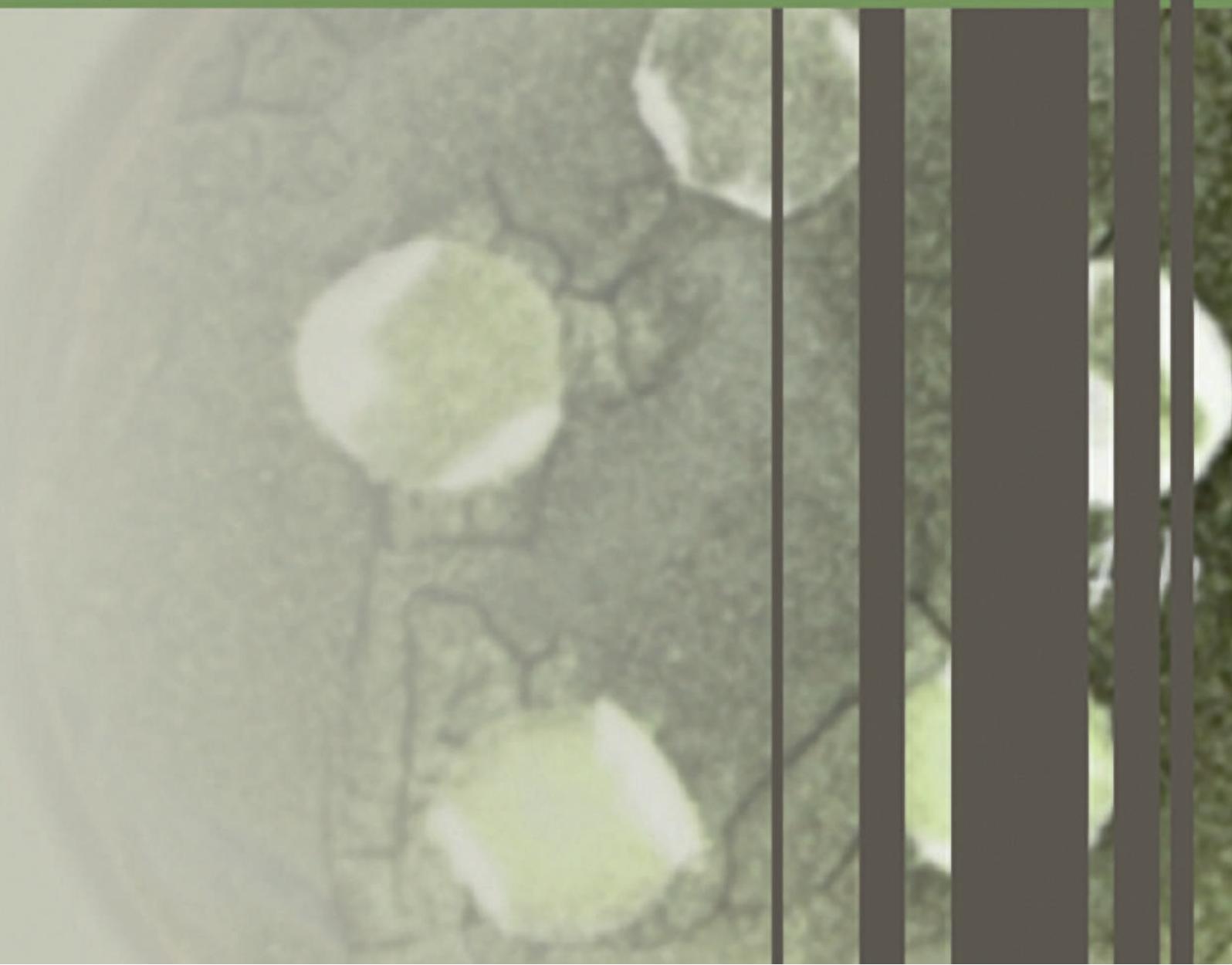


# ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Защита от биоповреждений  
и электромагнитных  
излучений

**САФОНОВ В.В.**

**ЧАСТЬ 2**



**В.В. САФОНОВ**

***ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ***

**Часть 2. Защита от биоповреждений и электромагнитных  
излучений**

**Москва – 2015**

УДК 677.027  
С 12

Сафонов В.В. Защитные полимерные покрытия и материалы. Часть 2. Защита от биоповреждений и электромагнитных излучений: Монография. – М.: МГУДТ, 2015. – 176 с.

В части 2 монографии рассмотрены современное состояние защиты текстильных материалов от деструктивного действия микроорганизмов и насекомых, а также защиты человека от высокочастотных и сверхвысокочастотных колебаний. Представлены физико-химические подходы к решению данных задач.

Книга предназначена для инженерно-технических работников, занимающихся защитой от биоповреждений и ВЧ и СВЧ излучений, а также преподавателям, аспирантам и студентам химико-технологических и технологических вузов и факультетов.

Рецензенты:

- д.х.н., проф., В.Ф. Третьяков (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)
- д.х.н., проф., Г.В. Авраменко (РХТУ им. Менделеева)
- д.х.н., проф., С.А. Еремин (МГУ им. М.В. Ломоносова)
- д.х.н., проф., Б.А. Измайлов (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова)
- д.х.н., проф., Т.В. Дружинина (МГУДТ)

ISBN 978-5-87055-234-7 © Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии», 2015  
© Сафонов В.В., 2015  
© Обложка. Дизайн. Целикова Г.А., 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Глава 1. Биоцидная защита материалов</b> .....	4
1.1. Виды биозащиты.....	4
1.2. Биоцидные препараты и их использование в различных отраслях.....	9
1.3. Механизм действия биозащитных препаратов.....	18
1.4. Методы испытаний биоцидных препаратов.....	20
1.5. Медицинские текстильные материалы.....	40
1.6. Биоповреждения текстильных материалов.....	62
1.7. Применение серебра для биоцидной обработки.....	78
1.8. Защита шерсти от повреждений насекомыми.....	96
1.9. Защита хлопка от биоповреждений.....	102
1.10. Репеллентная обработка текстильных изделий .....	106
Литература.....	110
<b>Глава 2. Электромагнитные излучения и защита от них материалов и человека</b> .....	119
2.1. Источники и характеристики электромагнитных излучений.....	119
2.2. Влияние СВЧ – излучения на организм человека.....	124
2.3. Выбор тканей и полимерных пленок для напыления металла.....	127
2.4. Радиационная защита.....	130
2.5. Деструкция полимеров под действием излучений высокой энергии.....	134
2.6. Структура и свойства поверхности наполнителей на основе полиолефиновых, арамидных, углеродных волокон для радиационной защиты.....	140
2.7. Применение наночастиц висмута в текстильных материалах для защиты от излучения.....	150
2.8. Защита материалов и конструкций от электромагнитного излучения.....	160
Литература.....	172
Заключение.....	174

# ГЛАВА 1. БИОЦИДНАЯ ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

## 1.1. Виды биозащиты

Жизнь и работу большого количества людей в условиях, не обеспечивающих надлежащий уровень гигиены (транспорт, вахтовая работа, экспедиции, полевые условия военнослужащих, спасательные работы) или связанных с повышенными требованиями к микробиологической безопасности (лечебные учреждения, фармацевтические и пищевые производства), зачастую трудно представить без необходимой в данных случаях биоцидной защиты.

По данным экспертов комитета Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), гнойничковые заболевания кожи составляют треть всей кожной патологии и занимают 3-4е место в общей структуре заболеваемости после гриппа, респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний [1,2]. В данной ситуации не только гуманитарным, но и серьезным экономическим мотивом становится профилактика заболеваний кожи (загрязнение кожи горюче-смазочными материалами, микротравматизм, длительное ношение профессиональной одежды и обуви; повышенное потоотделение, обусловленное физическими нагрузками, учения, спасательные операции, занятия профессиональным спортом и др.) в условиях, при которых невозможно соблюдать должную личную гигиену.

Одним из факторов, способствующих значительному улучшению санитарно-гигиенических показателей, становится использование нижней и верхней одежды, постельного белья и других текстильных изделий из материалов, отделанных с помощью биоцидных препаратов.

Ткани могут подвергаться биоразрушению. Антимикробные текстильные материалы, подавляющие развитие болезнетворных бактерий и грибов, предохраняют кожу человека от инфекций. Необходимо ввести некоторые термины:

биоцидность – гибель различных биологических объектов;

бактериостатичность – задержка роста бактерий;

бактерицидность – гибель бактерий;

фунгистатичность – задержка роста грибов;

фунгицидность – гибель грибов.

Наиболее уязвимыми являются натуральные волокна. Так, в почве на шестые сутки хлопчатобумажная ткань теряет 58% прочности, лен – 28%, шерсть – 15%.

Наибольшая активность целлюлозосодержащих бактерий проявляется при рН =7 – 8 и влажности больше 20-26% массы текстильного материала (относительная влажность  $\phi=60-70\%$ ). Повреждаемость шерстяных материалов также в значительной степени зависит от влажности, с ее со-

держанием более 14% и относительной влажностью  $\varphi=65\%$ . Устойчивы к бактериям синтетические волокна, особенно лавсан, среди искусственных – вискозное волокно.

**Биоцидная отделка (БиО) текстильных материалов** является заключительной отделкой волокнистых субстратов биоцидными веществами с целью придания текстилю антимикробных, противоаллергенных или репеллентных свойств.

В зависимости от используемых препаратов и объекта их воздействия биоцидные отделки подразделяются на следующие виды:

**Антимикробная отделка (АМО)** препятствует размножению и росту на текстильном материале колоний микроорганизмов (бактерий, грибов, вирусов – см. ниже о микроорганизмах) и таким образом позволяет текстилю выполнять функцию «защитного барьера» для кожи человека от попадания на нее патогенных микробов извне.

Под антимикробной отделкой [3] понимается обработка материалов антимикробными веществами с целью обеспечения контроля числа микроорганизмов на низком уровне. Следует отметить, что антимикробный препарат должен быть нанесен только на субстрат (текстильный материал), а не на его окружение, например, на кожу человека. В зависимости от потребительской ценности субстрата отделка должна быть в большей или меньшей степени связана с ним, но должен быть явно выражен ее антибактериальный и/или противогрибковый эффект, обеспечивающий материалу необходимую защиту. Качество отделки определяется шириной спектра действия антимикробных веществ, а также степенью фиксации.

Бактерии, микрогрибы и дрожжи живут и размножаются везде, где для этого есть соответствующие условия: влага, питательная среда (углеводы) и подходящая температура. Такие материалы, как текстиль (само волокно либо ТВВ на обработанной ткани), являются богатой питательной средой для множества микроорганизмов. Проявления их чрезмерного роста на текстильных изделиях разнообразны и крайне нежелательны: наряду с образованием запаха, с появлением плесневых пятен и изменением окраски они могут привести к потере функциональных свойств материала, например, его эластичности или прочности [3].

**Противогрибковая отделка (ПГО)** – частный случай АМО, но в ПГО основной задачей является сдерживание роста плесневых и других микрогрибов на текстильном материале. В случае ПГО речь идет о профилактике грибковых заболеваний кожи человека.

В антимикробной и противогрибковой отделке различают следующие термины [4, 5]: санитария, дезинфекция, деодорирование (предотвращение возникновения запаха).

Под санитарией понимают методы контроля поддержания числа микробов на низком уровне с целью избежания опасности распространения нежелательных микробов, обеспечения сопротивляемости и/или пре-

дотвращение повреждения материала микроорганизмами. Если при дезинфекции речь идет о максимальном уничтожении микробов, то целью санитарии является поддержание на минимальном уровне числа микробов путем микробистаза, почему и говорится о *микостатическом* (*фунгистатическом*) или *бактериостатическом* действии. Таким образом предотвращается постепенное, неконтролируемое разрастание колоний микроорганизмов. Под «нежелательными микробами» понимаются не только патогенные (вызывающие заболевания) бактерии, но и такие микроорганизмы, которые при продолжительном использовании материала могут приводить к его повреждению. В качестве примера можно назвать пятна от сырости на занавесках в ваннных комнатах, образование запаха от носков или в крайнем случае, определенный материальный ущерб.

**Антигнилостная отделка (АГО)** - защищает текстильный материал при его контакте с землей и водой от микроорганизмов, вызывающих гниение волокна и таким образом разрушение материала.

**Противоаллергенная отделка (ПАО)** – препятствует размножению на текстильном материале микроскопического пылевого клеща (экскременты которого являются аллергеном) и таким образом выполняющая профилактические функции.

**Репеллентная отделка (РО)** – придает текстилю свойство отталкивать кровососущих насекомых, являющихся переносчиками вирусных инфекционных заболеваний.

В зависимости от целей защиты биоцидные отделки выполняют следующие функции:

- гигиенические: предотвращение возникновения неприятного запаха, вызываемого продуктами жизнедеятельности бактерий, в том числе профилактическая, препятствующая попаданию (транзиту) микроорганизмов на кожу человека;
- защита текстильного материала от повреждения,
- репеллентная, т.е. защита от насекомых.

В гигиенической отделке понятие *деодорирование* (предотвращение возникновения запаха) было выделено специально, в связи с необходимостью антимикробной отделки изделий повседневного назначения. Под *деодорированием* понимается такой эффект, когда запахи, обусловленные микробиологическими продуктами обмена веществ, вообще даже не могут возникнуть в условиях подавления микробиологического обмена веществ. Будучи частью дезодорирования, деодорирование отличается от него предотвращением образования запаха до его возникновения, в то время, как при *дезодорировании* запахи лишь накладываются друг на друга, маскируются парфюмерными отдушками, или химически блокируются (при адсорбции или так называемой «нейтрализации»).

Объектом воздействия биоцидных препаратов являются наиболее распространенные микроорганизмы.

*Микроорганизмы (микробы)* — собирательное название группы микроскопических живых организмов. Микроорганизмы, невидимые даже при помощи микроскопа, называют вирусами. В состав микроорганизмов входят как безъядерные (прокариоты), так и (эукариоты) с ядром: бактерии, некоторые грибы, археи, протисты, но не вирусы, которые обычно выделяют в отдельную группу. Большинство микроорганизмов состоят из одной клетки, но есть и многоклеточные микроорганизмы. Изучением этих организмов занимается наука микробиология. Повсеместная распространенность и суммарная мощность метаболического потенциала микроорганизмов определяет их важнейшую роль в круговороте веществ в природе и поддержании динамического равновесия в биосфере Земли.

Впервые микроорганизмы были открыты более 250 лет назад, в XVII веке, когда появилась возможность наблюдать их при помощи оптических приборов – луп, дававших увеличение в 160-200 раз. Крупный вклад в науку о микробах внес французский ученый Луи Пастер (1822-1895). Одним из основоположников мировой и отечественной микробиологии был Илья Ильич Мечников (1845-1916).

В окружающей нас среде – воздухе, почве, воде – находится множество микроорганизмов, откуда они попадают на предметы, одежду, кожу, через пищу в рот и кишечник. Защитным барьером на пути микроорганизмов извне являются слизистые оболочки и кожа человека. Поверхностный слой эпидермиса (верхний слой кожи) полностью замещается каждые две недели. Ежедневно со здоровой кожи сшелушивается до 100 млн. омертвевших кожных чешуек, из которых 10% содержат жизнеспособные бактерии. Часть этих бактерий, оставаясь и размножаясь на загрязнениях (чешуйках, смешанных с выделениями апокринных потовых желез) поверхности кожи, вызывают тот запах, который принято называть «запахом немытого тела» или «запахом пота» (в действительности пахнет не сам пот, а продукты жизнедеятельности бактерий). Микробы, вместе с чешуйками кожи и каплями пота попавшие на текстильный материал – одежду человека или постельное белье, также являются причиной возникновения ее запаха. Именно поэтому стирается постельное и носильное белье не только тогда, когда оно видимо грязное, но и когда теряет свежесть, приобретая запах «затхлости», «пота».

Микрофлора кожи делится на две большие группы [1]: резидентная и транзитная флора:

*резидентная микрофлора* – это микроорганизмы, которые постоянно живут и размножаются на коже человека, не вызывая никаких заболеваний, т. е. это нормальная флора. Численность резидентной флоры составляет примерно  $10^2$ - $10^3$  КОЕ (колониеобразующих единиц) на  $1\text{ см}^2$ . Характерные представители: *Staphylococcus epidermidis*, *Corinebacterium* spp. Резидентную микрофлору невозможно полностью уничтожить с помощью

обычного мытья рук или даже антисептической обработки, хотя численность колоний при этом значительно снижается. Стерилизация кожи рук не только невозможна, но и нежелательна, так как нормальная микрофлора препятствует колонизации кожи другими, гораздо более опасными микроорганизмами, прежде всего грамотрицательными бактериями;

*транзиторная микрофлора*, как понятно из названия, попадает в организм извне, в результате контакта с загрязненными объектами окружающей среды. Транзиторная микрофлора может быть представлена гораздо более опасными микроорганизмами (*E.coli*, *Klebsiella* spp., *Pseudomonas* spp., *Salmonella* spp. и другие грамотрицательные бактерии, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, ротавирусы и др.). Транзиторные микроорганизмы сохраняются на коже короткое время (редко более 24 ч). Но если целостность кожи нарушается, то транзиторная микрофлора может вызвать инфекционное заболевание.

В одном грамме речной воды может обитать десятки миллионов микробов, в одном грамме удобренной навозом почвы – миллиарды. Как и всякие живые существа, микроорганизмы питаются и размножаются. У микробов нет специальных органов пищеварения. Питательные вещества проникают в микроорганизмы через оболочку клетки. Для размножения микробов, кроме питательной среды, необходима благоприятная температура (37-40°C). При наличии питательной среды и соответствующей температуры микробы могут очень быстро размножаться путем деления или почкования (дрожжи). В подходящих условиях каждые 20-30 мин количество микробов удваивается и их колонии растут в геометрической прогрессии [6]. В неблагоприятных условиях (отсутствие питательной среды и комфортной температуры, обеспечивающих их существование и размножение) микроорганизмы быстро погибают. Поскольку срок жизни одной особи очень непродолжительный, то в случае, если микробы не размножаются, через короткое время колония погибает. Большинство бактерий (называемых аэробными) не может существовать также без доступа воздуха, из которого они поглощают необходимый для дыхания кислород. Имеются микробы, которые, наоборот, не могут жить при свободном доступе воздуха, они называются анаэробными.

В микробиологии все микроорганизмы делятся на несколько групп: бактерии, дрожжи, плесневые грибки, вирусы. В свою очередь, бактерии делятся на грамположительные (Грамм (+)) и грамотрицательные (Грамм (-)) и определяются по методу, разработанному в 1884 году датским врачом Г. К. Граммом [7]. По методу Грамма бактерии окрашивают основными красителями, затем краситель фиксируют раствором йода. При последующем промывании окрашенного препарата спиртом те виды бактерий, которые оказываются прочно окрашенными, называют *грамположительными бактериями (Грамм (+))* в отличие от *грамотрицательных бактерий (Грамм (-))*, которые при промывке обесцвечиваются. Окраска по

Граммму относится к сложному способу окраски, когда на мазок воздействуют двумя красителями. Кроме красящих веществ, при сложных способах окраски применяют обесцвечивающие вещества: спирты, кислоты и др.

Для окраски по Граммму используют красители трифенилметановой группы: генциановый, метиловый фиолетовый или кристаллвиолет. Грамположительные Грамм (+) микроорганизмы дают прочное соединение с указанными красителями и йодом. При этом они не обесцвечиваются при воздействии на них спиртом, вследствие чего при дополнительной окраске фуксином Грамм (+) микроорганизмы не изменяют первоначально принятый фиолетовый цвет. Грамотрицательные Грамм (-) микроорганизмы образуют с основными красителями и йодом легко разрушающееся под действием спирта соединение. В результате микробы обесцвечиваются и затем окрашиваются фуксином, приобретая красный цвет.

Грамположительные кокковые и спорозоносные формы бактерий, а также дрожжей окрашиваются в иссиня-черный цвет. Многие *грамотрицательные* неспороносные бактерии окрашиваются в красный цвет, ядра клеток приобретают ярко-красный цвет, цитоплазма – розовый.

## **1.2. Бицидные препараты и их использование в различных отраслях**

Препараты различного химического строения применяются для борьбы со всевозможными микроорганизмами (бактериями, грибами) и насекомыми (пылевым клещом, комарами, вшами и блохами).

По Европейской классификации антимикробные, противогрибковые и репеллентные препараты являются бицидными средствами, поэтому подлежат экологическому и токсикологическому контролю и нормированию в соответствии с «Европейской директивой по бицидным продуктам 98/8/ЕС» («The European Biocidal Products Directive 98/8/ЕС» – BPD). Данная директива, вступившая в силу в 1998 г., подразделяет все бицидные вещества на 4 группы и 23 типа. Продукция для применения в текстильной промышленности относится к 9-му типу: «Бициды для волокнистых материалов, кожи, резины и полимерных материалов» [8]. В приложении к данной Директиве содержится список всех разрешенных к применению в странах Евросоюза активно действующих веществ. В России подобная классификация отсутствует, и у нас в стране все бицидные препараты сертифицируются как «препараты для дезинфекции».

«Европейская директива по бицидным продуктам 98/8/ЕС» позволяет не только классифицировать данные химические продукты, но и получить представление об областях, в которых они используются: инсектициды в сельском хозяйстве, консерванты в пищевой промышленности, дезинфектанты для обеззараживания воды, репелленты для борьбы с насекомыми и др.

Чтобы оценить объем используемых в мире биоцидных продуктов, приведем одну цифру: по прогнозам экспертов «Евразийского химического рынка» в 2010 г. только в США будет продано биоцидов всех типов на 2,6 млрд. долларов. Около 30% из них приходится на галогенпроизводные (в основном – хлорсодержащие). Большой рост ожидается у фенолпроизводных, тогда как триклозан остается основным антибактериальным агентом для средств личной гигиены и жидких мыл. Крупными потребителями биоцидов являются также целлюлозно-бумажные предприятия и производители средств для очистки воды в плавательных бассейнах.

Как уже было сказано ранее, существует большое количество всевозможных антибактериальных средств. Ассортимент средств для отделки текстильных материалов конечно, значительно меньше и ограничивается теми средствами, которые обладают способностью более или менее длительное время удерживаться на субстрате, в частности, за счет образования химической связи с волокном. Все антимикробные препараты делятся на две группы:

*немигрирующие*, т.е. не переходящие в процессе эксплуатации текстильного изделия на кожу человека и в сточные воды. К ним относятся препараты на основе серебра, а также вещества, образующие прочную ковалентную связь с волокном.

В качестве активно действующих веществ используются не только серебро, но и триклозан, перметрин, пиритион цинка. Мировой лидер по разработке и выпуску биоцидных веществ для текстиля, кожи, бумаги и пластиков – швейцарская фирма «Санитайзед АГ».

*мигрирующие* – препараты, не только мигрирующие по текстильному материалу, но и способные частично переходить с субстрата на кожу человека и в воду при стирке. Это, например, все препараты на основе триклозана.

Приведем несколько конкретных примеров с краткими характеристиками наиболее распространенных в мире биоцидных препаратов, предназначенные для применения в текстильной, бумажной и кожевенной отраслях промышленности.

