

УДК 667.6

DOI 10.47367/0021-3497\_2023\_4\_135

**ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ  
НА АНТИМИКРОБНУЮ АКТИВНОСТЬ  
ОКРАШЕННЫХ ШЕРСТЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**FEATURES OF EFFECT OF DYE MOLECULE STRUCTURE  
ON ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF DYED WOOL MATERIALS**

*Г.И. ХАЗАНОВ, М.А. АПАНУШКИНА*

*G.I. KHASANOV, M.A. APARUSHKINA*

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(The Kosygin State University of Russia)

E-mail: hasanov\_gr\_1957@rambler.ru, paxt@yandex.ru

*Проведено изучение особенностей строения ингибиторов протеолитических ферментов, выбраны препараты, используемые в текстильной промышленности и смежных областях, а также синтезированные препараты, содержащие в своем составе структурные элементы, способные ингибировать активность протеолитических ферментов. Продолжены исследования по антимикробной отделке шерстяных тканей. Изучена грибостойкость окрашенных по стандартным методикам образцов шерстяных тканей. Использованы выпускаемые промышленностью, а также синтезированные кислотные моноазокрасители, дисазокрасители, прямые красители. Установлено, что при окраске ткани красителями, имеющими в своем строении гидрофобные радикалы, входящие в систему двойных связей, грибостойкость у образцов отсутствует. При применении синтезированных красителей, в которых гидрофобный радикал не входит в систему двойных связей, окрашенный материал приобретает грибостойкость. Наилучший результат по грибостойкости достигается в случае двойного нарушения системы сопряженных двойных связей при введении в краситель гидрофобного ароматического радикала.*

*The structure of proteolytic enzyme inhibitors was studied, preparations used in the textile industry and related fields as well as synthesized preparations containing structural elements that can inhibit the activity of proteolytic enzymes were selected. The features of the selected drugs have been studied. Studies on antimicrobial finishing of woolen fabrics have been continued. The fungal resistance of samples of woolen fabrics stained according to standard methods was studied. Commercially available, as well as synthesized acid monoazo, dyes, disazo dyes, di-*

*rect dyes were used. It has been established that when fabric is dyed with dyes containing hydrophobic radicals included in the double bond system, the samples have no fungal resistance.. When using synthesized dyes in which the hydrophobic radical is not included in the double bond system, the colored material acquires fungal resistance. The best result in fungal resistance is achieved in the case of double disruption of the system of conjugated double bonds when a hydrophobic aromatic radical is introduced into the dye.*

**Ключевые слова:** грибостойкость, ферменты, красители, шерстяная ткань.

**Keywords:** fungal resistance, enzymes, dyes, woolen tissue.

В представленной работе, направленной на защиту текстильных материалов от биоразрушения, использована следующая последовательность решения данной проблемы: 1) изучение особенностей строения ингибиторов протеолитических ферментов; 2) выбор препаратов, используемых в текстильной промышленности и смежных областях, а также синтезированных препаратов, содержащих в своем составе структурные элементы, способные ингибировать активность протеолитических ферментов; 3) изучение особенности строения препаратов с целью получения наибольшего положительного результата у обработанного ими текстильного материала.

Представленная работа является продолжением исследований, направленных на изучение особенностей строения препаратов и красителей для антимикробной отделки текстильных материалов [1].

При проведении исследований исходили из современных представлений о специфичности протеолитических ферментов. Десятки лет было принято считать, что специфичность протеолитических ферментов обусловлена размерами белкового субстрата. Затем было установлено, что специфичность протеолитических ферментов связана с особенностями строения боковой цепи полимера. В результате на смену старой классификации пришла современная классификация протеолитических ферментов [2-4]. Это в свою очередь привело к определенной путанице в ряде вопросов. Например, в книге Дж. Т. Марша «Заключительная отделка текстильных материалов» (1956), с одной стороны, указывается, что шерсть разрушается под действием

трипсина, а с другой, что она разрушается под действием химотрипсина и пепсина, а трипсин только слегка повреждает волокно. Подобное несоответствие связано с изменением представлений о том, что есть трипсин. По старой классификации протеолитических ферментов специфичность ферментов обусловлена размером белкового субстрата.

