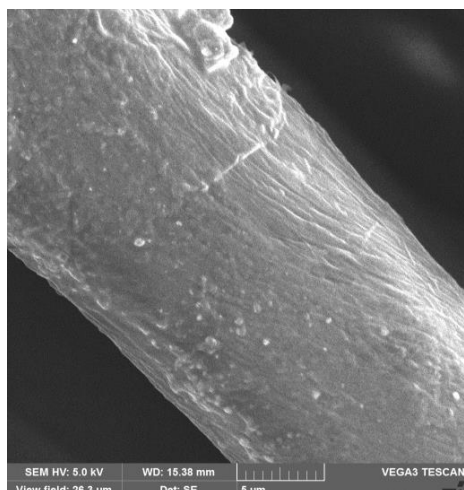


Рис. 2

Методом сканирующей электронной микроскопии получены изображения целлюлозных волокон, покрытых нанокapsулами с АЦП (рис. 2 – изображение целлюлозного волокна, покрытого нанокapsулами с АЦП и эфирным маслом, полученное методом сканирующей электронной микроскопии) и (рис. 3 – размер нанокapsул, нанесенных на целлюлозное волокно).

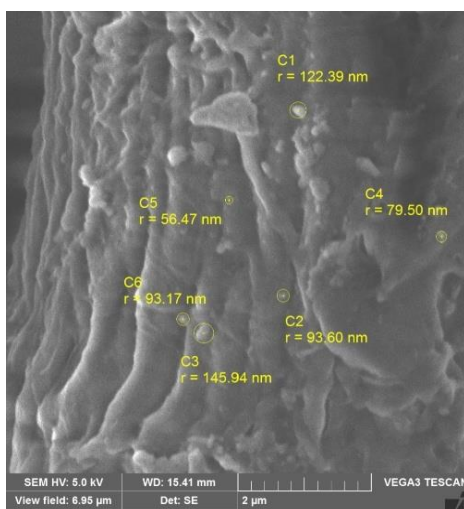


Рис. 3

Размер зафиксированных капсул варьируется в пределах 113...292 нм. Разработанная технология внедряется на предприятиях ООО "Объединение "Специальный текстиль", г. Шуя.

ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность применения в качестве растворителя АЦП натуральных эфирных масел. Показано, что эфирные масла пихты, сосны, мяты, розмарина растворяют АЦП, а эмульсии на их основе обладают стабильностью.

2. Дана комплексная оценка нанодисперсному состоянию экспериментальных образцов микрокапсул, содержащих АРВ. Проведено определение агрегативной устойчивости образцов инкапсулированных АРВ.

3. С применением метода сканирующей электронной микроскопии оценен внешний вид и размерные характеристики осажденных на волокне микрокапсул, содержащих в своем составе АЦП и эфирное масло розмарина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nath Roy D., Goswami D., Pal A.* The insect repellents: A silent environmental chemical toxicant to the health // *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology.* – 2017. V. 50. P. 91...102.
2. *Goodyer L.I.* Expert review of the evidence base for arthropod bite avoidance // *J. Travel Med.* – 2010. V.17 (3). P. 182...192.
3. *Katz T.M., Miller J.H., Hebert A.A.* Insect repellents: historical perspectives and new developments // *J. Am. Acad. Dermatol.* – 2008. V. 58 (5). P. 865...871.
4. *Xue R.D.* Field evaluation of the off clip-on mosquito repellent (metofluthrin) against *Aedes albopictus* and *Aedes taeniorhynchus* (Diptera: Culicidae) in north-eastern Florida // *Med. Entomol Journal.* – 2012. V.49 (3). P. 652...655.
5. *Sugano M., Ishiwatari T.* The biological activity of a novel pyrethroid: metofluthrin // *Top.Curr.Chem.* – 2012. V. 314. P. 203...220.
6. *Ke-Xin Yu., Ching-Lee W., Rohani A., Ibrahim J.* Mosquitocidal and Oviposition Repellent Activities of the Extracts of Seaweed *Bryopsis pennata* on *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus* // *Journal Molecules.* – 2015. V.20. P. 14082...14102.
7. *Разуваев А.В.* Биоцидная отделка текстильных материалов // *Рынок легкой промышленности.* – 2009, №64. С. 22...25.
8. *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 // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 2016. Т.59 (7). С. 42...46.
9. *Одинцова О.И., Прохорова А.А.* Разработка технологии репеллентной отделки текстильных мате-

риалов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2017, №1. С. 18...23.

10. Кривевский Г.Е. Методы исследования в текстильной химии / под ред. Г.Е. Кривевского. – М.: Легпромбытиздат, 1993.

REFERENCES

1. Nath Roy D., Goswami D., Pal A. The insect repellents: A silent environmental chemical toxicant to the health // *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2017. V. 50. P. 91...102.

2. Goodyer L.I. Expert review of the evidence base for arthropod bite avoidance // *J. Travel Med.* – 2010. V.17 (3). P. 182...192.

3. Katz T.M., Miller J.H., Hebert A.A. Insect repellents: historical perspectives and new developments // *J. Am. Acad. Dermatol.* – 2008. V.58 (5). P.865...871.

4. Xue R.D. Field evaluation of the off clip-on mosquito repellent (metofluthrin) against *Aedes albopictus* and *Aedes taeniorhynchus* (Diptera: Culicidae) in north-eastern Florida // *Med. Entomol Journal*. – 2012. V. 49 (3). P. 652...655.

5. Sugano M., Ishiwatari T. The biological activity of a novel pyrethroid: metofluthrin // *Top.Curr.Chem.* – 2012. V. 314. P. 203...220.

6. Ke-Xin Yu., Ching-Lee W., Rohani A., Ibrahim J. Mosquitocidal and Oviposition Repellent Activities of the Extracts of Seaweed *Bryopsis pennata* on *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus* // *Journal Molecules*. – 2015. V.20. R. 14082...14102.

7. Razuvaev A.V. Biotsidnaya otdelka tekstil'nykh materialov // *Rynok legkoy promyshlennosti*. – 2009, №64. S. 22...25.

8. Prokhorova A.A., Odintsova O.I., Avakova E.O., Kuz'menko V.A. Primenenie metoda LAYER-BY-LAYER dlya immobilizatsii akaritsidnykh veshchestv na tsellyuloznykh tekstil'nykh materialakh // *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. – 2016. T.59(7). S. 42...46.

9. Odintsova O.I., Prokhorova A.A. Razrabotka tekhnologii repellentnoy otdelki tekstil'nykh materialov // *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoystva, naukoemkie tekhnologii i materialy (SMARTEX)*. – 2017, №1. С. 18...23.

10. Krichevskiy G.E. Metody issledovaniya v tekstil'noy khimii / pod red. G.E. Krichevskogo. – М.: Легпромбытиздат, 1993.

Рекомендована кафедрой ХТБМ. Поступила 24.09.19.