Санитайзед *T 99-19* – немигрирующий препарат на основе четвертичного аммониевого соединения кремния, предназначен для перманентной (выдерживающей более 100 стирок с кипячением) отделки тканей (для верхней одежды, особенно рабочей и профессиональной: военного обмундирования, медицинских халатов, спецодежды для газовиков и нефтяников, а также одежды для спорта и отдыха, постельного белья, махровых полотенец, скатертей) и трикотажных изделий (нижнего белья, носков) с целью надежной антимикробной и противогрибковой защиты, а также защиты одеял и матрасов от пылевого клеща (антиаллергенное действие). Данная антимикробная отделка, препятствуя разрушительному действию микроорганизмов на текстильный материал, позволяет на 10-15% продлить

срок эксплуатации изделий и в течение длительного времени сохранить их внешний вид. Обработка данным препаратом не только обеспечивает комфортность носки изделий (предотвращая возникновение запаха), но и в случае профессиональной одежды значительно улучшает санитарно-гигиенические условия труда, снижая риск заболеваемости.

Санитайзед *T 25-25 Серебро* – перманентный (до 100 стирок с кипячением) немигрирующий препарат, в качестве активно действующего вещества содержащий хлорид серебра, отличается чрезвычайно толерантным действием на кожу и не представляет опасности для человека и окружающей среды, обладает надежным бактериостатическим действием против множества грамположительных и грамотрицательных бактерий, в том числе MRSA (воздействуя на мембрану клетки микроорганизма, ингибирует функцию клетки). Высокотехнологическая функциональность препарата Санитайзед T 25-25 эффективно снижает рост и размножение нежелательных микроорганизмов и подавляет неприятные запахи. Применяется для всех типов текстильных изделий (особенно из синтетических волокон, не рекомендуется для шерсти и шелка), например : для таких как спортивная одежда, одежда для активного отдыха и работы, нижнее белье, носки, рубашки, швейные изделия для ванной, модная мужская и женская верхняя одежда, постельные принадлежности и декоративные ткани.

К мигрирующим препаратам относится триклозан. Он был разработан в Швейцарии фирмой «Сибя» в 1965 г., является классическим и в настоящее время наиболее распространенным антибактериальным агентом широкого спектра действия: обладает противовоспалительными свойствами, действует на грамположительную и грамотрицательную флору, а также на грибковые микроорганизмы. Большинство мигрирующих биоцидных текстильно-вспомогательных веществ различных производителей содержат триклозан.

Первой областью применения триклозана было производство стиральных порошков, а первое антибактериальное мыло Liquid Dual появилось в 1985 г. Многие средства личной гигиены – зубные пасты, дезодоранты, мыло, шампуни, лосьоны, кремы – содержат триклозан, убивающий большую часть бактерий, кокков, спирохет и даже грибков. В колонии из 100 микробов – 99 боятся микробов триклозана. Все лидирующие мировые марки косметики и средств личной гигиены используют триклозан в своей продукции, например: Palmolive, Camay, Protex, Wiruine, Safequard, Denta-vigo, Signal, Colgate Total, Aquafresh, Blend-a-Med. При исследовании токсичности триклозана, его введении с помощью зонда крысам, мышам, собакам единовременной дозы триклозана не наблюдалось практически никакого влияния. При этом величина дозы LD<sub>50</sub> составила для крыс 4300 мг/кг, мышей – 4500 мг/кг, собак – 5000 мг/кг, кроликов - 6000 мг/кг. Кроме того, не наблюдалось изменения чувствительности кожи морских свинок при длительном контакте с шерстяными и полиамидными тканями,

обработанными триклозановыми препаратами.

Результаты показывают, что триклозан является нетоксичным, неканцерогенным продуктом, при этом не аккумулируется в органах и тканях, не вызывает мутагенных изменений. По Российской классификации опасности триклозан относится к 4-й группе малоопасных веществ.

Несмотря на это, в последние годы во всем мире возможность широкого применения в различных отраслях в качестве антимикробного средства триклозана является предметом дискуссии и возникновения ряда вопросов.

Имеется предположение, что он (будучи уже хлорсодержащим веществом, 5-хлоро-2-(2,4-дихлорофенокси)фенолом) может вступать в дополнительную реакцию с хлором, содержащимся в воде, выделяя при этом хлороформ, а также в результате возможных фотохимических превращений образуя диоксин – известное ядовитое вещество, способное к тому же накапливаться в организме.

триклозан, находясь непосредственно на коже человека, может создать тепличные условия повышенной стерильности. Человек имеет природную защиту в виде кожи и слизистых оболочек, они нуждаются в наличии различных микроорганизмов, в том числе условно-патогенных, – это стимулирует иммунитет.

до последнего времени считалось, что триклозан обладает неспецифической активностью по отношению к бактериям, т.е. борется практически со всеми их разновидностями. Теперь, по некоторым данным, появляются формы, устойчивые к триклозану.

Необходимо сказать, что триклозан довольно прочно фиксируется на волокне, выдерживая до 20 и более стирок. Таким образом, даже будучи мигрирующим препаратом, он практически не попадает с изделия на кожу человека.

Это означает, что количество триклозана, которое теоретически может перейти на кожу при длительной носке антимикробных текстильных изделий (тех, которые обработаны с его применением), несоизмеримо, в тысячи раз, меньше того, что мы ежедневно получаем, чистя зубы и пользуясь дезодорантами. Триклозан, находясь на текстиле в качестве антимикробного средства, призван создать защитный барьер на пути микроорганизмов к кожным покровам человека, а не воздействовать на саму кожу.

Препарат, образуя ковалентную связь с волокном текстильного материала, закрепляется на нем таким образом, что молекулы вещества, вертикально ориентируясь на поверхности субстрата, образуют упорядоченную наноструктуру в форме «колючей проволоки». Молекула препарата входит в контакт только с микроорганизмами (сопоставимых наноразмеров), находящимися в непосредственной близости к текстильному материалу. При этом ткань (или трикотаж) становится защитным барьером на пути проникновения микробов к телу человека, а молекулы препарата не-

посредственным образом не соприкасаются с кожей. Отсюда следуют два важнейших следствия:

отделка данным препаратом придает текстильному материалу защитные свойства, препятствующие проникновению чуждой (транзиторной микрофлоры, в основном состоящей из патогенных микроорганизмов) извне, из окружающей среды;

препарат не влияет на защитные свойства собственной (резидентной) микрофлоры человека, таким образом, не подавляя ее и не создавая условия для выработки у патогенных микроорганизмов иммунитета к препарату.

Следует особо отметить это кардинальное отличие от действия мигрирующих препаратов, которые, попав на верхнюю эпителиальную часть кожи – эпидермис (оттуда – в слой дермы), могут оказывать действие не только на чуждую, но и на собственную микрофлору человека.

Придание текстильным материалам биоцидных свойств возможно не только в процессе заключительной отделки, но также на стадии получения искусственных волокон.

Технологический процесс обработки заключается, как правило, в правильном введении необходимого препарата в последнюю промывную ванну или в плюсовку с отделочным раствором. Приведем пример отделки препаратом Санитайзед Т 99-19 по периодическому и непрерывному способу [9].

Расчет концентрации: количество продукта рассчитывается относительно сухой массы обрабатываемого текстильного материала в соответствии с табл. 1.1.

Таблица 1.1

Количество продукта необходимого для обрабатываемого материала

Масса текстильного материала, г/м <sup>2</sup>	Количество продукта, ед.изм., для обработки			
	хлопка	полиамида	полиэфира	шерсти
50	0,9	0,9	1,1	1,2
60	0,8	0,8	1,0	1,1
70	0,8	0,8	1,0	1,0
80	0,7	0,7	0,9	0,9
120	0,6	0,6	0,7	0,8
130	0,6	0,6	0,7	0,7
150	0,5	0,5	0,7	0,7
200	0,4	0,4	0,6	0,6
330	0,3	0,3	0,4	0,5
400	0,3	0,3	0,4	0,4

*Приготовление раствора.* В технологическую воду при перемешивании добавляю смачиватель, затем остальные ТВВ (такие, как продукты для улучшения пошивочных свойств, грифа, фторорганические вещества, огнезащитные средства и т.д.). Последним при перемешивании добавляется неразбавленный Санитайзед Т 99-19. Санитайзед Т 99-19 при перера-

ботке не чувствителен к солям жесткости и температуре, не зависит от значения рН и может использоваться в широком интервале рН от сильно кислой до нейтральной среды. При непрерывном способе продукт можно наносить при любых условиях отжима. При периодическом способе: лучшие результаты достигаются при слабокислом рН и малом модуле ванны. При спрэй – способе: продукт разбрызгивается в разбавленной форме, причем следует обращать внимание на капиллярность текстильного материала.

Сушка: до 180°C. Сам продукт термофиксации не требует.

Методы проверки эффективности отделки. На практике применяется множество методов контроля эффективности отделки на каком-либо определенном материале, в зависимости от самого субстрата, типа препарата (например, мигрирующего или немигрирующего), вида микроорганизмов и конечных требований к изделию по биоцидной защите [10]. Как в России, так и в США и в странах Евросоюза существуют нормы и стандарты микробиологической качественной и количественной оценки эффекта антимикробной отделки [11-13].

*Качественные тесты*, проводимые с текстильным материалом в слое агара, дают представление о наличии отделки с антимикробным или противогрибковым эффектом. При благоприятных условиях роста исследуется увеличение количества специфически испытываемых микроорганизмов (бактерий или грибковых спор): пробы испытываемого материала выкладываются на слой с питательной средой агара, привитой испытываемым тест-микробом. Слой с питательной средой агара культивируется так, чтобы микроорганизмы могли размножаться. Оценка качества антимикробной отделки испытываемого материала проводится по степени подавления роста бактерий или грибков на участке контактирования текстильного образца с питательной средой агара. Также определяется *зона задержки* вокруг образцов, которая измеряется в зависимости от степени диффузии антимикробных препаратов в слой питательной среды агара. Поэтому данная методика применима только для мигрирующих препаратов.

*Количественные тесты* дают представление об эффективности антимикробной отделки. Этот тест служит для того, чтобы определить, увеличивается ли число колоний микроорганизмов на данном конкретном текстильном материале при благоприятных для роста бактерий условиях. Микроорганизмы подсчитываются после 6-24 ч культивирования, и это количество сравнивается с числом микроорганизмов в начале теста. Чтобы можно было подсчитать число микроорганизмов, создаются ряды разведений с соответствующим культивированием в слоях с питательной средой агара, в которых колонии микроорганизмов созревают до видимых размеров, возможных для подсчета. Этот тест довольно трудоемкий, поэтому он применяется лишь в тех случаях, когда неприменим качественный тест, например, в случае немигрирующих препаратов.

Для контроля качества биоцидной отделки в специализированных микробиологических лабораториях проводятся исследования по различным международным стандартам, приведем наиболее распространенными являются стандарты по исследованию:

- антимикробного действия (стандарты SN 195920, AATCC 147, JIS L 1902, ASTM E 21-49),
- противогрибковой эффективности (стандарты SAN BIO 12/94, AATCC 30, ASTM G 21-96, EN ISO 11721-1),
- активности против водорослей (стандарт SAN BIO 33/99),
- степени защиты от пылевого клеща (стандарты HPLC, NF G 39-011).

Современные биоцидные средства (по аналогии с лекарственными препаратами) должны не только оказывать прямое полезное действие, но и не иметь побочного вредного действия [14, 15]. К любым биоцидам, в том числе для текстильного применения, предъявляются следующие требования:

безвредность: нетоксичность, отсутствие раздражения кожи и влияния на собственную микрофлору человека (Эко-Текс, Allergy UK, Bluesign).

биологическая разложимость в сточных водах и отсутствие негативного влияния на окружающую среду.

Исследования, проведенные Военно-медицинской академией [16], показали, что в процессе опытной носки в течение месяца изделий из текстильных материалов с антимикробной отделкой (препаратом Санитайзед Т99-19), появляется значительное различие между количеством патогенных микроорганизмов на коже в опытной группе (защищенной антимикробными текстильными изделиями) и по сравнению с контрольной (обычной незащищенной). Если в контрольной группе в процессе носки уровень патогенной микрофлоры оставался практически неизменным, то в опытной группе количество колоний кишечной палочки падало в конце исследований до нуля (табл. 1.2). Данное полное исчезновение колоний энтеробактерий органолептически дает отсутствие «запаха пота».

Таблица 1.2

Изменение количества колоний *E.coli* поверхностной и глубокой микрофлоры кожи всех локализаций в процессе опытной точки изделий

Группа	Исходные данные	1-ая неделя	2-ая неделя	3-я неделя
Опытная	8,8±3,49	2,56±0,92	0,4±0,02	0
Контрольная		6,87±3,5	5,58±2,61	5,15±2,01

В ходе исследований было также выявлено, что на коже человека наблюдается как положительный эффект – снижение количества патогенных микроорганизмов, так и отсутствие отрицательного влияния на резидентную (собственную) микрофлору кожи. Это оценивается по динамике изме-

нения ОМЧ (общего микробного числа) и входящего в него количества колоний патогенных бактерий (золотистый стафилококк) в процессе носки изделий (табл. 1.3).

Данные проведенных исследований показывают, что в ходе испытаний произошло постепенное возрастание общей микробной обсемененности на коже (являющейся суммой собственной и патогенной микрофлоры) при исчезновении в ее составе патогенной микрофлоры (золотистый стафилококк) в опытной группе.

Таблица 1.3

Динамика изменения общего микробного числа и количество колоний *S.aureus* поверхностной и глубокой микрофлоры кожи всех локализаций в процессе точки изделий

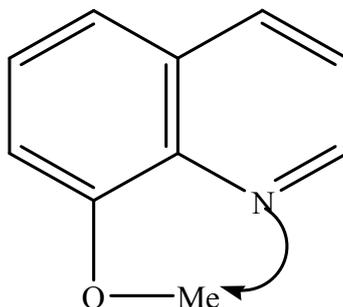
Группа	Исходные данные	1-ая неделя	2-ая неделя	3-я неделя
Контрольная	60,07±27,58	54,29±26,18	75,83±39,14	115,28±90,08
Опытная	32,8±15,49	21,87±8,09	10,21±3,94	5,83±1,01

Это означает, что текстильный материал с антимикробной отделкой является биоцидным профилактическим барьером на пути транзитной патогенной микрофлоры к поверхности кожи, в то же время не затрагивает собственную резидентную микрофлору кожи (так как количество ее колоний в процессе исследований то незначительно снижалось, то несколько увеличивалось в пределах естественных значений).

Фунгициды и бактерициды делятся на неорганические, металлоорганические, фенольные, серосодержащие, четвертичные аммониевые соединения.

Бактерицидными свойствами обладают соли тяжелых металлов:  $Ag^+ > Hg^+ > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ .

Наибольшее распространение получили 8-оксихинолят Cu, медно-хромтанинные соединения:



В последнем случае ткань последовательно обрабатывается дубильным экстрактом, раствором  $CuSO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ . Механизм действия заключается в том, что в результате жизнедеятельности микроорганизмов разлагаются медно-хромтанинные соединения, выделяющиеся ионы  $Cu^{+2}$  вызывают гибель микроорганизмов. Используется этилсиликат меди (обработка  $CuSO_4$  – 40 г/л и ГКЖ – 10 – 100 г/л).

Хорошими биоцидами являются фенолы и их производные, достаточная концентрация 0,1%, например, Пентокс К70 (20%-ная водная дисперсия лаурилового эфира пентахлорфенолята натрия).

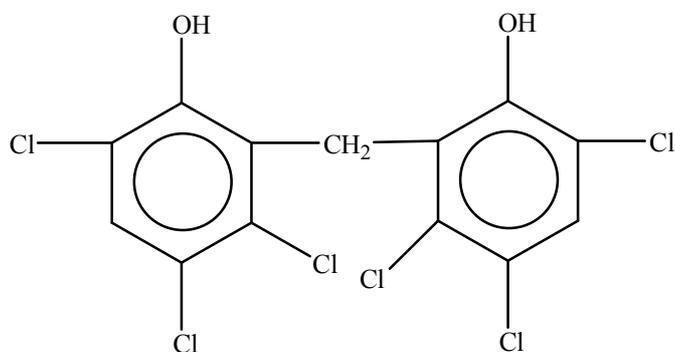
Из серосодержащих ингибиторов роста микроорганизмов наиболее важны производные 2-меркаптобензотиазола и дитиокарбамитинной кислоты, дитиокарбамат Zn, за счет группировок:

- тиокарбонильной  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$ ,
- дисульфидной  $\text{—S—S—}$ .

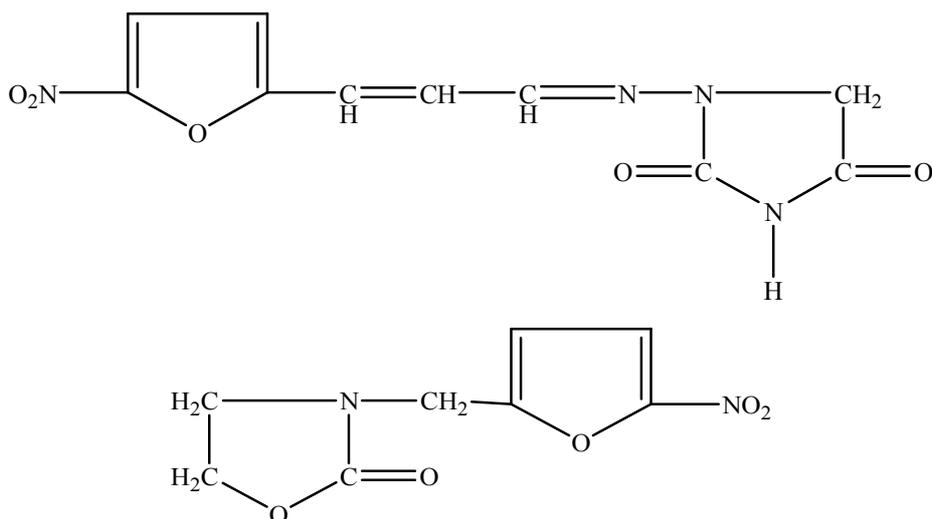
Четвертичные аммониевые основания отличаются высокой бактерицидностью, фунгицидность их хуже при концентрации 0,5%.

Для придания биоцидных санитарно-гигиенических свойств широко используются химически связанные соединения – гексахлорофен (ГХФ):

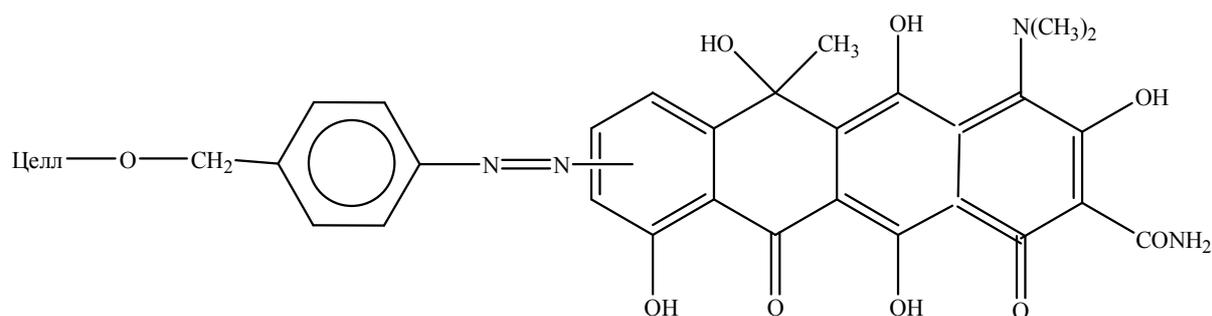
фурагин



фуразолидол



Используются и красители, в которых азосоставляющей служили антибиотики – тетрациклин и окситетрациклин



### 1.3. Механизм действия биозащитных препаратов

Бактерии – одноклеточные организмы, состоящие из оболочки, мембраны, протоплазмы и ядра, диаметр – 0,1 – 3,0 мкм. Питание происходит через мембрану. Бактерии выделяют в среду обитания ферменты, которые разлагают волокна до продуктов, которые поступают в микроорганизмы и усваиваются. По типу дыхания они делятся на аэробные и анаэробные. Минимальная влажность для активного размножения – 40%, для прорастания спор – 60%. Так, при влагосодержании хлопка 10% – количество микроорганизмов в 1 г волокна составляет 1,4 млн., а при 50% – 400 млн.

Содержание микробов в 1 г почвы с глубины 30 см содержит составляет до 3 млрд. микробов 20-30 видов, в 1 л воды содержится до 1 млрд. микробов, в 1 м<sup>3</sup> воздуха – до 500 микробов.

Исходя из механизма биоповреждений защита текстильных материалов может быть осуществлена двумя методами:

- создание «несъедобных» текстильных материалов;
- создание текстильных материалов, на которых микроорганизмы гибнут.

Для создания «несъедобных» материалов используются все виды синтетических волокон и ацетатные волокна.

Материалы второго вида получают за счет пропитки текстильных материалов. Различают следующие виды отделки:

- антимикробная – препятствует развитию всех видов микроорганизмов;
- гигиеническая – препятствует развитию болезнетворных (патогенных) бактерий;
- антимикотическая (фунгицидная) – умерщвление грибов;
- дезодорирующая – подавляет запах, возникающий в результате жизнедеятельности микроорганизмов;
- вируцидная – обеспечивает инактивность вирусов.

Доза сильнодействующих антимикробных препаратов составляет до 0,1 мг/мл; среднедействующие – 0,1 – 1 мг/мл; слабодействующие - > 1 мг/мл. Умерщвление микроорганизмов требует большей концентрации, чем для их подавления.

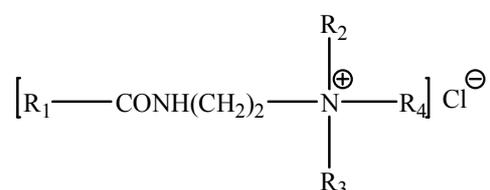
Проявляются следующие инактивирующие факторы:

- сильная адсорбция препарата волокном;
- препятствие со стороны пленкообразующих отделочных препаратов для проявления бактерицидной активности;
- препараты катионного типа подавляют активность катионных антимикробных препаратов.

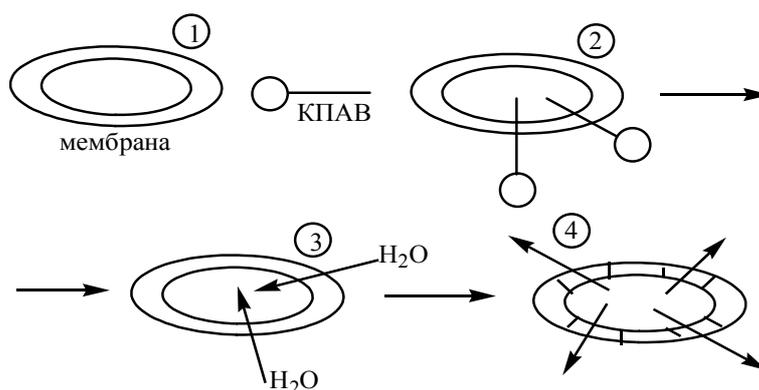
Важным фактором в процессе отделки является растворимость – растворимость. С одной стороны, она обеспечивает проникновение его в микроорганизм, а с другой облегчает его удаление при стирках. При этом рН играет важную роль.