Для того чтобы разобраться с вопросом, какие ферменты разрушают шерсть, следует обратить внимание, что чешуйчатый слой, не содержащий тирозина, значительно более устойчив, чем корковый слой, т. е. разрушение шерсти идет по тирозину. Тирозин – это аминокислота, содержащая в боковой цепи гидрофобный ароматический радикал. Ферменты химотрипсин и пепсин разрушают пептидные связи аминокислот, содержащих ароматические гидрофобные радикалы, а трипсин такой способностью не обладает [5]. Следовательно, разрушение шерсти происходит под действием химотрипсина и пепсина, а не трипсина. Именно это заключение использовано при проведении исследований.

В работе учитывались следующие данные: 1) в текстильной промышленности в качестве красителей широко используются различные классы органических веществ, содержащие в своем составе гидрофобные ароматические радикалы [1, 6]; 2) химические соединения, содержащие гидрофобные ароматические радикалы, в гомогенных условиях способны подавлять активность многих протеолитических ферментов, ответственных за разрушение белковых субстратов [5-7]. Причем эффективность ингибирования тем выше, чем боль-

ше размер гидрофобного радикала, а входящие в радикалы полярные заместители мало влияют на активность ферментов.

При проведении исследований учитывалось, что одними из основных разрушителей шерсти являются плесневые грибы [8-11]. Поэтому оценка антимикробных свойств окрашенных образцов ткани проводилась по величине ее грибостойкости согласно ГОСТ 9.802-84. Крашение образцов осуществлялось по стандартным методикам. Во всех случаях испытывались образцы с 3%-ной окраской.

В статье проведен анализ экспериментальных данных, представленных в работах [12, 13]. Изучены свойства образцов ткани, окрашенной 64 красителями, отдельные представители которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Вид красителя	Грибостойкость, балл
<b>Моноазокрасители</b>		
1		4
2		4
3		4
4		3
<b>Дисазокрасители</b>		
5		4

6		4
<b>Прямые красители</b>		
7		4
<b>Синтезированные красители</b>		
8		1
9		1
10		1
11		1
12		1
13		0
14		0

Как следует из табл. 1, шерстяная ткань, окрашенная кислотными моноазокрасителями (красители 1-4), имеющими гидрофобные ароматические радикалы, входя-

щие исключительно в состав системы сопряженных двойных связей, грибостойкости не проявляла. На биостойкость текстильного материала не влияли ни особенности строения красителей, ни размеры гидрофобных радикалов. Особое внимание в данном случае заслуживает серия красителей 1-3, которые имеют близкое строение и отличаются размерами гидрофобного радикала. Причем у всех образцов, окрашенных перечисленными красителями, биозащитные свойства отсутствуют. Следовательно, размер гидрофобного радикала не влияет на биостойкость окрашенных образцов.

Одной из причин отсутствия биостойкости у окрашенных образцов могут быть недостаточные размеры молекул применяемых для обработки химических соединений. Поэтому изучалась биостойкость образцов, окрашенных дисазокрасителями (красители 5-6), представляющими собой моноазокрасители, в состав которых с помощью азогруппы вводился дополнительный ароматический гидрофобный радикал. Например, 6-й краситель был получен путем введения в состав красителя 1 остатка анилина, а краситель 5 – путем введения в состав красителя 4 остатка анилина. В этом случае грибостойкость также отсутствовала. Таким образом, гидрофобные радикалы, входящие в систему сопряженных двойных связей молекулы красителей, не сказываются на грибостойкости окрашенных образцов. Данное положение справедливо как для моно-, так и для дисазокрасителей.

Еще больший размер молекул имеет прямой краситель 7, которым проводилось крашение шерстяной ткани по стандартной методике. Причем все гидрофобные радикалы в составе химического соединения 7 входят в систему сопряженных двойных связей. И в этом случае биостойкость у окрашенных образцов отсутствовала. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что гидрофобные радикалы, входящие в систему двойных связей в молекуле красителей, не оказывают влияния на биостойкость окрашенных образцов.