Отделку обычно проводят на стадии заключительной отделки.

Механизм бактерицидного действия на примере производных четвертичных аммониевых соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами, следующий:



Эти вещества действуют на клеточные мембраны (оболочки) бактерий и вирусов. Клетки имеют оболочку и надмолекулярные структуры, состоящие из гликолипидов, гликопротеидов и высокодисперсных веществ. Обладая гидрофобным радикалом  $(\text{CH}_2)_{14-16}$ , бактерицидный препарат за счет гидрофобных сил взаимодействует с гидрофобными (липидными) участками оболочки, приводя к ее фрагментации (разрушению). Нарушает проницаемость мембраны препарата отверстия в оболочке, через которые поступают в микроорганизм другие вещества: например, воду, что подавляет энзимную активность клетки бактерии (рис.1.1).



**Рис. 1.1. Действия бактериальных препаратов: 1 – начало взаимодействия; 2 – внедрение углеводородного радикала в оболочку; 3 – проникновение воды за счет осмотического давления внутрь мембраны через образованные поры; 4 – набухание и разрыв микробной клетки**

Как видно из рис.1.1 кинетические кривые роста микроорганизмов в закрытых системах имеют сложный характер (рис.1.1).

Выделяют шесть фаз в развитии микрофлоры:

Введение ипокулята и индукционный период (лаг-фаза), который наблюдается после которого не происходит заметного увеличения числа клеток или образования каких-либо продуктов. В этот период перестраивается метаболизм клетки микроорганизма, синтезируются ферменты, специфические к использованию субстратов, активируется биосинтез белка;

Фаза экспоненциального роста (2), в течение которой быстро накапливаются биомасса и продукты разных реакций;

Фаза линейного роста (3), характеризующаяся равномерным во времени линейным ростом микрофлоры;

фаза замедления роста, в течение которого скорость роста культуры снижается до нуля;

стационарная фаза, в условиях, которых скорость прироста биомассы полностью компенсируется скоростью гибели и лизиса клеток;

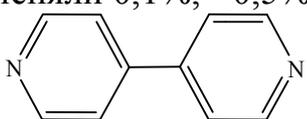
фаза отмирания культуры, которая наступает, если накопление ингибирующих рост продуктов является значительным. В результате, скорость прироста биомассы становится равной нулю, происходят существенные физиологические изменения клеток, как правило, сопровождающиеся часто полным лизисом клетки.

Защита тканей специального назначения, таких как дублировочные холсты для реставрации живописи, дублировочный шелк для реставрации предметов прикладного искусства, оформительские и упаковочные ткани в музейной и реставрационной практике, представляет более сложную проблему, так как применение химических препаратов имеет ряд ограничений. Придание тканям длительной биологической устойчивости к микроорганизмам не должно сопровождаться изменением цвета материала, ухудшением его прочностных характеристик, не должно ускорять процессы старения и, главное, должно быть безопасным для здоровья человека. Очевидно, что абсолютно безвредного во всех смыслах способа антимикробной обработки не существует. Однако, при подборе новых или при применении уже известных способов обработки тканей специального назначения необходимо придерживаться принципа наименьшего суммарного риска для обеспечения сохранности экспоната, здоровья человека и экологической безопасности окружающей среды.

#### **1.4. Методы испытаний биоцидных препаратов**

В работе [16] проведена сравнительная оценка фунгицидного действия трех препаратов: хорошо известного и широко применяемого катамина АБ, не изученного по фунгицидному действию бипиридина и нанопрепарата нового поколения, содержащего наночастицы серебра AgБион 2.

*Катамин АБ* – катионное поверхностно-активное вещество, представляющее собой четвертичную аммониевую соль, смесь алкилдиметилбензиламмоний хлоридов, где алкил – смесь нормальных алкильных радикалов C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> или C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>. ТУ 9392-003-48482528-99; 5%-ный водный раствор катамина имеет рН 6,5-7,0, бесцветный или слабо окрашенный в желтый цвет. Применяется для борьбы с микроорганизмами. Обладает широким спектром действия (подавляет рост бактерий, грибов, водорослей). В эксперименте применяли 0,1%, - 0,5%, - и 1,0% - ные водные растворы.

*Бипиридин* –  – бесцветное вещество, растворимое в органических растворителях, воде.

*AgБион 2* – препарат нового поколения. Концентрат представляет собой жидкость бурого цвета, содержащую наночастицы комплексов ионов серебра[(1-5)·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>] в дистиллированной воде, и поверхностно - активное вещество (ПАВ) – диоктилсульфосукцинат натрия. (ТУ 2499-003-44471019-2006). Предназначен для производства дезинфекционных средств, средств бытовой химии, а также для модификации существующих материалов и покрытий (строительные материалы, полимеры, ткани и т.д.) в целях придания им биоцидных (в том числе, антимикробных, бактерицидных) свойств. Из исходного раствора готовились разные концентрации путем разведения водой. В данном эксперименте были приготовлены 1,0-, 0,5-, 0,1 и 0,01% - ные водные растворы AgБиона 2.

Тест-культуры для испытаний брали из лабораторной коллекции ЦБК РАНТД: *Aspergillus niger v. Teigh*, *Aspergillus flavus Link Fr*, *Penicillium chrysogenum Thom*, *Ulocladium atrum Preuss*, *Chaetomium globosum Kunze*.

В качестве образцов тканей для определения эффективности антимикробной обработки использовали следующие ткани: хлопок (батист, бязь, ГОСТ 29298-92 арт. 262), реставрационный лионский «шелковый газ», атлас (основа хлопок, уток – натуральный шелк).

Образцы ткани обрабатывали препаратами методом погружения на 10 мин (модуль ванны 50) и методом орошения (до полного насыщения, 1,5-2,0 мл/дм<sup>2</sup>) и выдерживали их два месяца в комнатных условиях.

На первом этапе исследований фунгицидное действие препаратов в чистом виде оценивали по скорости роста тест-культур в чашках Петри на питательной среде Чапека по модифицированной методике (ГОСТ 9.048-89 и ГОСТ 9.802-84) [17, 18]. Для этого в расплавленную питательную среду Чапека были внесены фунгициды так, чтобы конечная концентрация их оказалась 0,01, 0,1 и 0,5 %. Тест культуры засеивали уколом в центр. В течение 10 дней измеряли линейный рост (диаметр) колоний грибов, сравнивали рост колоний в контроле (среда без фунгицидов) и на средах с введенными препаратами. Торможение роста на 8-й день культивирования (Т)

рассчитывали по формуле Эбботта:

$$T = [(D_k - D_o) / D_k] \times 100\%,$$

где  $D_k$  – диаметр колонии в контроле;  $D_o$  - диаметр колонии в опыте;  $T$  – торможение радиального роста колоний микромицетов при добавлении в питательную среду биоцидов, %.

На втором этапе фунгицидную активность препаратов, нанесенных на материал, определяли диско-диффузионным методом, модифицированным для наших целей [19-21]. Из полученных образцов ткани вырезали диски диаметром 7-12 мм, раскладывали их в чашки Петри с питательной средой Чапека. Заранее в питательную среду были внесены культуры плесневых грибов. Через трое суток наблюдали развитие тест-культур на обработанных дисках и вокруг них. По 6 балльной шкале, отражающей характер роста и наличие зон подавления роста, оценивали фунгицидную активность препарата, нанесенного на образец.

Исследование фунгицидного действия препаратов в чистом виде на скорость роста тест-культур отражены в табл. 1.4 [торможение роста ( $T$ , %) тест-культур в присутствии препаратов].

Таблица 1.4

Влияние фунгицидного действия препаратов в чистом виде на скорость торможения, роста тест-культур, %

Тест-культура	Содержание, %								
	Катамина АБ (%)			АгБион 2 (%)			Бипиридина (%)		
	0,5	0,1	0,01	0,5	0,1	0,01	0,5	0,1	0,01
<i>Aspergillus niger</i>	100	100	84	90	88	82	100	86	60
<i>Aspergillus flavus</i>	100	100	80	98	90	86	100	88	68
<i>Penicillium chrysogenum</i>	100	100	92	98	92	90	100	100	56
<i>Ulocladium atrum</i>	100	100	96	92	92	84	100	100	66
<i>Chaetomium globosum</i>	100	100	94	98	94	92	100	100	58

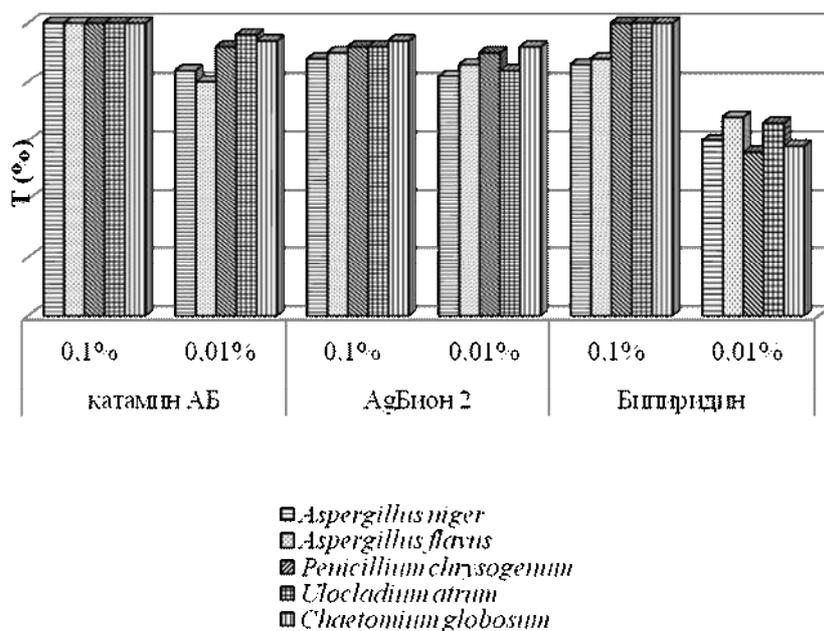
По результатам исследований оказалось, что препараты АгБион 2 и бипиридин можно отнести к сильным фунгицидам, по действию сравнимым с катамином АБ. Катамин АБ проявляет фунгицидные свойства сильнее двух других препаратов. В концентрации 0,5%, и 0,1% катамин АБ полностью подавляет рост выбранных тест-культур ( $T=100\%$ ). Бипиридин так же, как катамин АБ, проявляет фунгицидные свойства в концентрации 0,5 %, но в концентрации 0,1% абсолютное ингибирование не распространяется на все выбранные культуры микромицетов. *Aspergillus niger* и *Aspergillus flavus* замедляют рост в присутствии бипиридина в концентрации 0,1%, а в концентрации 0,01% бипиридин оказывается слабее катамина АБ, хотя процент торможения роста для всех культур остается высоким (от 56 до 68%).

Препарат АгБион 2 также проявляет фунгицидные свойства во всех

трех концентрациях: при 0,5% - ном содержании препарата в питательной среде показатель торможения роста тест-культур находился в пределах от 90 до 98%, при 0,1% -ном в пределах - 88-94%, при 0,01% -ном в пределах - 82-96%. Разница между тремя выбранными концентрациями не существенна. По-видимому, присутствие препарата AgБион 2 в концентрации выше 0,01% является для выбранных культур микромицетов ингибирующим, но не летальным.

Следует обратить внимание на тот факт, что препарат AgБион 2 представляет собой коллоидный раствор наночастиц серебра (12-20 нм) в воде с массовой доле по металлу 0,045%.

Поэтому разбавление препарата в 100 и больше раз приводит к снижению концентрации Ag до уровня  $4,5 \cdot 10^{-4}\%$  и ниже. Фактически наблюдается подавление скорости роста тест-культур при концентрации наночастиц Ag, равной  $10^{-6}\%$ . На диаграмме (рис. 1.2) для наглядности представлены данные по ингибированию роста тест-культур в присутствии препаратов в концентрациях 0,1 и 0,01%.



**Рис. 1.2. Торможение роста тест-культур на питательных средах в присутствии фунгицидов**

На втором этапе исследований тестированию подвергали образцы тканей, обработанные этими препаратами в различных концентрациях и нанесенные методом погружения или орошения. Результаты тестирования приведены в табл. 1.5.

На диаграммах (рис. 1.3-1.6) наглядно показаны различия в характере роста выбранных тест-культур на разных тканях, обработанных разными препаратами. Так, например, обращает на себя внимание полное подавление роста всех тест-культур на хлопковой ткани, защищенной AgБион 2 в 1%-ной концентрации (рис. 1.3, 1.4). При снижении концентрации в 10

раз подавление роста (1 - 4 балла) отмечено также для всех тест-культур. Биопирин в концентрации 1% оказывал летальное действие на три выбранных гриба и в концентрации 0,1% подавлял рост грибов чуть слабее АгБиона 2. Катамин АБ, в свою очередь, в концентрации 1 и 0,1% полного подавления роста не вызывал (при 1% - 2-4 балла, при 0,1% - 3-5 баллов).

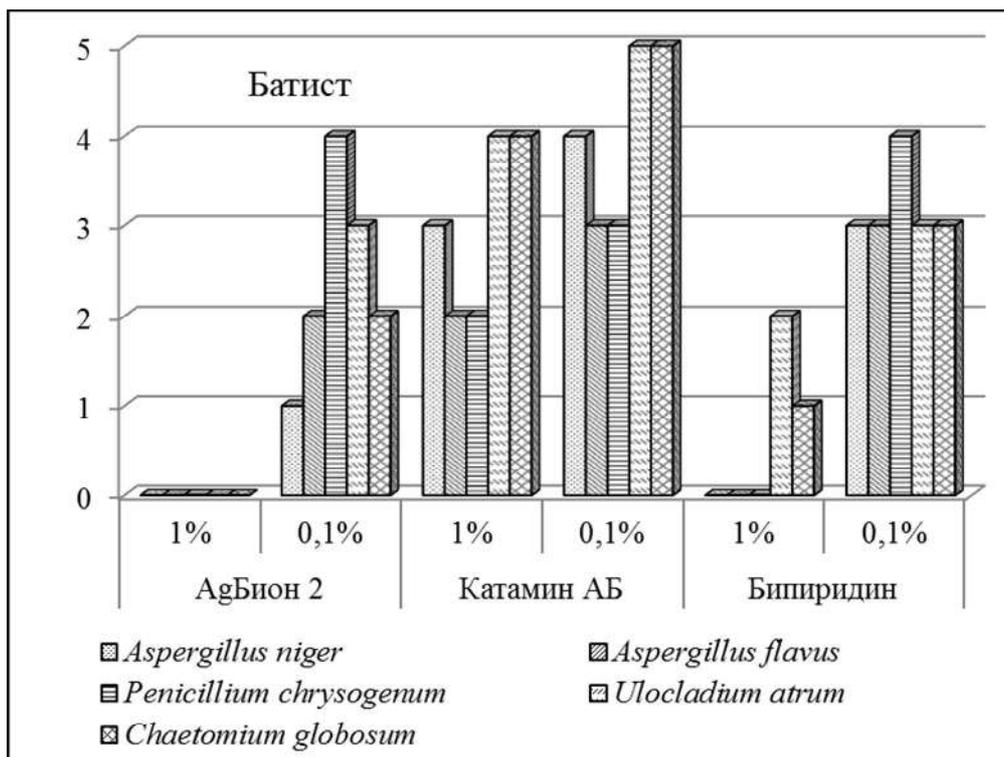
Таблица 1.5

Определение фунгистойкости образцов материалов, баллы

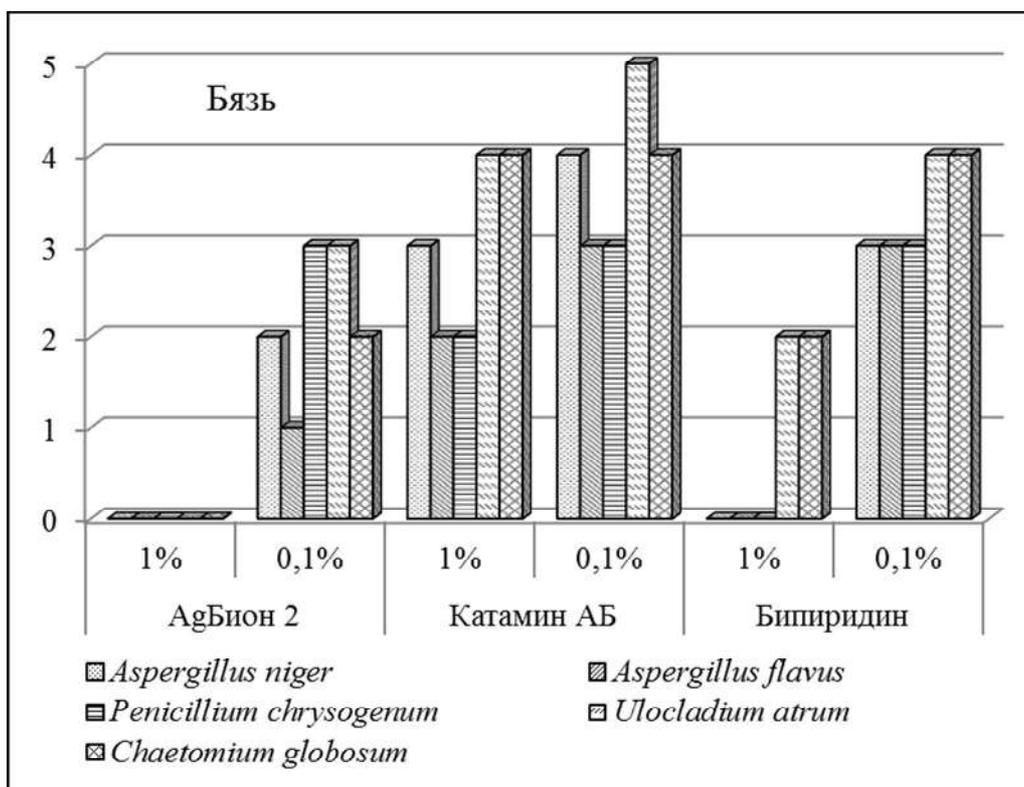
Ткань	Тест-культуры	Содержание, %					
		АгБион 2		Катамина АБ		биопиридина	
		1	0,1	1,0	0,1	1	0,1
Хлопок (батист)	<i>Aspergillus niger</i>	0	1	3	4	0	3
	<i>Aspergillus flavus</i>	0	2	2	3	0	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	4	2	3	0	4
	<i>Ulocladium atrum</i>	0	3	4	5	2	3
	<i>Chaetomium globosum</i>	0	2	4	5	1	3
Хлопок (бязь)	<i>Aspergillus niger</i>	0	2	3	4	0	3
	<i>Aspergillus flavus</i>	0	1	2	3	0	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	3	2	3	0	3
	<i>Ulocladium atrum</i>	0	3	4	5	2	4
	<i>Chaetomium globosum</i>	0	2	4	4	2	4
Лионский шелк	<i>Aspergillus niger</i>	3	4	4	4	0	3
	<i>Aspergillus flavus</i>	3	4	4	4	0	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	4	4	4	5	2	2
	<i>Ulocladium atrum</i>	3	4	3	4	2	3
	<i>Chaetomium globosum</i>	4	4	4	4	2	3
Атлас (хлопок + шелк)	<i>Aspergillus niger</i>	3	4	3	4	0	2
	<i>Aspergillus flavus</i>	3	4	3	5	0	2
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	3	4	4	4	0	3
	<i>Ulocladium atrum</i>	2	5	3	5	1	2
	<i>Chaetomium globosum</i>	2	3	3	4	1	3

Примечание: 0 – полное подавление роста, образование зоны подавления роста; 1 – полное подавление роста; 2 – паутинистый мицелий; 3 – подавленный рост мицелия, спороношение не типичное; 4 – ограниченный рост мицелия, подавленное спороношение; 5 – обильный рост мицелия, спороношение есть.

Лионский шелк, нити которого на 100% состоят из натурального белка – фиброина, и атлас, у которого основная нить – это хлопок, а уточая – натуральный шелк, показали совсем иную картину. Полное подавление роста отмечено только у биопиридина (1%) и только для трех культур. Действие других препаратов на лионском шелке было почти одинаковым и не зависело от концентрации (3-4 балла). Исключением оказался гриб *Penicillium chrysogenum*, который проявил устойчивость к катамину АБ (0,1%) – 5 баллов. На образцах атласа действие препаратов в целом было более сильным, чем на шелке, но слабее, чем на хлопковой ткани. Однако для большинства тест-культур подавление роста все же происходило.