Полученные результаты до некоторой степени противоречат литературным дан-

ным [5], согласно которым ряд ферментов ингибируется химическими соединениями, содержащими в своем составе гидрофобные ароматические радикалы. Поэтому образцы шерстяной ткани пропитывались 1%-ным раствором красителей 1-7, отжимались до 100%-ной влажности и сушились. Промывка после обработки в данном случае отсутствовала. Полученные таким образом образцы испытывались на грибостойкость, которая во всех случаях имела значение 0 баллов, т. е. микроорганизмы непосредственно на текстильном материале не развивались. Следовательно, химические соединения, содержащие в своем составе гидрофобные ароматические радикалы и находящиеся на внешней поверхности волокон, способны придавать текстильным материалам антимикробные свойства.

В состав красителей также могут входить гидрофобные радикалы, не входящие в систему сопряженных двойных связей химических соединений. Поэтому изучалась биостойкость образцов, окрашенных красителями 8-12 [13]. В указанные красители гидрофобный ароматический радикал вводился за счет простой эфирной связи.

Как следует из табл. 1, образцы окрашенной шерстяной ткани красителями 8-12 имеют грибостойкость 1 балл, что указывает на возможность применения синтезированных красителей для антимикробной отделки текстильных материалов. Влияние количества атомов хлора и их расположения в молекуле красителей на антимикробную активность окрашенных образцов не выявлено. В данном случае заслуживает внимание тот факт, что красители 8-11 и краситель 6 (красный для сукна 2Р) имеют близкое строение и отличаются группой, за счет которой ароматический радикал входит в состав химического соединения. Но если образец, окрашенный красителем 6, не проявлял грибостойкости, то она имеет место в случае применения красителей 8-11. Следовательно, появление грибостойкости у образцов, окрашенных красителями 8-12, обусловлено нарушением системы двойных сопряженных связей в молекуле красителей.

Еще большей грибостойкостью обладают образцы, окрашенные красителями 13-14

с двойным нарушением сопряженных двойных связей в молекуле. Указанные красители являются гидролизованной формой известных активных моноклортриазиновых красителей с антимикробными свойствами [14]. Здесь следует обратить внимание на красители 12 и 14, имеющие близкое строение и отличающиеся количеством разъединяющих групп. Таким образом, для получения высокой грибостойкости у окрашенного текстильного материала необходимо двойное нарушение системы сопряженных двойных связей в молекуле красителя, за счет которых гидрофобный ароматический радикал вводится в состав химического соединения. Полученный результат может быть связан с пространственной ориентацией гидрофобного радикала на волокне.

## ВЫВОДЫ

1. Гидрофобные ароматические радикалы, входящие в состав системы сопряженных двойных связей молекулы красителей, не оказывают влияния на биостойкость окрашенных образцов.
2. Окрашенный текстильный материал приобретает грибостойкость, если краситель имеет в своем составе ароматические гидрофобные радикалы, не входящие в систему сопряженных двойных связей.
3. Наилучший результат достигается в случае двойного нарушения системы сопряженных двойных связей при введении в краситель гидрофобного ароматического радикала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хазанов Г.И., Апарушкина М.А. Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов // Промышленные процессы и технологии. 2021. Т. 1, № 2. С. 44...54.
2. Немова Н.Н., Бондарева Л.А. К вопросу об эволюции протеолитических ферментов // Биомедицинская химия. 2008. Т. 54. Вып. 1. С. 42...57.
3. Rawlings N.D., Morton F.R., Barrett A.J. MEROPS: the peptidase database // Nucleic Acids. Res. 2006, vol. 34 (Database issue): D270–D272. DOI: 10.1093/nar/gkj089
4. Rawlings N. D., O'Brien E., Barrett A. J. MEROPS: the protease database // Nucleic Acids. Res.