**Рис. 1.3. Рост тест-культур на обработанных образцах батиста**



**Рис. 1.4. Рост тест-культур на обработанных образцах бязи**

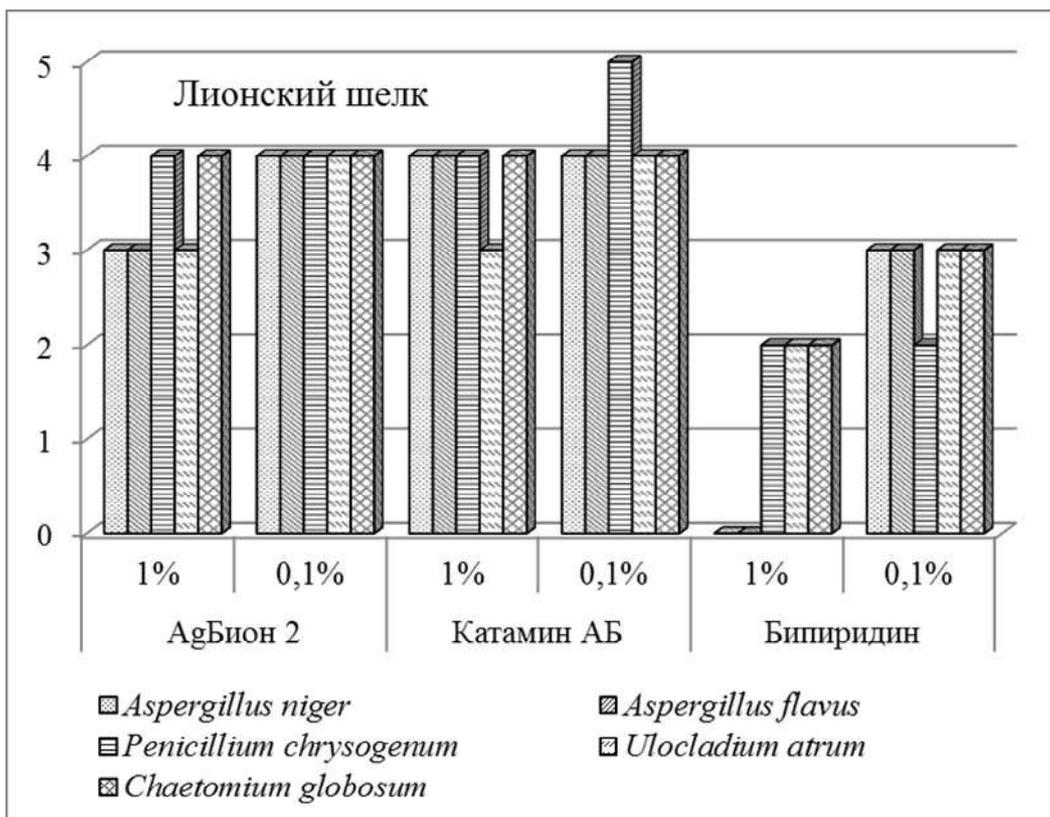


Рис. 1.5. Рост тест-культур на обработанных образцах лионского шелка

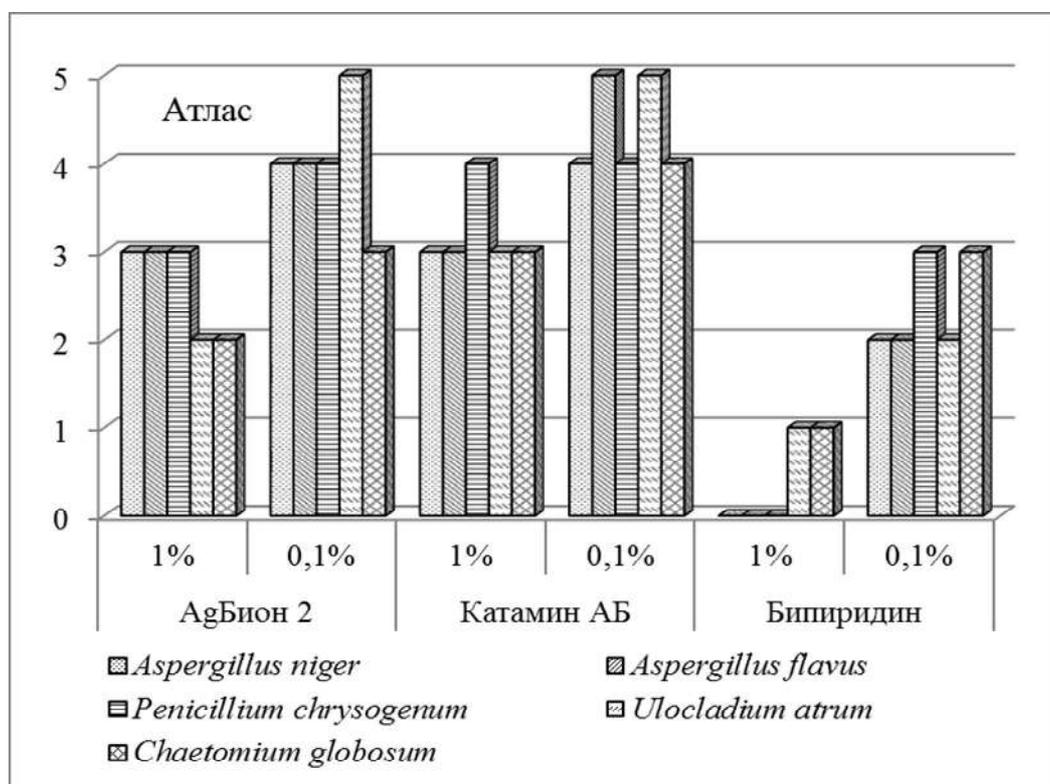


Рис. 1.6. Рост тест-культур на обработанных образцах атласа

При сравнении действия AgБиона на разных материалах отмечено ослабление действия препарата, нанесенного на шелк и содержащий шелк «атлас». По-видимому, коллоидный раствор AgБион на хлопке удерживается в большей степени, чем на шелке. Биопиридин ведет себя на разных материалах практически одинаково (0-2 балла для концентрации 1%, и 2-4 балла – для концентрации 0,1%). Катамин АБ проявляет более сильное подавляющее действие на хлопковой ткани, чем на шелковой или смешанной.

Необходимо специально отметить, что препарат AgБион 2 в концентрации 1 и 0,1% содержит действующего вещества, а именно, наночастиц серебра 0,00045% и 0,000045% соответственно, или  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  %.

В целом биоповреждения волокон подразделяют на 3 типа:

бактериальные – проявляются в виде испещренности, местной или распространенной, по всему волокну.

комбинированные – вызываются бактериями и грибами, этот тип повреждения наиболее опасен, так как он приводит к деформации волокна и полному его распаду;

грибковые – скопление мицелия грибов на поверхности волокна. Этот тип повреждения встречается редко, менее опасен, так как не затрагивает внутренней структуры волокна.

В первоначальной стадии развитие микроорганизмов на текстильном материале, в особенности бактерий, протекает незаметно. Повреждение волокна микробами может проявиться лишь на последней стадии текстильного производства (в отделке) в виде неравномерной окраски или других пороков. Так как повреждение текстильных материалов является необратимым процессом, то важно обнаружить его как можно раньше – при складировании волокна, при его первичной обработке, в прядении и ткачестве.

Существуют различные методы качественного определения биоповреждения текстильных волокон. Один из них основан на том, что поврежденные волокна по сравнению с неповрежденными сильно набухают в некоторых химических реагентах. Этот метод дает возможность приближенно определить размер повреждения.

Другой метод основан на том, что волокна, поверхность которых повреждена микробами, адсорбируют большее количество красителя (конго красный, метиленовый голубой, прямой чисто-голубой и др.), чем неповрежденные волокна.

Следует отметить, что известны некоторые классические проявления наличия микробов на текстильном материале, когда не требуется применения каких-либо качественных методов. К ним относится появление пятен и запаха.

Появление на текстильном материале цветных пятен является характерным признаком его поражения микроорганизмами, Распола-

гаются они вдоль волокон неравномерными участками. Окраска пятен различная (от желтой к оранжевой, от красной к фиолетовой, от зеленой к коричневой) и обусловлена цветом пигмента, вырабатываемого самими микробами. Последнее в большей степени относится к грибам, в особенности плесневым. Микробиологическая атака бактерий не проявляется в виде окрашенных пятен, хотя термофильные анаэробные бактерии вызывают на поврежденных участках волокна появление светло-желтых участков.

Появление цветных пятен на окрашенных тканях может происходить из-за химической реакции продуктов жизнедеятельности микробов с красителями, например на парусине, окрашенной красителем хромовым зеленым, в результате такой реакции возникают желтые пятна.

Эти пятна, трудно устранимы. Они не исчезают после стирки, на них не действуют такие окислители, как пероксид водорода. Для устранения этих пятен рекомендуется восстановительная обработка горячим раствором гидросульфита натрия.

Повреждение текстильных материалов грибами обычно сопровождается сильным затхлым запахом. Биологическая атака бактерий в этом отношении менее заметна, хотя иногда она вызывает более неприятный запах гнили.

Признаками микробиологического воздействия на текстильный материал (кроме уже рассмотренных) могут быть и другие физические проявления, например, потеря в массе и в механической прочности.

Целлюлозные волокна наиболее подвержены действию микроорганизмов. Однако последние сами по себе не разрушают целлюлозу и подобные ей продукты. Они выделяют особые вещества – ферменты. Целлюлолитические ферменты вырабатываются лишь в присутствии целлюлозы. Ферменты являются биокатализаторами, они способствуют протеканию сложных химических реакций, приводящих к глубокому разложению целлюлозы на простейшие соединения.

Действие ферментов на целлюлозу локализовано и начинается в месте контакта с волокном. При этом очень важна доступность гидроксильных групп целлюлозы. Аморфные участки подвергаются микробиологической атаке раньше, чем кристаллические. Порядок биохимических процессов: расщепление фибрилл, затем отдельных цепей целлюлозы и, наконец, гидролитическое разрушение глюкозидных связей. Аэробные бактерии окисляют образующуюся при гидролизе глюкозу до углекислоты и воды, анаэробные вызывают брожение глюкозы, при котором образуются водород или метан, углекислый газ и органические кислоты. Грибы окисляют глюкозу главным образом до органических кислот.

**Природные антимикробные свойства натуральных волокон и их дополнительная биоцидная отделка.** К природным волокнам, обладающим антимикробными свойствами, относятся следующие волокна:

*Лен* – одно из самых древних освоенных человеком волокон. В настоящее время лен культивируется в странах с умеренным климатом: средняя полоса России, Белоруссии, Прибалтики, Восточная и Центральная Европа, а в последнее время – Томская область. В состав льноволокна (до мочки) входят: целлюлоза (62,8%), гемицеллюлоза (17,1%), пектиновые вещества (4,2%), лигнин (2,8%), воскообразные (1,4%), белковые (2,5%), зольные (1%) и прочие (15%) - хлорофилл, дубильные вещества [22], а также биоциды. Изделия из льна пользуются все возрастающим спросом благодаря уникальному комплексу свойств, таких как гигиеничность, высокая прочность, низкое электрическое сопротивление и пылеемкость, комфортность, природный антимикробный эффект (антисептичность и противогнилостность). Распространено мнение, что белье из льна обладает лечебным действием, подавляя болезнетворные микробы и поглощая токсины, связанные с их жизнедеятельностью. В народе говорят: «Лен – от болезней силен». Интересно, что лен – мощное растение, содержащее природные биоциды, поэтому его посадки не нуждаются в обработках пестицидами.

Антимикробное средство, находящееся на волокне, должно обладать двойным действием [23]:

- обеспечивать защиту текстильного материала;
- улучшать гигиенические свойства материала, подавляя патогенную микрофлору.

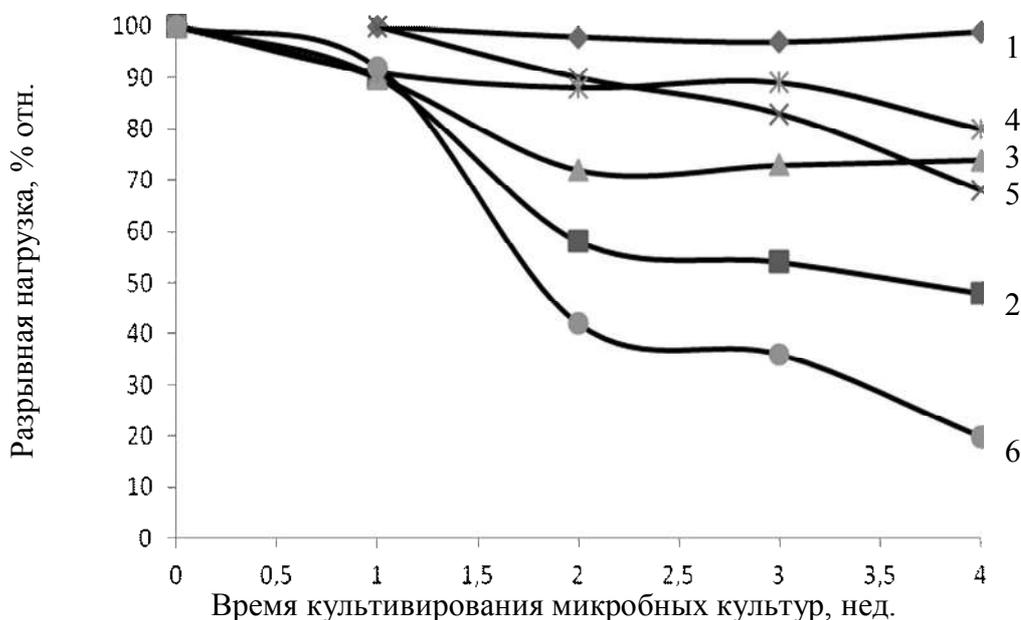
Рассмотрим природные биоциды льноволокна с этих двух точек зрения.

В работе [24] было показано, что природные биоциды льна не обладают настолько сильным и универсальным действием, чтобы полностью препятствовать биоразрушению различными микроорганизмами собственных волокон, как нативных, так и отбеленных, мерсеризованных.

На рис. 1.7. представлены кривые, характеризующие снижение разрывных нагрузок льнопряжи при воздействии различных микроорганизмов в течение 4 недель. Конечно, если сравнить эти результаты с аналогичными результатами у хлопкового волокна, то у последнего аналогичные цифры падения разрывных нагрузок будут достигнуты в течение не недель, а дней.

Были проведены собственные исследования гигиенических свойств льноволокна с его природными биоцидами, по стандартам SN 195920 (бактерии) и SN 195921 (грибы) [25]. Были взяты штаммы бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* и грибов *Candida albicans* и *Trichophyton mentagrophytes*. Подтвердилось, что суровая льняная ткань обладает определенной бактериостатической и фунгистатической активностью; т. е. на

поверхности образцов в чашках Петри колоний микроорганизмов было значительно меньше (отбеленная ткань такими свойствами уже практически не обладала), чем на поверхности питательной среды агара. Но бактерицидного эффекта обнаружено не было: зона задержки вокруг образцов во всех случаях отсутствовала.



**Рис. 1.7. Изменение разрывных нагрузок льнопряжи при воздействии индивидуальных микрокультур и ассоциаций: 1 – *A.niger*; 2 – *Penicillum* sp., шт.96; 3 – *Penicillum* sp., шт.105; 4 – *Bacillus* sp., шт.25; 5 – *Penicillum* sp., шт.96 и 105, *Bacillus* sp., шт.25; 6 – естественный комплекс микрофлоры**

Таким образом, можно сделать вывод, что природные биоциды льна являются слабыми антимикробными неперманентными агентами, которые придают суровому льняному и смешанному текстильному материалу бактериостатические свойства, но не в полной мере способные защитить само волокно от биодеструкции (хотя микробиологическая устойчивость льна намного выше таковой у хлопка!).

*Бамбук* - произрастает в тропиках и субтропиках повсеместно, образуя целые заросли или леса. Бамбук формально не является деревом. Он относится к семейству злаковых, а его древовидный трубчатый стебель – это одревесневшая соломина, достигающая у некоторых видов 40 м в высоту и 30 см в диаметре. Естественный цвет бамбука – золотисто-соломенный, перемежающийся более темными поперечными полосками в местах нахождения узлов стебля. Структура однородная, плотная. Согласно многочисленным сообщениям [26], бамбук, благодаря своим уникальным антимикробным и акарицидным (противоклещевым) свойствам, препятствует возникновению и накоплению бактерий, плесени и пыли, препятствует возникновению неприятных запахов. Лабораторные исследования подтвердили, что бамбук имеет естественные антибактериальные и де-

зодорирующие функции, позволяющие бороться с возникновением и развитием патогенных (болезнетворных) микробов. При помощи микроскопа можно наблюдать, что в химических и хлопковых волокнах во влажном состоянии бактерии размножаются весьма интенсивно, в то время как в суровом бамбуковом волокне в течение 24 ч погибает около 75% бактерий. Было обнаружено, что бамбуковые волокна содержат антимикробное вещество сложного состава, которое назвали «бамбу бан» или «бамбуковый нефрит». Но данных о перманентности природного биоцида бамбука нет.

*Натуральный шелк* – коконная белковая нить органического происхождения. Хорошо известно, что сырье привносит в ткань гигиеничность, комфортность, драпируемость, высочайшие эстетические качества. Несмотря на многовековую историю шелка, современные исследователи открывают все новые свойства этого уникального сырья. Японские ученые доказали, что натуральный шелк является иммуностимулирующим, антиаллергенным и антибактериальным сырьем, особенно благотворно влияющим на женский и детский организмы. Кстати, в Японии и Китае чрезвычайно распространены не только шелковые предметы одежды и постельное белье, но и набитые (вместо ваты или пуха!) суровым шелковым волокном подушки и одеяла. Это легкие, теплые и приятные изделия.

*Кокосовая койра* – долговечный природный материал, получаемый из межплодника ореха кокосовой пальмы, произрастающей в тропических районах Юго-Восточной Азии. Обладая сильно выраженными антимикробными и противогнилостными свойствами, койра не гниет ни при какой влажности, сохраняя в течение десятков лет свою упругость и эластичность. Кокосовая койра очень широко используется в качестве наполнителя для матрасов, она обеспечивает оптимальную упругость и чрезвычайную долговечность матраса.

*Любума* (Luobuma) – волокно с 5000-летней историей, однако только сейчас его начинают активно использовать в Китае в промышленном производстве текстильных материалов. Это растение произрастает в лесах Китая (провинция Синьцзян). Основные свойства: высокая гигроскопичность, воздухо- и паропроницаемость, способность защищать от УФ-излучения и стимулировать кровообращение; ткань из любумы хорошо окрашивается, малоусадочна. Также есть сведения об антимикробных свойствах волокна любумы.

*Лиоцелл* (Lyocell, Tencel) – является искусственным целлюлозным волокном, родственником вискозы, но полученным из очень интересного природного сырья – древесины эвкалипта, при этом ощущение его кожей – что-то среднее между ощущениями хлопка и шелка. Волокно легкое, мягкое, теплое. Эвкалиптовые деревья для его производства выращивают в восстанавливаемых лесопитомниках без применения пестицидов. Это очень важно для нашего миниисследования, так как пестициды, согласно Европейской биоцидной директивы [27], являются биоцидами и могли

усилить биоцидные свойства текстильного материала. С другой стороны, хорошо известно, что

- листья эвкалипта содержат от 0,3 до 4,5% эфирного (эвкалиптового) масла, основной компонент которого цинеол (до 80%, общий же состав эфирного масла очень сложен и включает до 40 компонентов), а также дубильные вещества, галлотанины, кумаровую и коричную кислоты;

- кора многих видов эвкалипта содержит дубильные вещества;

- кора, листья и масло эвкалипта благодаря своим издревле известным антимикробным свойствам используется для лечения инфекционных заболеваний – от ангины до лихорадки;

- имеются биоцидные компоненты и в древесине эвкалипта.

Имеются сообщения [26], что, благодаря своим антимикробным свойствам, волокно лиоцелл способно обеспечивать гигиену, ограничивая рост числа колоний бактерий. Кроме содержания биоцидных компонентов, волокно способно поддерживать оптимальный уровень влажности в зависимости от температуры окружающей среды: тончайшие волоконные каналы быстро вбирают избыточную влагу и легко отводят ее от тела, причем в четыре – пять раз лучше хлопка. Полученный в результате «сухой климат» естественным образом также препятствует распространению бактерий.

*Использование биоцидных свойств природных волокон.* Во-первых, следует сказать, что подавляющее большинство производителей текстильных изделий из природных волокон с естественными антимикробными свойствами неправильно их называют, употребляя термин «бактерицидность». Данные о том, что переработанное текстильное волокно обладает бактерицидными свойствами (т.е. способностью к полному или почти полному уничтожению бактерий), отсутствуют. Правильно сказать, что волокно обладает «бактериостатическими», «антимикробными», «противогрибковыми», «противогнилостными» свойствами [28].

Во-вторых, на данном этапе если не потребитель, то хотя бы производитель должен понимать, что перманентность (т.е. устойчивость к стиркам) ни одного из природных биоцидов натуральных волокон не доказана. Скорее, наоборот. Поэтому вышеупомянутую терминологию не стоит употреблять на этикетках изделий, предназначенных для стирки, чтобы заведомо не вводить в заблуждение покупателя.

Однако не означает сужения области применения биологически активных природных волокон: она огромна, особенно в случае, если не требуется перманентность, но имеются серьезные проблемы: в первую очередь, это применение обувных стелек и футра (внутренняя ткань в обуви). Онихомикозы (грибковых заболеваний ногтей и кожи стоп ног) поражают преимущественно людей среднего и пожилого возраста. Распространенность онихомикозов возрастает с 3 % у детей и подростков до 45% - у пожилых людей. Можно выделить два основных источника заражения: се-

мейный, т.е. заражение одним пораженным микозом стоп членом семьи другого, члена семьи, и общественный, при заражении микозом в местах общего пользования (бассейны, транспорт, спортивные залы, бани, сауны, гостиницы и др.). Со вторым источником связана высокая распространенность онихомикоза у шахтеров, металлургов, спортсменов, военнослужащих. Известны три группы возбудителей онихомикозов: дерматофиты (грибы рода *Trichophyton*, *Microsporum* *Epidermophyton*), дрожжевые грибы рода *Candida* и плесневые грибы-недерматофиты [29].

В качестве легкой профилактической (не лечебной) меры вышеупомянутым группам риска можно настоятельно порекомендовать использовать обувные стельки изо льна или бамбука. Если риск велик (особенно в профессиональной сфере) необходимо применять стельки, обработанные синтетическими биоцидами [30].

Приведем примеры использования указанных волокон.

*наполнители для подушек, одеял и матрасов:* с одной стороны, эти артикулы, не подвергаются стирке, с другой стороны, им необходима антимикробная защита. Как раз здесь очень широко применяются природные антимикробные волокна: кокосовая койра, бамбуковое волокно и шелк. Все другие наполнители должны быть обработаны синтетическими биоцидами;

*мебельные ткани* нередко изготавливаются из льняного (дорогие - шелкового) сырья либо с его добавлением;

*перевязочные материалы* (вата, бинты) из льняного волокна либо с его добавлением;

*технический текстиль* из льняного волокна (веревки, канаты, мешки, обивочные материалы и т.д.).

Конечно, это далеко не все области, где можно использовать биологическую активность природных волокон – рамки краткого обзора не позволяют перечислить все. Кроме того, постоянно появляются новые области их применения.

***Перманентная антимикробная и противогнилостная отделка природных волокон.*** Постельное белье и трикотаж из бамбукового волокна, лиоцелла, шелка или льна, несмотря на их природную антимикробную активность, для получения перманентного и длительного антимикробного эффекта все-таки нуждаются в дополнительной заключительной отделке синтетическими биоцидами [9, 10] так же, как и изготовленные из других волокон [31].

Такая же биоцидная отделка требуется для носков. Во-первых, носки, в отличие от обувных стелек, часто стираются, поэтому через 2-3 стирки от эффекта действия природного биоцида не останется и следа. Во-вторых, такие носки не могут быть лечебными, даже в том случае, когда дополнительно пропитаны специальными биоцидами: серебром, четвертичными солями аммония или триклозаном. Лечебными являются только

те носки, которые пропитаны лекарственными средствами. Их производят специально, например, для диабетиков.

В работе [30] были проведены исследования по антимикробной отделке носков с помощью различных препаратов. Наиболее интересные результаты были получены с помощью препарата Санитайзед Т99-19. За счет ковалентной связи молекул препарата с текстильным волокном молекулы ориентируются перпендикулярно поверхности волокна в виде «наношпаг», образуя упорядоченную структуру в форме «колючей проволоки». В дальнейшем происходит только физическое взаимодействие на нануровне. Молекула препарата вступает в контакт с поступающими из окружающей среды микроорганизмами сопоставимых размеров, находящимися в непосредственной близости к текстильному волокну, разрушая мембрану микроорганизма. Таким образом, текстильный материал становится защитным барьером на пути проникновения микробов к телу человека, а молекулы препарата не переходят на кожу человека. Исходя из этой модели, можно сделать два важных вывода:

- данная отделка придает текстильному материалу бактериологические свойства, препятствующие проникновению транзитной (чуждой) патогенной микрофлоры извне, из окружающей среды;

- текстильный материал не влияет на свойства собственной (резидентной) микрофлоры человека, не подавляя ее и не создавая условий для выработки у патогенных микроорганизмов иммунитета к препарату.

Проведенные лабораторные исследования свидетельствуют о том, что на поверхности материала с подобной отделкой патогенные микроорганизмы погибают, т.е. ткань обладает бактериостатическим действием.