2002, vol. 30 (1). P. 343...346. DOI: 10.1093/nar/30.1.343

5. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. М.: Иностранная литература, 2007. 730 с.
6. Вольнец А.П. Фенольные соединения в жизнедеятельности растений. Минск: Белорусская наука, 2013. 283 с.
7. Шамрайчук И.Л., Белякова Г.А., Еремина И.М., Кураков А.В., Белозерский М.А., Дунаевский Я.Е. Протеолитические ферменты грибов и их ингибиторы как перспективные биоцидные средства антифунгального действия // Вестник Московского университета, Сер. 16. Биология. 2020. Т. 75. С. 123...130.
8. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Софьина С. Ю., Стоянов О.В. Биостойкость натуральных и синтетических текстильных волокон // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 7. С. 292...304.
9. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В. Воздействие микроорганизмов на шерстяные волокна // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 8. С. 147...157.
10. Пехташева Е.Л. Влияние микроорганизмов на структуру тонкого меринсового волокна // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2001. №2. С. 18...20.
11. Парсанов А.С., Николаенко Г.Р. Стойкость шерстяных волокон к биологическому разрушению // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, №4. С. 69...73.
12. Хазанов Г.И., Апарушкина М.А. Новые красители с антимикробными свойствами // Химические волокна. 2019. №6. С. 17...18.
13. Хазанов Г.И., Апарушкина М.А. Антимикробная активность текстильных материалов, окрашенных кислотными дис- и моноазокрасителями // Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2015): сб-к материалов междунар. науч.-техн. конф. М.: МГУДТ, 2015. Ч. 2. С. 218...220.
14. А. с. 910703 СССР. Активные азокрасители с фунгицидными свойствами / И.Н. Горбачева, З.Ю. Козинда, Е.Г. Суворова и т.д.; опубли. 07.03.82, Бюл. № 9.

## REFERENCES

1. Khazanov G.I., Aparushkina M.A. Investigation of the influence of the structural features of dyes on the antimicrobial activity of textile materials] // Industrial processes and technologies. 2021, vol. 1, № 2. P. 44...54.
2. Nemova N.N., Bondareva L.A. On the question of the evolution of proteolytic enzymes // Biomedical chemistry. 2008, vol. 54, issue1. P. 42...57.
3. Rawlings N.D., Morton F.R., Barrett A.J. MEROPS: the peptidase database // Nucleic Acids. Res. – 2006, vol. 34 (Database issue): D270–D272. DOI: 10.1093/nar/gkj089
4. Rawlings N.D., O'Brien E., Barrett A.J. MEROPS: the protease database// Nucleic Acids. Res.

– 2002, vol. 30 (1). P. 343...346.  
DOI: 10.1093/nar/30.1.343

5. *Dikson M., Uebb E.* Enzymes. Moscow: Inostrannaia literature Publ, 2007. 730 p.

6. *Volynets A.P.* Phenolic compounds in the vital activity of plants. Minsk: Belorusskaia nauka Publ, 2013. 283 p.

7. *Shamraichuk I.L., Beliakova G.A., Eremina I.M., Kurakov A.V., Belozerskii M.A., Dunaevskii Ia.E.* Proteolytic enzymes of fungi and their inhibitors as promising biocidal agents of antifungal action // Bulletin of the Moscow University, ser. 16. Biology. 2020, vol. 75. P. 123...130.

8. *Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E., Sofina S.Iu., Stoianov O.V.* BBiostability of natural and synthetic textile fibers // Bulletin of Kazan Technological University. 2012. № 7. P. 292...304.

9. *Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E., Stoianov O.V.* The effect of microorganisms on wool fibers // Bulletin of Kazan Technological University. 2012, vol. 15, № 8. P. 147...157.

10. *Pekhtasheva E.L.* Effect of microorganisms on the structure of the fine merino fiber // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2001. №2. P. 18...20.

11. *Parsanov A.S., Nikolaenko G.R.* Resistance of wool fibers to biological destruction // Bulletin of the Technological University. 2017, vol. 20, № 4. P. 69...73.

12. *Khazanov G.I., Aparushkina M.A.* New beauties with antimicrobial properties // Chemical fibers. 2019. № 6. P. 17...18.

13. *Khazanov G.I., Aparushkina M.A.* Antimicrobial activity of textile materials stained with acidic dis- and monoazo dyes // Design, technologies and innovations in textile and light industry (INNOVATIONS-2015): Collection of materials of the International Scientific and Technical Conference. M.: MGUDT, 2015. Pt. 2. P. 218... 220.

14. A. s. 910703 USSR. Active azo dyes with fungicidal properties / I.N. Gorbachev, Z.Yu. Kozinda, E.G. Suvorov, etc.; publ. 03/07/82, Bulletin. No. 9.

Рекомендована кафедрой энергоресурсоэффективных технологий промышленной экологии и безопасности РГУ им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). Поступила 19.04.23.