Эффективность профилактики микозов стоп при использовании системы: «профилактические противогрибковые носки + стельки с отделкой Санитайзед», достигает статистически достоверного ( $p < 0,05$ ) снижения заболеваемости в 3 раза через год наблюдений и в 3,8 раза через два года [30]. Использование таких носков – это, кроме профилактики, еще и гигиена: отсутствие запаха (или его резкое уменьшение) от ног и обуви, при условии использования совместно обработанной стельки, футера и носка. Общие гигиенические свойства бамбука, льна или лиоцелла, дополненные антимикробной обработкой, позволяют получить носки с отличными профилактическими и гигиеническими свойствами.

Еще один пример, где, несмотря на природную биологическую активность волокна, для достижения необходимых требований должна проводиться отделка синтетическими биоцидами, – технический текстиль, нетканый материал из льняного волокна для нужд автомобильной промышленности. Работа [30] проводилась с целью разработки негниющего нетканого материала. Проведение сравнительной оценки эффективности широкого спектра антисептических и промышленно выпускаемых биоцидных препаратов по отношению к штаммам плесневых грибов позволило опре-

делить препараты и их минимальные концентрации, обеспечивающие зону задержки роста грибковых культур на уровне 12-22 мм. На их основе разработаны композиционные биоцидные составы «Комбатекс» для противогнилостной и фунгицидной отделки льносодержащих материалов. При использовании композиций коэффициент устойчивости материалов к микробиологическому разрушению составляет 92-96%. После пропитки льноволокна препаратами серии «Комбатекс» достигается эффект их защиты даже при контакте с агрессивными биосистемами, например, с почвенной микрофлорой.

Можно сделать вывод, что, несмотря на природную антимикробную активность некоторых натуральных волокон (бамбукового волокна, шелка, льна), для получения перманентного и надежного антимикробного эффекта текстильным материалам из них необходима дополнительная операция заключительной отделки синтетическими биоцидами точно так же, как и для текстильных материалов из других видов волокон. Для изделий, не подвергающихся стиркам, в большом ряде случаев бывает достаточно природной биоцидной активности волокна.

Одной из существенных характеристик любого текстильного материала является его устойчивость к биологическим повреждениям. Поэтому актуальность применения методов тестирования тканей сохраняется в наши дни.

Существует множество методов определения биостойкости текстильных материалов. Наряду с международными стандартами, разработанными Международной организацией по стандартизации ИСО (International Organization for Standardization, ISO) в каждой стране существуют свои методы по оценке устойчивости материалов к микроорганизмам. Так, например, в Канаде существуют Государственные стандарты Канады (National Standard of Canada), которые регламентируют определение фунгицидной активности текстильных материалов тремя различными методами (Textile Test Method Can/CGSB 4.2-M91, Method 28.1, 28.2, 28.4). В США есть несколько систем стандартизации методов для гражданских и военных целей. Система FED-STD-191A. Это включает стандартные методики, принятые для текстильных материалов стратегического и военного назначения (FED-STD-191A Federal Standard: Textile test methods, 20 JUL 1978). Американская Ассоциация текстильщиков химиков и колористов (American Association of Textile Chemists and Colorists (ААТСС)) разрабатывает методы для гражданской текстильной промышленности. В европейских странах для определения биостойкости материалов обычно применяют Международную систему стандартов (ИСО). В нашей стране существуют свои стандарты тестирования, определяемые Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС).

Предлагается рассмотреть преимущества экспресс - метода оценки

устойчивости текстильных материалов к плесневым грибам в сравнении с гостированным методом определения грибостойкости тканей. По ГОСТу в нашей стране принято пользоваться методом влажных камер (32-34).

Сущность стандартного метода заключается в том, что обработанные биоцидами и необработанные образцы тканей заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, в течение 28 суток. Для испытаний изделий из натуральных и искусственных целлюлозных волокон в качестве тест-культур используют *Aspergillus niger van Tieghem*, *Aspergillus terreus Thom*, *Chaetomium globosum Kunze*, *Penicillium ochro-chloron Biourge*, *Trichoderma viride Pers. ex Fr*; для тканей из натуральных белковых молекул - *Aspergillus amstelogami Mang*, *Aspergillus niger van Tieghem*, *Paecilomyces varioti Bainier*, *Penicillium brevi-compactum Dierckx*, *Penicillium funiculosum Thom*; для синтетических тканей - *Aspergillus niger van Tieghem*, *Aspergillus terreus Thom*, *Paecilomyces varioti Bainier*, *Penicillium chrysogenum Thom*, *Penicillium funiculosum Thom*.

После испытаний образцы извлекают из камеры и оценивают грибостойкость по интенсивности развития грибов (табл. 1.6). Существенным недостатком этого широко применяемого метода является его продолжительность (28 суток) и наличие больших по размеру образцов.

Предложенный метод позволяет за короткое время (3-5 суток) оценить биостойкость текстильных материалов. Суть метода заключается в том, что образцы тканей (диски или прямоугольники 5-7 мм) помещают в чашки Петри с заранее засеянной тест-культурами питательной средой. Тем самым моделируются жесткие неблагоприятные условия эксплуатации материала, при которых температура и влажность стимулируют развитие плесневых грибов на материале.

Таблица 1.6

Оценка интенсивности развития плесневых грибов, баллы

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % испытываемой поверхности

По характеру роста грибов на образцах и по зоне подавления роста вокруг образцов можно определить биологическую активность препарата (красителя), нанесенного на бумажный материал. Шести балльная шкала оценки характера развития тест-культур заимствована из вышеописанного

метода по ГОСТу. Устойчивость образцов тканей к обрастанию в таких условиях свидетельствует о безусловной фунгицидной защите материала в более мягких условиях эксплуатации.

Предложенный метод является модификацией известного диско-диффузионного метода, в котором определяют чувствительность микроорганизмов к антибиотикам (3, 4, 5, 6, 7) [35-39].

Применение этого метода в лабораторных условиях было успешно опробовано при изучении фунгицидных свойств синтетических красителей. При получении новых синтетических красителей исследователь часто имеет дело с очень малыми количествами вещества, подлежащего испытанию не только на выкрасках и не только на биостойкость. При изучении фунгицидных свойств пиразолсодержащих азокрасителей окрашенные образцы шерсти и полиакриламида были размещены на чашках Петри с разными тест-культурами (8-10) [40-42]. На рис.1.8-1.11 представлены результаты испытаний. Поскольку целью данной работы являлось только рассмотрение преимуществ диско-диффузионного метода для оценки биостойкости текстильных материалов, то здесь не обсуждается зависимость биологической активности от структуры красителя и способов нанесения их на материал.

Показано, что в эксперименте в течение трех суток можно протестировать достаточно много образцов, располагая их по несколько штук в одной чашке Петри. На третьи сутки эксперимента можно получить информацию о наличии/отсутствии фунгицидного действия красителей.

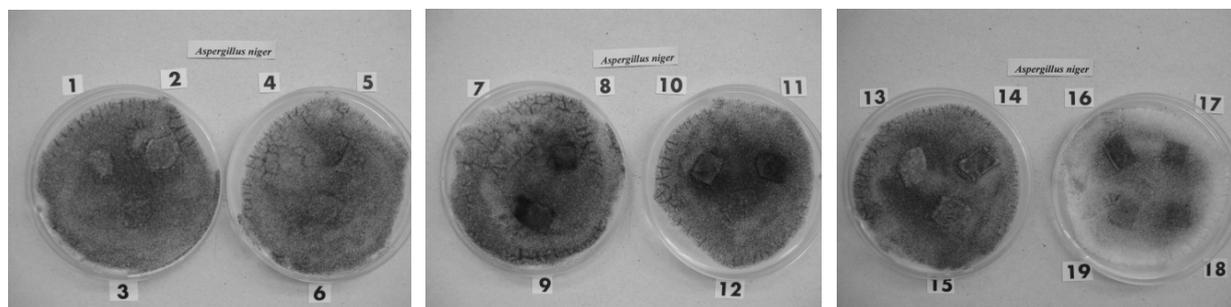


Рис. 1.8. Испытания устойчивости образцов тканей к *Aspergillus niger* (3 суток).  
Фунгистойкостью обладают выкраски 10

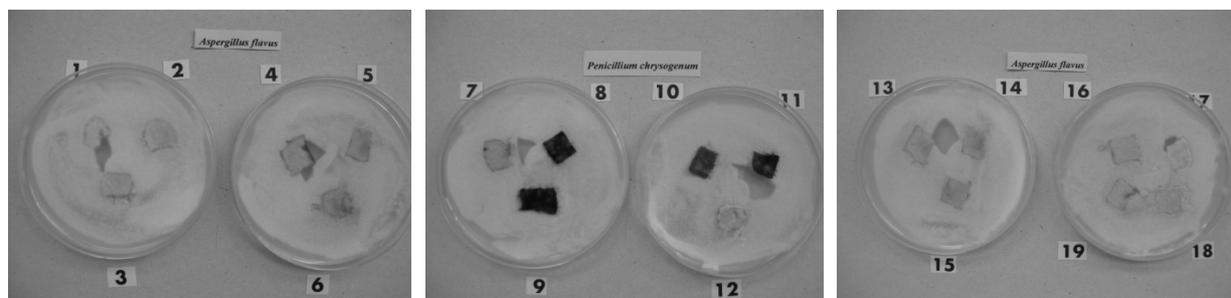
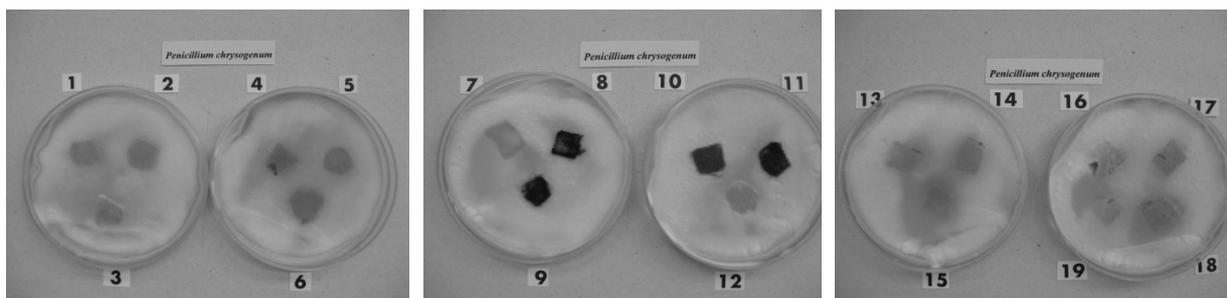
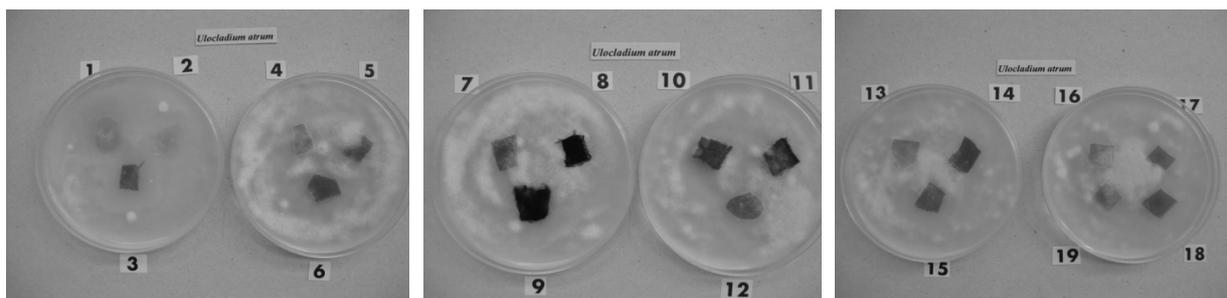


Рис. 1.9. Испытания устойчивости образцов тканей к *Aspergillus flavus* (3 суток).  
Фунгистойкостью обладают выкраски 8, 9, 10, 11



**Рис. 1.10. Испытания устойчивости образцов тканей к *Penicillium chrysogenum* (3 сутки). Фунгистойкостью обладают выкраски 8, 9, 10, 11**



**Рис. 1.11. Испытания устойчивости образцов тканей к *Ulocladium atrium* (3 сутки). Фунгистойкостью обладают почти все выкраски**

Также можно установить, в отношении каких тест-культур данный краситель является эффективным биоцидом, умеренным и слабым.

Так, в этой серии видно, что по отношению к тест-культуре *Ulocladium atrium* почти все красители обладают фунгицидным действием, а по отношению к *Aspergillus niger* только один образец проявил устойчивость. По отношению к двум другим тест-культурам *Aspergillus flavus* и *Penicillium chrysogenum* только четыре выкраски оказывали подавляющее действие. По совокупной оценке в данной экспериментальной серии только один образец можно рассматривать как фунгистойкий в широком смысле.

Получая визуальный ряд результатов ингибирования роста грибов на образцах, имеется возможность за короткий срок отобрать для дальнейшего более полного изучения образцы с ярко выраженным подавляющим эффектом. Кроме того, визуальную оценку ингибирования может проводить не специалист - миколог. Исследуя биологическую активность новых синтезированных красителей, что само по себе не является самоцелью при синтезе новых веществ, можно выявить такие красители, которые окажутся сильными биоцидами и которые можно будет в дальнейшем применять на практике.

Другим примером успешного применения этого метода могут служить испытания образцов тканей, обработанных растворами наносеребра и наномеди. Образцы хлопка помещали в ванну с коллоидным серебром/медью, выдерживали в течение 5-10 минут и высушивали на воздухе в нормальных условиях, раскладывали в чашки Петри с тест-культурами. Через трое суток наблюдали развитие грибов на обработанных образцах и

вокруг них. Результаты испытаний представлены на рис. 1.12-1.14 [43].



**Рис. 1.12. Образцы хлопка, обработанные препаратами, содержащими наночастицы Ag и Cu, на чашках Петри с *Aspergillus flavus***

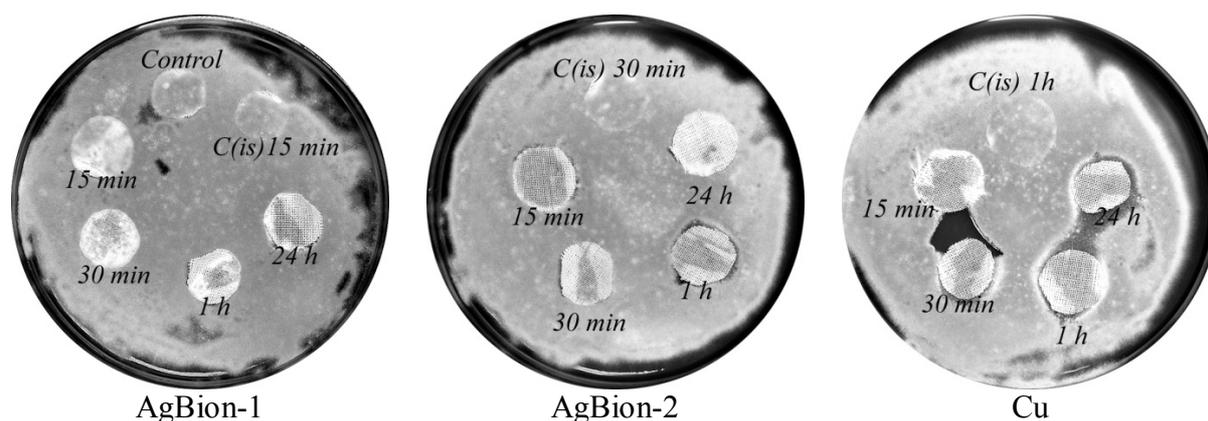
В этой серии опытов были исследованы образцы хлопчатобумажной ткани, выдержанные в ваннах с препаратами разное время – от 15 мин до 1 суток. Кроме обработанных образцов в одной чашке Петри были размещены контрольные образцы (образец ничем не обработанный и образец обработанный только растворителем). Таким образом, за достаточно короткий срок получена наглядная картина фунгицидного действия препаратов, нанесенных на текстильные материалы. Предложенный метод позволяет получить не только наглядную информацию, но и количественную оценку в баллах или процентах [44].

В целом к преимуществам данного метода можно отнести следующие его особенности:

- продолжительность испытаний не более 5 дней;
- компактное размещение образцов позволяет проводить испытания нескольких образцов в одной чашке Петри;



**Рис. 1.13. Образцы хлопка, обработанные препаратами, содержащими наночастицы Ag и Cu, на чашках Петри с *Aspergillus niger***



**Рис. 1.14. Образцы хлопка, обработанные препаратами, содержащими наночастицы Ag и Cu, на чашках Петри с *Penicillium chrysogenum*.**

- наглядно проявляемые результаты позволяют делать оценку специалистами по визуальным ощущениям;
- визуальная оценка может быть дополнена количественным выражением результатов;
- метод не требует приготовления большого количества испытываемого материала, так как размер образцов можно уменьшить до 3 мм<sup>2</sup>;
- в зависимости от целей испытаний исследователь может применять этот метод для разных текстильных материалов и с любым количеством тест-культур;
- метод можно использовать для тестирования любых нерастворимых в воде соединений, растворив их в подходящем растворителе, пропитав этим раствором диски из фильтровальной бумаги и разместив их на питательной среде с тест-культурами. (Большинство методов тестирования материалов на биостойкость предусмотрено для водорастворимых препаратов). Аналогичным образом можно испытывать любые текстильные материалы с несмачиваемой поверхностью (гидрофобные или ворсистые).

### 1.5. Медицинские текстильные материалы

В настоящее время в мире большое внимание уделяется решению вопросов, связанных с охраной жизни и здоровья людей и с улучшением их работоспособности. Плохая экологическая обстановка, большая скученность людей в городах, наличие вредных соединений, как в продуктах питания, так и в текстильных изделиях – все это является одной из причин массовой аллергизации и снижения иммунного статуса населения.

Несмотря на улучшение качества жизни, гигиеническое воспитание, соблюдение правил личной гигиены, проблемы кожных заболеваний остаются. По данным экспертов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), заболеваемость кожными инфекциями занимает 4-е место в общей

структуре после гриппа, респираторных и сердечнососудистых заболеваний.

В окружающей среде находится множество микроорганизмов, откуда они попадают на кожу, одежду, предметы быта. Защитным барьером на пути микроорганизмов являются слизистые оболочки и кожа человека.

Площадь кожных покровов взрослого человека составляет в среднем 2 м<sup>2</sup>, и на 1 см<sup>2</sup> может находиться от 100 до 1 миллиона бактериальных клеток. Масса кожи в среднем составляет 20 % от общей массы тела человека. Одной из важнейших функций кожи является защитная. Поверхностный эпидермис (верхний слой кожи) полностью замещается каждые две недели.

Микрофлора кожи человека делится на две большие группы: резидентная (облигатная) флора: транзиторная флора.

В составе резидентной флоры основными видами являются *Staphylococcus epidermidis*, *Micrococcus* spp., *Corynebacterium* spp., *Propionibacterium granulosum*, *Streptococcus* spp., дрожжеподобные грибки *Malassezia*, *Candida*.

При ослаблении защитных свойств организма, несоблюдении гигиенических норм, при ряде заболеваний «микробный фон» кожи человека может существенно измениться – кожу могут колонизировать патогенные и условно патогенные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Sarcina* spp., *Aspergillus* spp., *Streptococcus pyogenes*, *E. coli*, *Pseudomonas* spp. При этом отмечается резкое увеличение микроскопических грибков и вирусов. Источниками их служат многие обстоятельства современной жизни. Уязвимый контингент людей – это новорожденные и грудные дети, взрослые и дети, онкологические и ожоговые больные.

Серьезной проблемой изменения кожной микрофлоры являются внутрибольничные инфекции, особенно в хирургических и ожоговых отделениях лечебных учреждений.

Ожоги – это один из широко распространенных видов травматизма. Наиболее частой причиной смерти при ожоговой болезни остаются инфекции и инфекционные осложнения. Осложнения, вызванные *Staphylococcus aureus*, например, становятся причиной гибели ожоговых больных более чем в 70% случаев. Ожоговая рана обычно окружена зоной ишемии. Следовательно, при традиционном применении антибактериальных препаратов становится невозможным их проникновение в область ожога. Чаще всего инфицирование кожи у ожоговых больных стафилококками или стрептококками происходит из внешней среды стационара или с кожи рук больничного персонала. Очень важно снизить микробное окружение таких больных за счет использования постельного и нательного белья и других текстильных изделий (полотенца и т.д.), обладающих антибактериальными свойствами.

Серьезной задачей становится профилактика заболеваний кожи в коллективах, где существуют факторы, способствующие изменению нор-

мальной кожной микрофлоры, например, занятия профессиональным и оздоровительным спортом; профессии, связанные с возможностью микро-травматизма, загрязнением кожи; условия, при которых трудно соблюдать должную личную гигиену (нахождение в больнице, закрытых коллективах) и т.д.

Таким образом, инфекция является одним из основных вопросов, требующих постоянного изучения и поиска рациональных методов ее профилактики и лечения.

В последнее время отечественные и зарубежные исследователи разрабатывают более щадящие способы защиты кожных покровов от патогенной микрофлоры – биоцидную отделку текстильных материалов. Текстильные материалы, обладающие биоцидными качествами, становятся защитным барьером на пути проникновения микробов к телу человека, а биоцидные вещества непосредственно не соприкасаются с кожей.

Наибольший интерес представляет придание биоцидных свойств тканям, используемым для изготовления постельного белья, также предназначенного для использования в больницах, роддомах, гостиницах, санаториях, детских учреждениях, на железнодорожном транспорте, в изделиях для новорожденных, домашнем и техническом текстиле, спецодежде и др. Особую группу тканей представляют ткани плательно-блузочные и сорочечные.

Условия жизни современного человека, диктуют новые требования к одежде. Современная одежда должна защищать человека не только от непогоды, но и быть удобной, красивой, комфортной и защищать от воздействия микроорганизмов, устраняя нежелательные запахи. Требования к изделиям из тканей диктуют минимальный по времени уход за одеждой, т. е. обходиться без глажения с гарантией поддержания отличного внешнего вида и гигиенических свойств натуральных волокон.

К требованиям комфортности относятся: гигроскопичность, воздухопроницаемость, пониженная загрязняемость, легкое отстирывание, легкое глажение, малоусадочность, несминаемость в сухом и мокром состояниях.

В настоящее время создаются новые материалы с уникальными свойствами, используемые в различных отраслях народного хозяйства и в производстве текстиля, за счет использования в заключительной отделке препаратов нового поколения, содержащих серебро. Так как они не закрывают микропоры волокна, открыты для транспорта воздуха, то в результате такой отделки текстильный материал приобретает требуемые свойства и сохраняет «дышащую» способность, обеспечивая необходимый комфорт при эксплуатации.

Использование таких препаратов на стадии заключительной отделки дает возможность изменять свойства обрабатываемых тканей и получать комплекс необходимых свойств для текстильных материалов.

ОАО «ЦНИТИ» на базе использования отечественного серебросодержащего препарата Анбак (ЗАО «Экос-1», г. Москва) разработаны технологический режим биоцидной заключительной отделки бельевых тканей и технологический режим комбинированной биоцидной и высококачественной комфортной отделки тканей плательно-блузочного и сорочечного ассортимента с применением отечественного малоформальдегидного препарат Флир К со встроенным катализатором (ЗАО «Экос-1», г. Москва) [45].

В условиях отделочного производства ОАО «Трехгорная мануфактура» были проведены производственные испытания разработанных режимов отделки тканей с положительным результатом.

Оценка биоцидных свойств готовых тканей проведена в ФГБУ «НИИЭМ им. Н.Ф.Гамалеи» Минздравсоцразвития в отношении 6 штаммов микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus haemolyticus*, *Sarcinaspp.*, *Aspergillus spp.*, *Streptococcus pyogenes*, *E. coli*, *Pseudomonas spp.* в количествах Тест-культур КОЕ/мл=10<sup>4</sup> и КОЕ/мл=10<sup>2</sup> до стирки и после 20 стирок.

Проведенные испытания показали, что все исследуемые ткани обладают хорошо выраженными биоцидными свойствами по отношению к внедренным штаммам микроорганизмов, и эти свойства сохраняются после 20 стирок.

Кроме того, установлено, что ткани плательно-блузочного и сорочечного назначения с разработанной комбинированной высококачественной отделкой обладают устойчивыми к многократным стиркам малосминаемыми свойствами (сумма углов восстановления в сухом и мокром состоянии – 220-230°), малоусадочными свойствами (изменение линейных размеров после мокрых обработок – основа – 0,5%, уток – (-0,5%), гигиеническими свойствами (гигроскопичность 21-24%, воздухопроницаемость 250 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с).

На основании проведенной работы ОАО «ЦНИТИ» разработаны Технологический регламент биоцидной заключительной отделки бельевых тканей и Технологический регламент комбинированной биоцидной и высококачественной комфортной отделки тканей плательно-блузочного и сорочечного ассортимента на базе использования отечественных серебросодержащего препарата Анбак и малоформальдегидного препарата Флир К со встроенным катализатором.

В последние годы проводятся интенсивные исследования в области антимикробных полимеров [46-48]. При этом оказалось, что многие из существующих на рынке биоцидных препаратов, главным образом на основе серебра, могут быть использованы с существенными ограничениями, если, например, речь идет о прозрачных материалах. Кроме того, их антибактериальное действие в готовом изделии зачастую в значительной степени снижается в результате взаимодействия с другими компонентами поли-

мерной композиции.

Новый способ изготовления антимикробных полиэтиленовых пленок был разработан Тюрингским институтом исследования текстильных и полимерных материалов (г. Рудольштадт) [49]. Использование дендритно разветвленного полимера в качестве носителя антимикробных добавок позволило с самого начала обеспечить эффективное предотвращение агломерации субмикронного порошка и его очень хорошую дисперсность. Благодаря органотфильным свойствам связанного таким образом серебра (металлоггибрида) удалось в дополнение к этому добиться лучшего его закрепления в полимерной матрице и предупредить выделение и нежелательное вымывание. С применением этой же технологии была разработана и опробована также антибактериальная добавка на основе цинка [50]. Обе добавки хорошо проявили себя в борьбе с бактериальным заражением (бактерицидное действие). В то же время в качестве противогрибкового средства наиболее эффективной оказалась добавка на основе серебра (фунгицидное действие). И та, и другая добавки характеризуются хорошей совместимостью с основным полимером и не ухудшают его перерабатываемости. Более того, благодаря большой удельной поверхности антимикробных металлоггибридов остаточной высокой эффективности действия достигается при значительно меньшем их содержании в материале, чем в случае многих традиционных добавок. Особая структура таких гибридов обеспечивает дозированное выделение обладающих антимикробной активностью ионов металлов ( $\text{Ag}^+$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ), что способствует повышению продолжительности их непрерывного действия.

Результаты работы позволяют получать пленки (некоторые обладают прозрачностью, достигающей 90%), в которых антимикробные свойства сочетаются с электропроводностью и соответственно с антистатическими свойствами. Результаты достигнутые в лабораторных условиях с применением различных рецептов, были реализованы в промышленном масштабе (рис. 1.15).

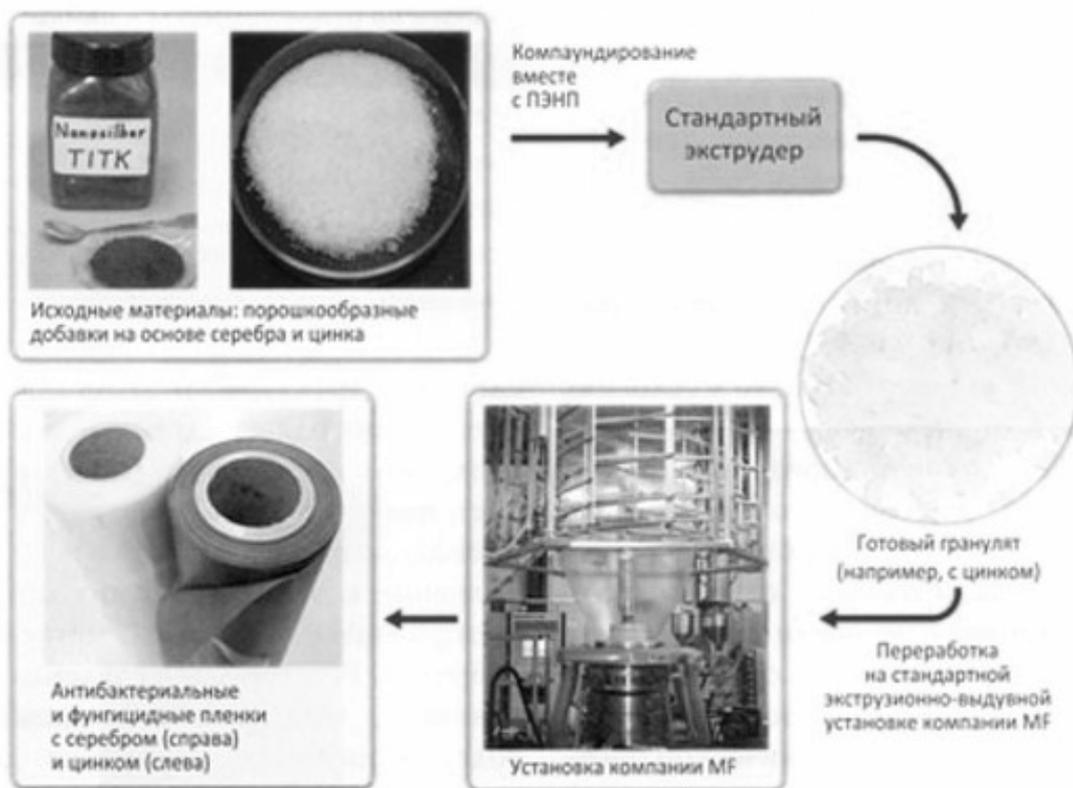
*Антибактериальные и антистатические пленки.* Были разработаны рецептуры материалов, обладающих синергическим действием благодаря наличию в них антистатика, способного образовывать фибриллы, и уже упомянутых металло-гибридов. Фибриллы антистатика в процессе переработки компаунда образуют сетчатую структуру в полимерной матрице, благодаря чему материал приобретает устойчивые антистатические свойства и в то же время остается прозрачным. В сочетании с металлоггибридами такой состав одновременно обеспечивает антимикробный эффект. При этом в оптимизированных рецептурах антимикробное и антистатическое действие усиливают друг друга в отличие от содержащих только одну добавку компаундов и изготовленных из них пленок.

Комбинирование разработанных металлоггибридов с цинком и антистатиком позволяет получать еще более привлекательные свойства, такие

как высокая прозрачность и окрашиваемость материалов. В случае использования серебра по причине его интенсивного собственного цвета оптические свойства этой добавки оказываются доминирующими (см. рис. 1.15).

Тем не менее, введение добавок на основе серебра в производстве пленок используемых в определенных областях, представляет интерес благодаря его выраженному фунгицидному действию (табл. 1.7).

Еще одним вариантом технического решения может служить создание комбинированных многослойных пленок с антибактериальными и антистатическими свойствами. В этом случае предоставляется возможность компенсации снижения механической прочности, которая является неизбежным по причине бинарной морфологии (сетчатой структуры) пленки. Прочность соединения слоев при проведении экспериментов оказалось очень высокой. Благодаря этому даже очень тонкий слой обеспечивает заметный эффект упрочнения. Наряду с оптимизацией механических свойств многослойная структура пленки позволяет добиться снижения производственных затрат и уменьшения расхода материала, так как для обеспечения требуемых функциональных свойств достаточно всего лишь одного очень тонкого несущего слоя. Кроме того, одновременно могут быть улучшены оптические свойства пленочного материала.



**Рис. 1.15. Схема процесса обработки обладающих антибактериальным или фунгицидным действием добавок на основе серебра и цинка вплоть до получения готовых пленок на основе ПЭНП (пленки изготавливались на установке компании)**

*Антибактериальные и электропроводящие пленки.* В дополнение к описанным были разработаны составы, содержащие сферический углерод в качестве электропроводящей добавки. При этом одновременно увеличивается потребная доля металлогибридов в составе композиции. С учетом этого обстоятельства были проведены исследования в целях оптимизации состава материалов.

Одна из возможностей повышения эффективности пленки заключается в применении пленок многослойной структуры. В этом случае электропроводящая добавка может вводиться в оба слоя, что позволяет получить высокую объемную проводимость. Один из слоев в дополнение к этому содержит оптимизированное количество металлогибридов. Результаты исследований показали, что даже при низком содержании металлогибридов достигается более высокая эффективность антимикробного действия, чем при распределении металлогибридов по всему объему материала (однослойная пленка).

Таблица 1.7

Разработанные рецептуры для получения пленок с комбинациями различных свойств

Рецептура	Вид отделки	Добавки	Цвет (добавка)	Вид пленки	$\rho_{\text{пов}}$ , Ом ( $\rho_{\text{об}}$ , Ом·см)
1 (базовая)	Антибактериальная	Серебро или цинк	Темно-зеленый/коричневый или прозрачный (цинк)	Однослойная	-
2 (базовая)	Антибактериальная, фунгицидная	Только серебро	Темно-зеленый/коричневый	Однослойная	-
А	Антибактериальная, антистатическая, прозрачная	Цинк и антистатик	Прозрачный	Однослойная, возможна многослойная	$10^{10}-10^{11}$ ( $10^{10}-10^{12}$ )
Б	Антибактериальная, электропроводящая	Серебро или цинк и добавка для повышения электропроводности	Черный	Пока только многослойная	$10^4-10^5$ ( $10^5-10^6$ )
В	Антибактериальная, электропроводящая, прозрачная	Материал и добавка на основе серебра или цинка	Прозрачный	Многослойная за счет покрытия	$10^3-10^4$ (-)

Примечание  $\rho_{\text{пов}}$  – удельное поверхностное сопротивление по ЕС60093;  $\rho_{\text{об}}$  – удельное сопротивление по ЕС 60093.

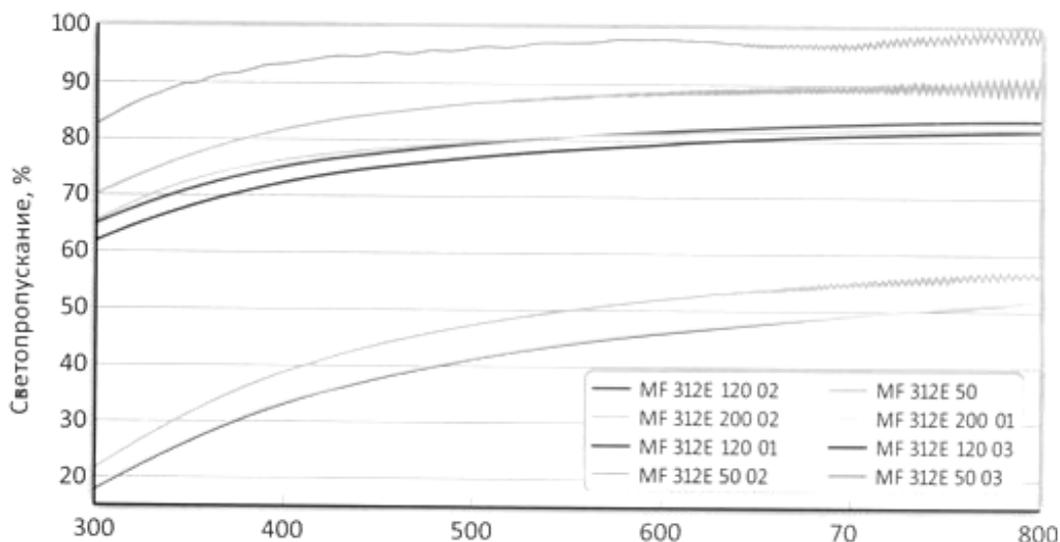
Это объясняется прежде всего повышением концентрации антимикробной добавки на поверхности пленки и уменьшением длины диффузионного пути для выделения биологически активных ионов металла ( $\text{Ag}^+$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ). Такая структура материала позволяет наряду с повышением антибактериальной активности добиться существенного увеличения электропроводности по сравнению с материалами, содержащими антистатик (см. табл. 1.7).

*Антибактериальные, электропроводящие и прозрачные пленки.* В целях улучшения прозрачности и поверхностной электропроводности пленок была проведена работа по адаптации пленочных материалов из ПЭНП, предназначенных для экструзионно-выдувного формования рукавных пленок, к технологиям материалов и облучающей техники. За счет такого сочетания материалов и технологии удалось получить почти прозрачные пленочные материалы с соответствующим комплексом свойств (рис. 1.16 и 1.17). Уже первые эксперименты, выполненные в лабораторных условиях, дали многообещающие результаты (см. табл.1.7). Полученные пленки наряду с электропроводностью и прозрачностью обладают антимикробными и фунгицидными свойствами. Такое сочетание свойств является совершенно новым и весьма привлекательным для ряда областей применения, в частности для производства медицинского оборудования.

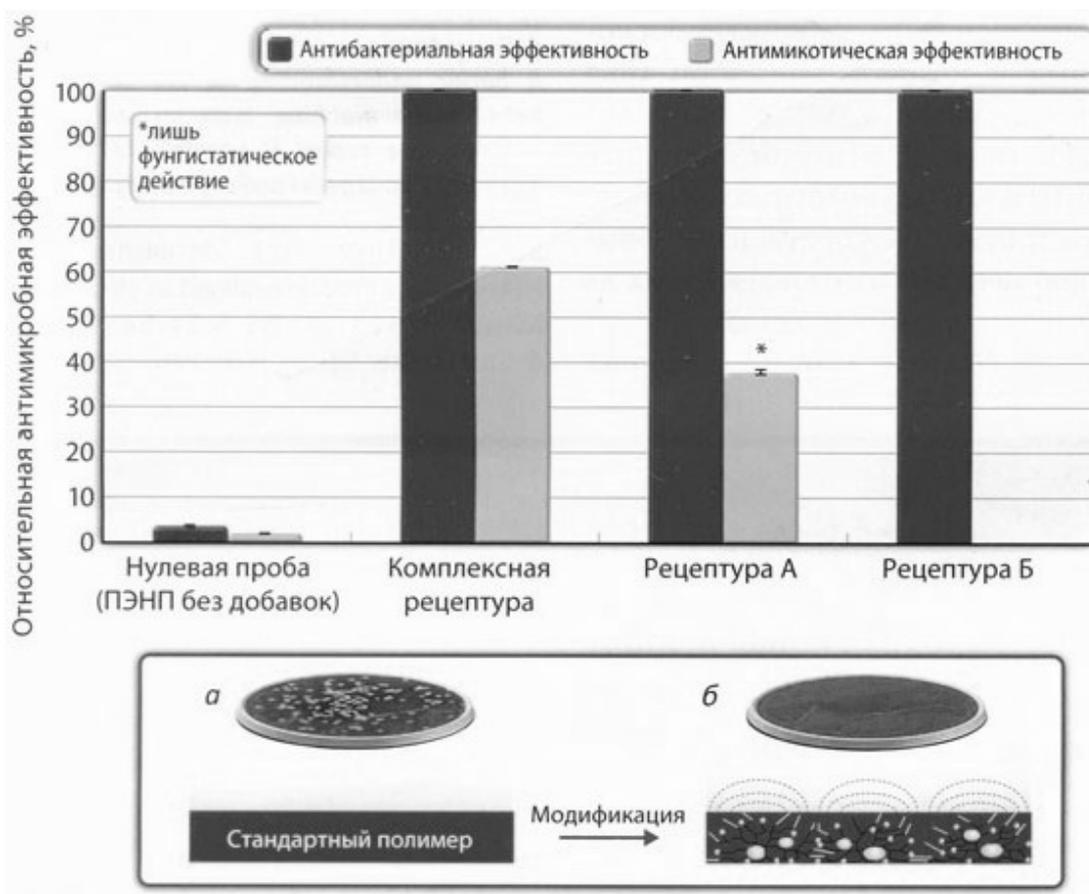


**Рис. 1.16. Поверхностное сопротивление прозрачных, электропроводящих и антибактериальных пленок с покрытием из углеродных нанотрубок**

При исследовании пленок, изготовленных из специальных компаундов на основе серебра и цинка (металлогидридов), было зарегистрировано резкое сокращение числа выживших бактерий. Данные рис. 1.18 свидетельствуют о том, что плотность микроорганизмов на соответствующих функциональных пленочных материалах в значительной степени уменьшается, в то время как бактерии, контактирующие с незащищенной поверхностью пленки, могут беспрепятственно размножаться. Как видно из рис. 1.18, вариант (б) характеризуется высокой антибактериальной активностью.



**Рис. 1.17.** Светопропускание пленок с покрытием из углеродных нанотрубок в зависимости от длины волны света (приведены условные обозначения различных пленок)



**Рис. 1.18.** Антибактериальная и антимикотическая эффективность ПЭНП различного состава (вверху) и агаровые пластинки с колониями бактерий (*S.aureus*) в случае стандартного ПЭНП (а) и ПЭНП, обработанного серебром (б) (внизу)

Достигнутые сочетания свойств разработанных рецептур и пленочных материалов из ПЭНП наряду с выгодным соотношением показателей затрат и полезного эффекта (табл. 1.8) открывают широкие возможности для практического применения ПЭНП, прежде всего в областях производства упаковки и медицинского оборудования.

Таблица 1.8

Сравнительная качественная оценка преимуществ (+) и недостатков (-) добавок на основе серебра и цинка

Показатели (Процессы)	Серебро	Цинк
Изготовление	-	+
Переработка	+	+
Затраты	-	+
Соотношение показателей расходов и эффекта	+	-
Окрашивание и качество поверхности пленки	-	+

Специальные упаковки, для изготовления которых могут быть использованы подобные пленочные материалы, представляют особый интерес для упаковывания определенных жидких продуктов питания и деталей электронных приборов. В этих случаях электропроводность пленок может быть использована, с одной стороны, для обеспечения антимикробного действия, а с другой стороны, для экранирования содержимого упаковки [51].

Особенно важное значение пленочные материалы со специфическими антибактериальными и фунгицидными свойствами в сочетании с антистатическими свойствами или электропроводностью и высокой прозрачностью приобретают при лечении ран и исцелении травм в тех случаях, когда разорванные нервные стволы возбуждаются электрическими импульсами, способствующими их восстановлению [52]. Изделия из пленочных материалов могут применяться также для защиты медицинской аппаратуры или ее частей (например, сенсорных экранов) от внешних воздействий, таких как накопление статических зарядов или загрязнение. В этой области также открываются большие потенциальные возможности для практического использования.

Новой современной гигиенической нормой для текстильных материалов стала их отделка различными биоцидными средствами. В настоящее время качество отделки определяется не только эффективностью действия самого препарата и степенью его фиксации на текстильном материале, но и безопасностью для человека и окружающей среды [53-55].

Экологические стандарты, регулирующие вопросы безопасности текстильных материалов промышленности (рис. 1.19, 1.20), делятся на три большие класса.

1. Нормативы и требования к безопасности готовой текстильной продукции. Наиболее хорошо известен и широко применяется Oeko-TexStandard 100 («Эко-Текс Стандарт 100») [56-58], а в последние годы – и

более жесткие требования Bluesign [59], а также нормы отдельных крупных текстильных фирм: Marks&Spenser (Великобритания), IKEA и имеющих международный авторитет национальных организаций: ITVDenkendorf (Институт Текстиля и технологий г. Денкендорф, Германия).

2. Требования к безопасности применяемой химической продукции – красителей и ТВВ. Широко распространены требования OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development - Организации по экономическому сотрудничеству и развитию). OECD разрабатывает тесты и нормативные требования, признаваемые во всем мире. Например, OECD Test-guideline 406- тест для выявления химических продуктов, к которым может возникнуть определенная чувствительность, проводится на гвинейских свиньях. Исследования RIPT (Repeated Insult Patch Test) проводится на добровольцах для выявления свойств продукта вызывать раздражение или чувствительность у людей. Международно признаны также нормы EPA (Environmental Protection Agency - Агентство по защите окружающей среды, США) и уже упоминавшейся выше британской организации AllergyUK, в странах СНГ – «Гигиенические нормативы» [60]. По безопасности биоцидов, применяемых в различных областях жизнедеятельности человека, действует разработанная под эгидой Европарламента и введенная в странах Евросоюза в 1998 г. European Biocidal Products Directive 98/8/EC –Европейская Директива по биоцидным продуктам [61].

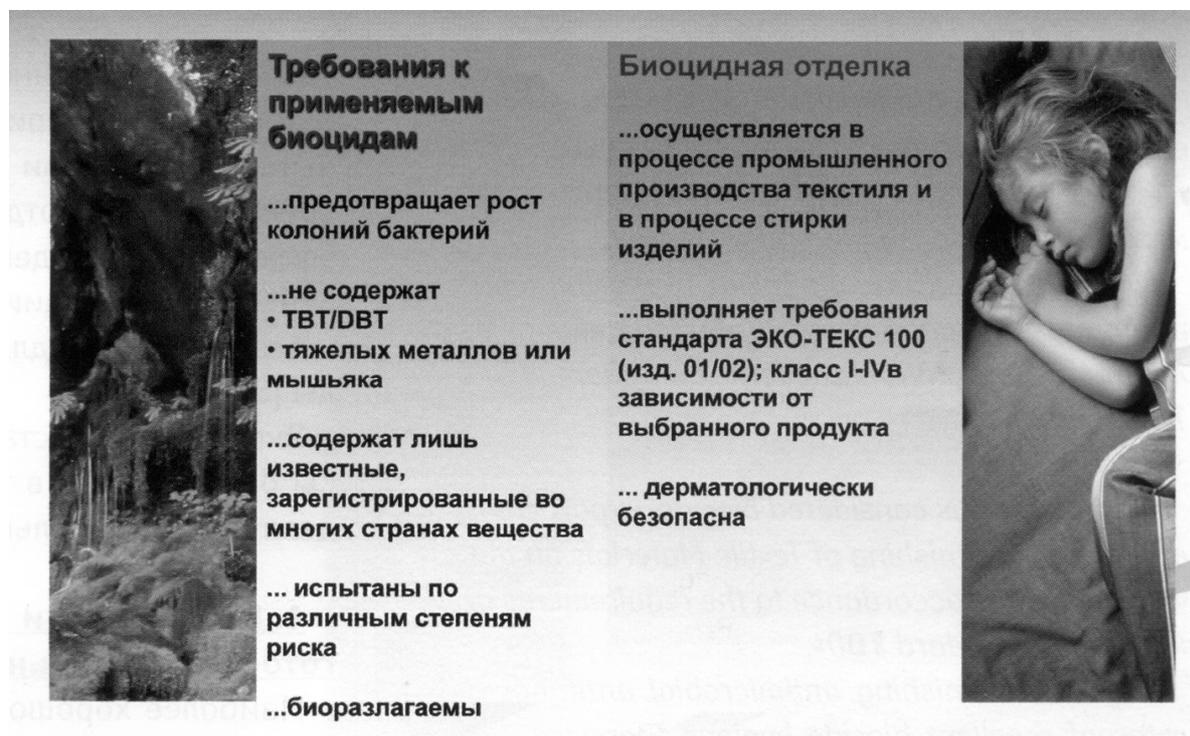


Рис. 1.19. Характеристика биоцидов безопасных для человека и окружающей среды

3. Экологические стандарты и нормы, свидетельствующие о безопасности для окружающей среды производства и применяемых технологий.



Рис.1.20. Международная регистрация безопасных препаратов

В дополнение к требованиям международного стандарта для всех отраслей промышленности «ISO 9001», широко применяются отраслевые «Эко-Текс Стандарт 1000» и «Эко-Текс Стандарт 100 плюс» [56-58].

Со времени введения Сертификатов «Эко-Текс» 18 лет назад по сегодняшний день их выдано уже более 60 тысяч, 7,5 тысячам текстильных фирм [56]. Организация «Эко-Текс» представлена в мире 39 сертифицированными институтами и представительствами. В настоящее время существуют три вида выдаваемых лицензий на соответствие Стандартам:

«Эко-Текс Стандарт 100» - для текстиля, проверенного на содержание вредных веществ;

«Эко-Текс Стандарт 1000» - для текстильных предприятий, не загрязняющих окружающую среду;

«Эко-Текс Стандарт 100 плюс» - для продуктов и процессов, оптимизированных с точки зрения экологии человека и окружающей среды.

Стандарт «Эко-Текс 100» устанавливает предельные допустимые концентрации и методы определения вредных веществ в текстильной продукции (табл. 1.9). Важно отметить, что «Эко-Текс 100» - это не закон, а грамотный, профессиональный перечень требований, из которых заказчик отбирает значимые для себя нормы и оговаривает их в договоре с производителем (текстильным предприятием) в одном пакете с договоренностью о цене.

Таблица 1.9

## Требования стандарта «Экотекс-100» по содержанию вредных веществ

Вещества	I.Детский ассорти- мент	II.Прямой контакт с кожей	III.Без прямо- го контакта с кожей	IV.Отделочн ые материа- лы
1	2	3	4	5
Величина pH <sup>1</sup>	4,0-7,5	4,0-7,5	4,0-9,0	4,0-9,0
Формальдегид, ппм				
Закон 112	n.d. <sup>2</sup>	75	300	300
Экстрагируемые тяжелые металлы, ppm				
Sb (Сурьма)	30,0	30,0	30,0	
As (Мышьяк) <sup>3</sup>	0,2	1,0	1,0	1,0
Pb (Свинец)	0,2	1,0	1,0 <sup>4</sup>	1,0 <sup>4</sup>
Cd (Кадмий)	0,1	0,1	0,1 <sup>4</sup>	0,1 <sup>4</sup>
Cr (Хром)	1,0	2,0	2,0	2,0
Cr(VI)	Ниже предела обнаружения <sup>5</sup>			
Co (Кобальт)	1,0	4,0	4,0	4,0
Cu (Медь)	25,0 <sup>4</sup>	50,0 <sup>4</sup>	50,0 <sup>4</sup>	50,0 <sup>4</sup>
Ni (Никель) <sup>6</sup>	1,0	4,0	4,0	4,0
Hg (Ртуть) <sup>7</sup>	0,02	0,02	0,02	0,02
Пестициды, ppm <sup>7</sup>				
В сумме (включая РСР/ТеСР) <sup>8</sup>	0,5	1,0	1,0	1,0
Хлорированные фенолы, ppm				
Пентахлорфенол (РСР)	0,05	0,5	0,5	0,5
2,3,5,6-Тетрахлорфенол (ТеСР)	0,05	0,5	0,5	0,5
Пластификаторы ПВХ (фталаты),%				
DINP, DNOP, DEHP, DIDP, BBP, DBP	0,1			
Органические соединения олова (ppm)				
TBT	0,5	1,0	1,0	1,0
DBT	1,0			
Другие химические остатки (ppm)				
Ортофенилфенол (ООР)	50,0	100,0	100,0	100,0
Красители				
Расщепляющиеся ариламины <sup>8</sup>	Не используются <sup>5</sup>			
Канцерогены <sup>8</sup>				
Аллергены <sup>8</sup>				
Хлорированные бензолы и толуолы (ppm) <sup>8</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0
Биологически активные продукты				
	Нет <sup>9</sup>			
Антипирены <sup>8</sup>				
Общего применения	Нет <sup>9</sup>			
PBB, TRIS, TEPA	Не используются			

1	2	3	4	5
Показатели	I	II	III	IV
Устойчивость окраски				
К воде	3	3	3	3
К кислому поту	3-4	3-4	3-4	3-4
К щелочному поту	3-4	3-4	3-4	3-4
К сухому трению <sup>10,11</sup>	4	4	4	4
К слюне и поту	Устойчива			
Выделение летучих веществ, (мг/м <sup>3</sup> ) <sup>12</sup>				
Формальдегид	0,1	0,1	0,1	0,1
Толуол	0,1	0,1	0,1	0,1
Стирол	0,005	0,005	0,005	0,005
Винилциклогексан	0,002	0,002	0,002	0,002
4-Фенилциклогексан	0,03	0,03	0,03	0,03
Бутадиен	0,002	0,002	0,002	0,002
Винилхлорид	0,002	0,002	0,002	0,002
Ароматические углеводороды	0,3	0,3	0,3	0,3
Летучие органические вещества	0,5	0,5	0,5	0,5
Определение запахов				
Общее	Отсутствие ненормального запаха <sup>13</sup>			
SNV 195651 <sup>12</sup>	4	-	-	4

Примечания:

1. Материалы, подлежащие мокрой обработке, могут иметь рН 4,0-10,5; кожаные материалы с нанесенным покрытием или ламинированные могут иметь рН 3,5-9,0.
2. n.d. соответствует методу тестирования, описанному в «Японском Законе 112», с ячейкой менее чем 0,05 соотв. <20 ppm.
3. Только для природных материалов (вкл. дерево) и металлических аксессуаров.
4. Нет требований к аксессуарам из неорганических материалов.
5. Пределы: для Cr(VI) 0,5 ppm, для ариламинов 20 ppm, для аллергенных красителей 0,006%.
6. Включая требования Директивы ЕС 94/27/ЕС.
7. Только для природных волокон.
8. Индивидуальные вещества приводятся в отдельном списке.
9. За исключением обработок, допускаемых «ЭкоТекс».
10. Не ограничено для товаров с эффектом «заношенности».
11. Для пигментов, кубовых и сернистых красителей допускается устойчивость к трению, равная 3 баллам.
12. Для ковров, матрасов и материалов с покрытием, не используемых для одежды.
13. Отсутствие запаха плесени, нефтепродуктов, отдушек и парфюмерии. В настоящее время не существует метода идентификации красителей, разлагающихся с образованием 4-аминоазобензола.

Вопрос «цена+экология» так же неразрывен, как и «цена+качество». Только товары, для которых доказано соответствие требованиям данного стандарта, имеют право на официальную этикетку: «Текстиль, которому можно доверять: проверено на содержание вредных веществ в соответствии со Стандартом «Экотекс-100» [62].

Стандартом «Экотекс-100» установлены следующие классы тек-

стильной продукции в соответствии с их предназначением:

класс I. *Изделия для детей*. Включают текстиль, основные продукты и аксессуары, которые используются в производстве изделий для младенцев и маленьких детей до 2 лет, за исключением кожаной одежды.

класс II. *Материалы в прямом контакте с кожей*. Это те материалы, большая часть поверхности которых при использовании находится в непосредственном контакте с кожей человека (например, блузки, рубашки, белье).

класс III. *Материалы, не имеющие прямого контакта с кожей*. Используются таким образом, что только малая часть их поверхности контактирует с кожей людей (например, подкладка, утеплитель и т.п.);

класс IV: *Декоративные материалы*. Включают в себя основные материалы и аксессуары, используемые для декорирования: скатерти, шторы, занавеси, обивочные материалы, текстильные обои, чехлы матрасов.

К каждому из этих классов материалов предъявляются требования по допустимым значениям следующих параметров:

- pH;
- Наличие свободного формальдегида;
- тяжелых металлов;
- пестицидов;
- пентахлорфенола;
- потенциально канцерогенных азокрасителей;
- хлорорганических переносчиков;
- устойчивость окраски;
- запаха;
- наличие аллергенных красящих веществ.

Наиболее проблемным и часто проверяемым показателем является содержание формальдегида на ткани или трикотаже. Предельно допустимые нормы содержания формальдегида на текстильном материале регламентируются как национальными, так и международными стандартами, а также уже упоминавшимися выше нормами отдельных крупных фирм (Marks&Spencer, IKEA). Однако наиболее употребимым в настоящее время международным стандартом является стандарт «Эко-Текс-100».

В действовавших до 1996 г. в России старых советских ГОСТах предусматривалось нулевое содержание формальдегида на текстильных материалах (для детского ассортимента). Сейчас в России действует новый стандарт Р 50729-95 РФ «Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида, дата введения 1996-01-01». Российская методика определения количества свободного формальдегида описывается в ГОСТе 25617-83 и в точности соответствует японской норме LAW 112 (наиболее употребимой международной методике). Ни один из биоцидных препаратов, применяющийся для отделки текстильных материалов, не должен быть формальдегидсодержащим.

Следующим важным показателем является рН текстильного материала. Поскольку отделка наиболее распространенными текстильными биоцидами проходит в интервале рН от 5 до 7, то требование по этому показателю при наличии антимицробной отделки легко выполняется даже для наиболее жесткой группы I.

Соблюдение норм по содержанию пестицидов зависит только от качества применяемого природного волокнистого сырья, а не от используемых ТВВ, в том числе и биоцидов. Другие вредные вещества – тяжелые металлы, пентахлорофенол, потенциально канцерогенные азокрасители, а также хлорорганические переносчики не содержатся в биоцидах (но осторожность следует соблюдать в случае применения хлорсодержащих биоцидов).

Наиболее важные и современные марки биоцидных продуктов при правильном их применении, в соответствии с рекомендациями фирмы-производителя, в большинстве случаев отвечают всем требованиям «Эко-Текс-100». Исключение составляют препараты на основе триклозана, которые с 1 июля 2010 г. были лишены знака «Эко-Текс-100».

В соответствии с сегодняшними требованиями все биоцидные препараты, поставляемые в Россию, должны иметь не только международные Сертификаты безопасности, но и обязательные свидетельства о Государственной регистрации в РФ.

Необходимо отметить, что с 2009 г. ведется большая работа по синхронизации российских норм с существующими европейскими (а именно, The European Biocidal Products Directive 98/8/EC)» в области регулирования использования биоцидных продуктов. С этой целью был разработан рабочий проект Федерального закона РФ «Об обращении на рынке биоцидной продукции».

Медицинский текстиль, в том числе перевязочные материалы, является динамично развивающимся сектором рынка технического текстиля. Если несколько десятилетий назад на этом рынке предлагалось помимо ваты, корпии, марли всего несколько видов перевязочных аппликационных материалов, то в настоящее время с каждым годом появляется все большее количество различных медицинских материалов на текстильной основе, в том числе с лекарствами.

Текстильный материал представляет собой абсолютно идеальную границу между кожей человека и лекарственными препаратами [108]. Преимущества покрытий на текстильной основе обусловлены возможностью придания им различных свойств: как за счет введения в материал биологически активных веществ, так и за счет свойств самой текстильной матрицы и волокон, ее образующих (бактериостатических, противовирусных, гемостатических, фунгистатических, высокоабсорбционных, биосовместимости, воздухопроницаемости, неаллергенности). Материалы могут быть полифункциональными, т.е. могут сочетать в себе защитные функции, пре-

дотвращая попадание в рану различных загрязнений, быть атравматичными, включать иммобилизованные лекарственные препараты.

На развитие и расширение областей применения медицинского текстиля оказывает влияние развитие микро-, био-, нанотехнологий, открытия в междисциплинарных областях (химической, медицинской, фармацевтической, текстильной).

Одной из важнейших проблем настоящего времени является выявление возможностей улучшения качества жизни пациентов, в первую очередь это касается онкологических больных. При проведении лучевой терапии опухолей происходит воздействие на ткани ионизирующего излучения, нередко - в очень высокой дозе. Под действием радиации происходит гибель раковых клеток, но четко ограничить облучаемое пространство практически не представляется возможным. В результате, помимо злокачественного новообразования, в зону поражения попадают и испытывают лучевую нагрузку нормальные, здоровые ткани, главным образом расположенные на поверхности.

Известно, что существуют химические вещества, изменяющие чувствительность клеток к облучению – радиомодификаторы: радиосенсибилизаторы применяют для повышения восприимчивости тканей

Текстильные материалы, используемые в медицинской практике, по классификации принято относить к техническому текстилю, являющемуся наиболее динамически развивающимся сектором текстильной индустрии (410 % годовой прирост). Технический текстиль занимает около 40% мирового выпуска текстильных материалов, а 25-60% этого объема составляет медицинский текстиль (рынок медтекстиля – 3,5 млрд. долларов США в год) [109, 110].

Общими требованиями для всех изделий медицинского назначения на текстильной основе является безусловное отсутствие вредного воздействия на организм человека при эффективном проявлении своих основных свойств.

Если ранее традиционно считалось, что текстиль в медицине – это бинты, марля, вата и медицинские халаты, то этот ассортимент хотя и остается сегодня значимым, но, во-первых, уходит с первых позиций, а во-вторых, модифицируется с использованием современных химических, нано- и биотехнологий за счет придания новых свойств (лечебных, суперсорбционных и др.). Статистические данные убедительно показывают, что возможность использования для производства текстиля практически всех видов природных волокон открывает чрезвычайно широкий спектр применения в медицине. Выбор природы волокна и типа текстиля зависит, прежде всего, от тех функций, которые медтекстиль выполняет.

Если изделие из медицинского текстиля контактирует с кожей или внутренними органами человека, то чаще всего используют материал из волокон, «дружественных» по отношению к человеку, или из биосовмес-

тимых полимеров (растительные волокна, волокна из коллагена, полимолочной кислоты и др.). Особое место в ассортименте медицинского текстиля занимают материалы, используемые для подведения лекарственных препаратов к поврежденным тканям.

Можно рассмотреть два принципиально различающихся варианта подведения лекарственных препаратов с помощью полимерных (главным образом текстильных) материалов к очагу поражения. Первый – это подведение лекарства к раневой поверхности. В этом случае мы можем при определенном приближении рассматривать внешнюю среду, в которую из текстильной аппликации (например, салфетки) десорбирует лекарство, как ванну малого модуля (М-2-4), заполненную жидкостью (кровь, лимфа и т.д.). Второй случай – это доставка лекарства через неповрежденную кожу. Накожные аппликации, относящиеся к парентеральным способам введения лекарственных препаратов, могут быть использованы для местного воздействия нанесенных на них мазей, паст, линиментов и субстанций лекарств и т.д.

Эти способы введения для химиков-текстильщиков наиболее важны и интересны, так как именно применяя аппликационные системы, созданные с помощью различных, в том числе текстильных, технологий, можно направленно подводить к пораженным поверхностям различные лекарственные препараты (ЛП). В настоящее время вопросы доставки, транспорта лечебных препаратов к очагу поражения занимают в исследованиях медиков, фармацевтов, химиков не меньшее место, чем синтез новых лекарств. На сегодняшний день, несмотря на бурное развитие фармацевтической промышленности, на многочисленные исследования и разработки в области создания изделий медицинского назначения, приоритетную роль в терапии ран сохраняют медицинские повязки. Это связано с простотой и доступностью их применения в различных условиях (бытовых, боевых, лечебных и т.д.). Сегодня применение повязки во многих случаях дополняется другими эффективными методами лечения ран (ультразвуковая кавитация, лазерное излучение и т.д.), которые используются в том числе для более полного и глубокого массопереноса лечебных препаратов из повязки в рану.

В широком смысле слова термином «повязка» обозначают все то, что накладывается для лечения на раневую поверхность или вообще на пораженную часть тела [111, 112]. В более узком смысле под повязкой понимают способ прикрытия раневой поверхности или участка поражения (раневое покрытие) с конкретной целью – для лечения (лечебная повязка), защиты от внешних факторов, удержания или закрепления на поверхности тела перевязочного материала (укрепляющая повязка, повязка первой медицинской помощи), создания неподвижности в области перелома или вывиха (иммобилизующая повязка), для обеспечения давления на ту или иную часть тела (давящая повязка) и т.д. [2]. В основе описанных вариан-

тов повязок в большинстве случаев используются текстильные материалы, обладающие целым комплексом только им присущих свойств, например, драпируемостью, определяющей прилегание к сложной поверхности тела, мягкостью, разрывными характеристиками, важными при практическом использовании их пациентами и т.д. Целевая установка определяет выбор повязки, обладающей одним или несколькими свойствами, необходимыми для медицинского применения (атравматичность, эластичность, прочность, капиллярность, гигроскопичность, гидрофобность, воздухопроницаемость или, наоборот, изоляция и т.д. [111]. Влияние свойств текстильного материала на эффективность действия лечебной повязки мы рассмотрим на примере салфетки «Колетекс»® (композиционный лечебный текстиль).

В повязках «Колетекс» в качестве основы используется текстильный материал: он является «депо» для лечебных препаратов, он же закрывает поврежденную поверхность от инфекции. Поэтому, выбор текстильного материала – одна из первых и сложнейших задач при разработке новых лечебных изделий. Учитывая, что салфетка накладывается на рану и массоперенос лекарства из салфетки в рану может происходить только при наличии среды для диффузии (раневого отделяемого, крови) или при принудительном смачивании салфетки, очевидно, что особое значение приобретают гигроскопичность, влагоемкость текстильной основы. Это не снижает требований к мягкости, легкости, драпируемости, устойчивости при стерилизации. Поэтому поиск текстильной основы лечебной салфетки – сложная научная задача.

В настоящее время производство перевязочных средств нового поколения превратилось в интенсивно развивающиеся отрасли как химии полимеров медицинского назначения, так и «умного» текстиля медицинского назначения [113]. Раневые повязки должны: эффективно удалять избыток раневого экссудата и его токсических компонентов; способствовать созданию оптимальной влажности раневой поверхности; обеспечивать адекватный газообмен между раной и атмосферой; препятствовать теплопотере; предотвращать вторичное инфицирование раны и контаминацию объектов окружающей среды; не содержать токсических соединений; обладать антиадгезивными свойствами по отношению к раневой поверхности; хорошо драпироваться; быть достаточно механически прочными; не быть легко воспламеняемыми; обладать способностью длительно храниться [111, 114, 115].

В связи с отсутствием в настоящее время материала, который бы обладал одновременно всеми перечисленными свойствами, многие перевязочные средства создаются на композиционной основе и состоят из нескольких материалов, выполняющих разные функции. При создании материалов «Колетекс» также используется этот принцип, но композиционные слои формируются одномоментно во время технологического процесса текстильной печати (в процессе производства). Отдельные слои, выпол-

ненные из различных материалов, скрепляют между собой как механическим, так и термопластичным способом. Для уменьшения степени адгезии таких повязок к раневой поверхности (что особо важно для ожоговых больных, в том числе после лучевых ожогов, пациентов с длительно незаживающими трофическими язвами) их нижний слой изготавливается из различных тканых и нетканых материалов (перфорированная ткань из лавсановых нитей или углеродных волокон, материал на основе полипропилена, прессованная бумага, металлизированный тканый материал и т.д.).

По выполняющим функциям повязки подразделяют на [111]: сорбционные, защитные, активированные лекарственными препаратами, атравматичные.

При создании перевязочных материалов для повышения лечебного эффекта повязок сегодня ставится дополнительная задача включения в них лекарственных препаратов различного действия. Медикаменты можно вводить в повязку (например, пропиткой) непосредственно перед использованием, что ранее находило широкое применение в медицинской практике, однако в этом случае требуется большое внимание к стерильности процесса. В последние годы разработаны технологии физической и химической модификации перевязочных материалов с иммобилизацией на них лекарственных препаратов. Это обеспечивает их медленное высвобождение из внешней среды (повязки) и пролонгированное лечебное действие. В этом случае могут использоваться текстильные технологии: нанесение лекарства плюсованием (к сожалению, большая часть лекарств малорастворима и их концентрация на текстиле при плюсовании может быть недостаточна), методом печати, когда лечебные препараты вводятся в биополимер – загуститель, «дружественный» человеку [116-118], на стадии заключительной отделки.

Лечебные покрытия, созданные для лечения ран, требующих хирургического вмешательства, или для лечения ран после такого вмешательства, сочетают необходимость закрытия раны и помощь в ее рубцевании, и препараты, вводимые в эти покрытия, в основном должны работать как антисептики, предотвращающие или купирующие возникшие в поврежденном месте воспалительные процессы, обезболивающие вещества и т.д. Для каждого вида повреждений, в зависимости от этиологии и от требуемого по медицинским показаниям препарата, создается повязка. Практически нет (или очень мало) работ, в которых указано на использование лечебного аппликационного материала как средства направленной доставки лекарств для специфического лечения, например, онкологических или ревматологических больных. В этом случае используются принципиально другие препараты и в больших концентрациях, что требует чаще всего другой конструкции изделия, обеспечивающей высокий градиент концентрации лечебных препаратов, высокую дозу лекарства в очаге поражения. Такие аппликации должны являться «депо», «матрицей», «капельницей» для направ-

ленного длительного строго дозированного введения лекарств. С этой целью разработаны и промышленно выпускаются лечебные аппликации с лечебным препаратом цитостатиком и радиомодификатором 5-фторурацилом, радиосенсибилизатором метронидазолом, радиопротекторами диметилсульфоксидом и мочевиной для использования при лучевой терапии онкологических больных. В этом случае токсичные не только для опухолевых, но и для здоровых клеток лекарственные препараты подвоятся направленно к очагу поражения, минуя желудочно-кишечный тракт, тем самым значительно снижая токсическую нагрузку на организм в целом.

Вторая большая группа изделий предполагает доставку лекарств к очагу поражения через неповрежденную кожу, т.е. «трансдермальные терапевтические системы (ТТС). В настоящее время уже нет сомнений, что кожа весьма доступна для проникновения лекарственных средств [119-121].

В последние годы в мире начали активно развиваться новые подходы к оптимизации доставки различных лекарственных и биологически активных веществ – так называемые пассивный и активный подходы [122-123]. Пассивный подход означает повышение проницаемости кожи, ее биодоступности с помощью дополнительных манипуляций [120-121]. Так, при создании салфеток «Колетекс» для улучшения проницаемости кожи в некоторых случаях вводится в композицию, наносимую по технологии печати на текстильный материал, препарат димексид (диметилсульфоксид), обладающий противовоспалительными и радиопротекторными свойствами, а также увеличивающий проницаемость рогового слоя кожи и тем самым способствующий проникновению лечебных препаратов через кожный барьер. По этому принципу созданы противовоспалительные салфетки «Колетекс» с гидрокортизоном и димексидом, накладываемые на область больных суставов при лечении подагры, артроза (плечи, колени и т.д.), с мочевиной и димексидом для снятия отеков и т.д.

Для салфеток трансдермального действия для осуществления массопереноса очень важно максимально плотное прилегание к поверхности тела, что в салфетках «Колетекс» решается за счет использования липкого слоя из акриловой композиции по периметру салфетки.

Активные способы доставки лечебных препаратов, как правило, включают в себя физические или механические методы, способствующие повышению проходимости кожного барьера лекарственными препаратами (ультразвук, электрофорез, микроиглы, лазер и т.д.) [123-125].

«Трансдермальные терапевтические системы», несмотря на то, что все они оказывают практически местный эффект и не отвечают в полной мере современным требованиям к аппликационным лекарственным формам, а именно, пролонгированию действия, регулированию скорости поступления и концентрации лекарственного вещества в кровотоке, получа-

ют все большее распространение благодаря экономичности, так как целенаправленное использование лекарственных субстанций позволяет снизить необходимое их количество в 100 (иногда в 1000 раз) при сохранении эффекта, что делает лечение дешевле, а уникальные препараты – доступнее. Количество поступившего через кожу в организм лекарственного вещества легко регулируется площадью накладываемой аппликации. В настоящее время ни один другой тип существующих систем не обеспечивает такого простого регулирования дозы лекарственных веществ, как «трансдермальные терапевтические системы» [113, 119].

Для решения проблемы пролонгации действия лечебных препаратов используются разные подходы. Один из них заключается в уменьшении скорости диффузии низкомолекулярного лечебного препарата путем химического связывания его с макромолекулой носителя. По этому принципу созданы текстильные салфетки с ферментом трипсином «Дальтекс-Трипсин», в которых фермент, имеющий активные группы, химически связывается со специально активированным текстильным материалом, также имеющим гидроксильные (целлюлозные волокна) или аминок-(полиамидные волокна) группами. В этом случае время пролонгации действия текстильной лечебной салфетки зависит от времени гидролиза связи фермент – текстильный материал.

Все «трансдермальные терапевтические системы» работают по принципу пассивной диффузии. Биологически-активное вещество (БАВ) и лечебные препараты проникают через кожу или слизистую оболочку благодаря градиенту концентрации по обе стороны полупроницаемой мембраны, в качестве которой выступает кожа (или слизистая).

«Трансдермальные терапевтические системы» делят на две группы: мембранные и матричные.

Мембранные «трансдермальные терапевтические системы» состоят из непроницаемой подложки, резервуара с лечебными препаратами, мембраны, регулирующей высвобождение лекарственного средства и адгезивного (клейкого) слоя. Во втором случае лечебный препарат помещается в матрицу, состоящую из геля или полимерной пленки. Скорость лекарства из такой системы определяется скоростью его диффузии из материала матрицы – способ, используемый при создании полимерных лечебных материалов «Колетекс». Многослойность и пролонгированность действия материала достигаются за счет осуществления специальной технологии его получения. Салфетки представляют собой текстильную трикотажную или нетканую основу, содержащую лекарственные средства антисептического, антимикробного и другого действия. Лекарственный препарат иммобилизован в геле биосовместимого природного полимера-полисахарида и в таком виде по технологии нанесен на текстильную основу. Скорость массопереноса лекарства зависит от скорости набухания биodeградируемого биополимера, в котором он распределен (по аналогии с красителем, вве-

денным в полимер-загуститель для печати текстильного материала.) Созданные по данной технологии салфетки имеют несомненные преимущества перед существующими способами подведения лекарственных препаратов. Возникает эффект пролонгации, можно точно рассчитать концентрацию подводимого лекарства.

Таким образом, текстильные материалы продолжают играть важную роль как в создании медицинских изделий для лечения ран, ожогов, язв, так и в создании новых, современных высокотехнологичных «депо»-систем, позволяющих подводить требуемые лекарства непосредственно к очагу поражения.

### 1.6. Биоповреждения текстильных материалов

Целлюлозные материалы характеризуются наличием специфической фибриллярной структуры с ориентацией фибрилл вдоль оси волокна. Приводятся данные о том, что, чем в большей степени ориентировано волокно, тем медленнее оно разрушается микроорганизмами [8]. Так, высокоориентированное целлюлозное волокно *рами* менее восприимчиво к микрофлоре, чем *хлопок*, имеющий более низкую степень ориентации. Таким образом, ткань из волокна *рами* разрушается микроорганизмами медленнее, чем хлопчатобумажная ткань такой же массы.

Наличие в макромолекуле целлюлозы одного или более заместителей придает волокну "иммунитет" к атакам микробов. Известно, что ацетатные нити менее подвержены воздействию микроорганизмов, чем природная и регенерированная целлюлоза, а также вискозная или медноаммиачная нить. Биоустойчивость ацетатного волокна объясняется тем, что в нем подавляющее число гидроксильных групп целлюлозы замещено ацетильными остатками. Чем больше размер молекул заместителей, тем они эффективнее в придании целлюлозе устойчивости к действию микроорганизмов.

Если в целлюлозном волокне имеются сопутствующие вещества, такие как пектины, сахара, а также водорастворимые компоненты, то восприимчивость его к микроорганизмам возрастает с увеличением содержания этих веществ. Расщепление волокна начинается с разрушения пектиновой прослойки.

Лен содержит бóльшее, чем хлопок, количество нецеллюлозных веществ. Эти вещества представляют собой, например, лигнин, воска. Поэтому микробиологическая устойчивость льна выше, чем хлопка. С увеличением содержания лигнина в джуте разрушение уменьшается. Джут, кроме лигнина, содержит определенное количество вещества, обладающего действием антибиотика и придающего волокну повышенную устойчивость к микробам.

До настоящего времени проведено небольшое количество исследо-

ваний, посвященных изучению действия микроорганизмов на синтетические волокна и на их смеси с натуральными волокнами.

Утверждения об устойчивости синтетических волокон к действию бактерий и грибов чаще всего основаны лишь на том, что указанные волокна обладают низкой гидрофильностью. Однако известно, что микроорганизмы могут развиваться и на более гидрофобных поверхностях, менее пригодных для их жизни, чем синтетические волокна (металлы, бетон, пластмассы и пр.).

Искусственному заражению бактериями и грибами подвергались следующие волокна: вискозное, медноаммиачное, ацетатное, капрон, нейлон, лавсан, нитрон, хлорин и энант. Предварительные исследования под микроскопом позволили установить, что все волокна однородны, без внешних пороков. Лишь исходное вискозное волокно имело повреждения, схожие с бактериальными повреждениями растительных волокон.

В ходе опыта все волокна подвергали действию чистых культур бактерий и плесневых грибов. По мере увеличения срока воздействия микроорганизмов обозначилась разница в динамике их развития на различных волокнах. Наименее биостойкой, как и следовало ожидать, оказалась вискозная нить. Через 10 суток поверхность этого волокна покрылась слизистым блеском, на 18-е сутки – густой слизью. Раньше других волокон вискозная нить покрылась также мицелием плесневых грибов. На 17-е сутки после того, как полностью разрушилась вискозная нить, следы развития бактерий появились на нитроне, а на 20-е сутки – налет плесени и скопления бактерий на лавсане. В течение месяца признаки изменения внешней структуры появились на всех волокнах, кроме хлорина и энанта. Последние начали разрушаться через 3 месяца.

Изучалось действие плесневых грибов *Trichoderma lignorum* и *Verticillium* на текстильные материалы. Установлено, что на 15-й день испытания поверхность тканей как из натуральных, так и синтетических волокон, была покрыта плесенью. При этом, как было отмечено, грибы на синтетических тканях питаются лишь за счет замасливателей и аппретов, поэтому волокна не разрушаются. Грибы лишь опутывают и разрыхляют их, что приводит к уменьшению прочности волокна. Из волокон, наименее стойким к действию плесневых грибов, оказалось волокно капрон. Слабый рост грибов наблюдался на волокнах энант, нитрон, хлорин. Наиболее стойкими к действию плесени были ткани из фторлона и лавсана.

Интересно отметить тот факт, что синтетические волокна, окрашенные дисперсными красителями, разрушаются микроорганизмами более интенсивно. Объясняется это явление вероятно тем, что красители делают волокно более доступным для бактерий и грибов.

Более быстрые темпы разрушения натуральных волокон по сравнению с темпами разрушения синтетических объясняются тем, что природные волокна подвергаются воздействию микрофлоры, которая специфична для них и постоянно сопутствует им. Синтетические же волокна осваивают случайные микроорганизмы, которые впервые получают такую питательную своеобразную среду, и для приспособления к ней требуется некоторое время.

Причина разрушения синтетических волокон микроорганизмами заключается в нарушении межмолекулярных связей за счет поглощения микробами отдельных элементов полимера. Полученные результаты спектрального анализа дают основания полагать на примере волокна нитрон, что микроорганизмы «питаются» отдельными группировками атомов. При этом разрушаются основные цепи макромолекул полимера, что приводит к деструкции волокна. Последнее подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями и данными анализа вязкости растворов поврежденных волокон (вязкость растворов опытных волокон на 7–12% ниже, чем контрольных). Однако общий химический состав полимера у поврежденных волокон остается без изменений.

Установлено, что результаты жизнедеятельности микроорганизмов, свойственных натуральным волокнам, проявились на синтетических волокнах раньше, чем при действии чистых культур. Вначале признаки повреждения появились у лавсана и нитрона, смешанных с хлопком и шерстью. Постепенно начали разрушаться и остальные волокна.

Таким образом, волокна в смеси с натуральными волокнами увеличивают биостойкость последних. Однако синтетические волокна не предохраняют полностью натуральные волокна от разрушения микроорганизмами и, кроме того, повреждаются сами. Поэтому микробиологическую устойчивость волокон необходимо предусматривать в процессе их получения или последующей модификации. Полученные антимикробные волокна могут применяться самостоятельно или в смеси с натуральными для изготовления материалов, устойчивых к действию микроорганизмов.

Несмотря на широкое использование синтетических волокон и их применение для изготовления изделий технического назначения, проблема биоразрушения текстильных материалов остается актуальной. Это связано с тем, что устойчивость синтетических волокон к действию микроорганизмов не абсолютна.

Бактерии, плесневые грибки и дрожжи живут и развиваются всюду, где есть для них соответствующие условия – влага, питательная среда (углеводы), подходящая температура. Такие материалы, как текстиль (само волокно либо текстильно-вспомогательные вещества на обработанной ткани) являются благодатной питательной почвой для множества микроорганизмов.

Проявления их чрезмерного роста на текстильных изделиях разнообразны и крайне нежелательны: наряду с образованием запаха, с появлением плесневых пятен и изменением окраски они могут привести к потере функциональных свойств материала, например, его эластичности или разрывной прочности.

Поэтому, чтобы предотвратить воздействие микроорганизмов, текстильные материалы в процессе их производства подвергают антимикробной обработке, в результате чего рост микроорганизмов надежно и на длительное время предотвращается, текстильные изделия сохраняют свой характерный вид и функциональные свойства [31].

*Микроорганизмы, разрушающие текстильные материалы.* Разрушение текстильных материалов микроорганизмами зависит от степени износа, вида, происхождения, органического состава текстильных материалов, температуры, влажности, аэрации и т.д. Установлено, что в разрушении текстильных материалов принимают участие целлюлозоразлагающие микроорганизмы трех групп - грибы, бактерии и актиномицеты. Идентифицировано более 150 видов микроорганизмов, поражающих текстильные материалы. Выделены следующие роды грибной флоры, воздействующей на текстильные материалы: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Trichoderma*, *Pusarium*, *Mucor*. *Hiopus*, *Puccinia*, *Monilia*.

Отмечено, что грибы, подвергая углеводный комплекс окислительному распаду, создают предпосылки для бактериального разрушения текстильных материалов, которое происходит более активно, чем грибное. Повреждающими родами бактерий являются: *Cytophaga*, *Micrococcus*, *Sporocytophaga*, *Bacterium*, *Cellvibrio*, *Bacillus*, *Vibrio*, *Corinebacterium*, *Cellulomonas*, *Cellulobacillue*, *Pseudomonas*, *Sarcina*.

Установлено, что многие актиномицеты способны разлагать соединения, недоступные для освоения грибами и бактериями. Однако интенсивность разрушения текстильных материалов актиномицетами ниже, чем у грибов и бактерий. Из актиномицетов выделены *Actinomyces cellulosaе*, *Actinomyces roseus*, *Proactinomyces cytophagus*.

Воздействие микроорганизмов на текстильные материалы бывает прямое и косвенное. При прямом воздействии текстильные материалы служат источником питания и дыхания микроорганизмов, при косвенном - воздействием осуществляется продуктами жизнедеятельности микроорганизмов - ферментами, органическими кислотами, витаминами, пигментами.

Биоповреждения текстильных материалов, вызванные микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности, выражаются появлением пятен на текстильных материалах или их покрытиях; изъятиями (образованием вздутий на окрашенной поверхности текстильных материалов), фибриллизацией (нарушением связей в волокнистых материалах), проникновением вглубь (проникновение микроорганизмов в полость природного

волокна), изменением механических свойств (потерей прочности на разрыв текстильных материалов), потерей в массе, изменением химических свойств (разложением целлюлозы микроорганизмами), изменением других свойств с выделением запаха и т.п.

Известно, что после использования микроорганизмами одной части субстрата они способны наделять ферменты, разлагающие другие составные части питательной среды. Установлено, что каждая группа микроорганизмов разрушающая элементы волокна (в силу своих физиологических особенностей), разлагает определенную составную часть волокна, наносит ему повреждения различного характера и в разной степени. Выявлено, что помимо ферментов, в разрушении текстильных материалов участвуют и выделяемые микроорганизмами органические кислоты – молочная, глюконовая, уксусная, янтарная, фумаровая, яблочная, лимонная, щавелевая и др. Обнаружено, что выделяемые микроорганизмами ферменты и органические кислоты продолжают свое «растворяющее» действие на текстильные материалы и после отмирания микроорганизмов. С повышением степени повреждения волокна изменяется содержание целлюлозы, белков, пектинов, декстринов, растворимых в спирте восков; увеличивается рН и уменьшается содержание растворимых в воде веществ, что, видимо, объясняется повышением накопления продуктов метаболизма и потреблением микроорганизмами питательных веществ для своей жизнедеятельности.

*Биозащитная отделка текстильных материалов.* Биозащитная отделка необходима для материалов, используемых в качестве покровных, спецодежды и других, имеющих непосредственный контакт с почвой. Для таких материалов применяют противогнилостную отделку. Кроме того, в настоящее время выпускается большой ассортимент текстиля медицинского назначения, в этом случае материалы подвергают антимицробной отделке. [31]

Предметы одежды, имеющие контакт с кожей, и спортивные текстильные изделия, как правило, часто стираются, и в результате они имеют довольно короткий срок службы. В этом случае еще острее стоит проблема гигиеничности изделия – качества, которое для покупателя, как правило, имеет решающее значение для приобретения товара.

Как было указано выше, микроорганизмы, особенно бактерии, в идеальных условиях могут стремительно размножаться. Влажность, питательная среда и тепло – три фактора, возникающие при контакте одежды с телом человека. Бактерия *Pseudomonas aeruginosa*, вызывающая образование запаха, может, например, в течение 4 ч размножиться от 1000 шт. в 1 мл жидкости до 10 миллионов. Вещества пота под действием бактерий превращаются в различные, часто плохо пахнущие вещества (карбоновые кислоты, альдегиды и амины), так что носки, дамские чулки и другие предметы одежды, одеваемые непосредственно на тело, очень быстро приобретают запах.

Дезодорант для тела считается в настоящее время обычным и даже незаменимым средством личной гигиены. Антимикробная отделка текстильного изделия действует подобно дезодоранту: она предотвращает или уменьшает рост бактерий и обеспечивает тем самым гигиеническую свежесть. Можно сказать, что антимикробная отделка текстильного материала – это «встроенный дезодорант».

Различают два принципиально различных метода защиты материалов от гниения:

- «пассивная» защита» – состоит в изменении химической природы волокнистого материала или его поверхности таким образом, чтобы он перестал быть питательной средой для микробов;
- «активная» защита» – заключается в обработке материала веществами, которые угнетают или прекращают жизнедеятельность микроорганизмов, повреждающих волокно.

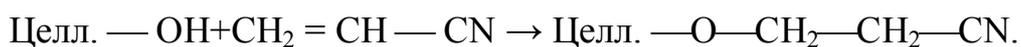
Таким образом, «пассивная» защита заключается лишь в предотвращении микробного поражения текстильного материала, тогда как «активная» защита предполагает придание текстильному материалу способности вызывать гибель микроорганизмов, т.е. биоцидных свойств.

Принцип «пассивной» защиты текстильных материалов от гниения состоит в создании на их поверхности барьера, затрудняющего доступ к тем участкам волокна, которые являются объектом биологической атаки. Достигается это двумя путями: первый – собственно химическая модификация волокна; второй – нанесение на волокно и закрепление на его поверхности или внутри синтетических смол.

*Химическая модификация волокнистых материалов.* Способы придания гнилостойкости текстильным материалам путем их химической модификации разработаны в основном для целлюлозных волокон. В основе этих способов лежат реакции этерификации (ацетилирование, цианэтилирование, аминоэтилирование, бензилирование и др.), ацеталирование, а также синтез привитых сополимеров целлюлозы, содержащих небольшое количество другого полимера.

Ацетилирование целлюлозных волокон производится в ванне содержащей смесь уксусного ангидрида, уксусной кислоты и хлорной кислоты. Последняя применяется в качестве катализатора. Хлопок предварительно обрабатывается кипящей 2%-ной щелочью. Оптимальной степенью этерификации, при которой волокну сообщается высокая устойчивость к гниению, является  $K=60-100$ . При этом практический интерес представляют поверхностно ацетилированные волокна, так как в этом случае не происходит нарушения их морфологической структуры и существенного ухудшения присущих им свойств.

Цианэтилирование целлюлозных материалов основано на взаимодействии целлюлозы с акрилонитрилом в присутствии щелочей:



Для получения гнилостойких текстильных материалов вводят обычно 0,40 цианэтильных групп на 1 глюкозидный остаток. Цианэтилирование хлопка можно проводить в волокне, пряже и ткани.

Испытание устойчивости цианэтилированного хлопка к гниению проводилось путем закапывания образцов в компост при температуре 32°C и pH = 6,5. В этих условиях необработанный хлопок полностью разрушался, а прочность цианэтилированного хлопка с содержанием азота 4,5-5,5% после пребывания в почве в течение 22 недель даже несколько увеличилась.

Следует отметить, что цианэтилирование целлюлозных материалов не нашло практического применения вследствие токсичности и большого расхода реагентов.

Аминоэтилирование хлопка. Проводится путем обработки хлопка 30%-ным раствором NaOH и 20%-ным раствором 2-аминоэтилсульфокислоты с последующей термообработкой при 140°C. В результате получают аминоэтилированный хлопок с содержанием азота около 1%, соответственно с одной аминоэтилгруппой на 14 глюкозидных остатков. Вследствие склонности этиленimina к полимеризации имеют место и побочные реакции. Аминоэтилированный хлопок не обладает высокой гнилостойкостью. Однако если его дополнительно обработать производными фенола или солями ртути, то стойкость волокна к гниению резко возрастает.

Для защиты целлюлозных материалов от повреждения микроорганизмами предложена обработка их формальдегидом в присутствии катализаторов. При этом в смежных макромолекулах целлюлозы образуются поперечные связи типа метиленовых мостиков.

Установлено, что фиксация на целлюлозе от 1% до 3% формальдегида достаточна для защиты целлюлозы от действия микроорганизмов. Однако, при ацетелировании формальдегидом происходит сильное повреждение целлюлозы, вследствие чего этот метод противогнилостной обработки не нашел применения.

Предлагается модификация целлюлозных материалов производными бензтиазола-N-хлоргидридбензтиазолтионом-2. Механическая прочность обработанного материала после пребывания в течение 30 дней во влажной почве снижается лишь на 50%.

Получил распространение метод модификации целлюлозных материалов путем прививки к ним небольшого количества другого полимера. Привитые сополимеры целлюлозы, содержащие небольшое количество полимеров с различными функциональными группами (нитрильной, пиридиновой, карбоксильной), приобретают повышенную устойчивость к действию термофильных бактерий. Однако все указанные препараты оказались неус-

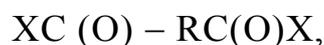
тойчивы к действию плесени.

Последующие обработки привитого сополимера целлюлозы с полиакрилонитрилом способствуют улучшению противогнилостных свойств модифицированных изделий.

*Нанесение аппретирующих составов.* Механизм защитного действия в случае обработки текстильных материалов предконденсатами водорастворимых смол заключается в создании на поверхности волокна барьера в виде пленочного покрытия, делающего невозможным доступ к нему микроорганизмов.

Известно, что нанесение на волокно предконденсатов терморезактивных смол, главным образом мочевино- и меламинаформальдегидных, предполагает придание тканям свойства несминаемости. При этом хлопок и волокна из регенерированной целлюлозы приобретают удовлетворительную стойкость к гниению.

Разработаны многочисленные способы придания волокнистым материалам гнилостойкости с помощью предконденсатов терморезактивных смол. Ряд из них мало отличается от «классического» метода несминаемой отделки. Так, для придания тканям несминаемости и гнилостойкости предлагается их обрабатывать водным раствором меламинаформальдегидной смолы в присутствии катализатора с последующей конденсацией при температуре 140°C. Затем следует обработка раствором бифункционального соединения общей формулы:



где X – H или галоген, R – (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0 - 12.

Обработанный материал высушивается при температуре 93-104°C.

После указанной обработки текстильный материал, выдержанный в течение двух недель в почве, не изменяет свою прочность.

Хорошую гнилостойкость приобретает целлюлоза после пропитки ее растворами эпоксипроизводных тиомочевины различной концентрации в присутствии щелочных катализаторов при pH = 9,0. Сушка материала производится при температуре 90 °C в течение 10 мин, а термообработка - при температуре 130°C в течение 15 мин.

Разработан способ противогнилостной отделки хлопчатобумажных тканей с помощью предконденсатов смол, переведенных в коллоидное состояние с помощью муравьиной кислоты. Для отделки используют производные триметилломеламина, диметилломочевины, метилированного триметилломеламина и ди-метиллоэтиленмочевины. Продукты растворяют в воде, затем добавляют муравьиную кислоту и катализаторы (соли металлов или этаноламингидрохлорид). Полученный коллоид устойчив на протяжении 2 ч. Обработка текстильного материала производится по следующей схеме: пропитка, сушка при 80°C в течение 4 мин, термообработка при 140°C в течение 4 мин. Оптимальные результаты по-

лучены при нанесении на материал 12% триметилломеламина.

Способы придания текстильным материалам противогнилостных свойств, основанные на «классическом» методе несминаемой отделки или незначительно отличающиеся от него, не нашли практического применения. Объясняется это тем, что для получения устойчивого эффекта на ткань необходимо нанести не менее 15–25% смолы, что приводит к значительной потере прочности ткани. Кроме того, на тканях, обработанных мочевино- и меламиноформальдегидными смолами, могут беспрепятственно развиваться некоторые виды микроорганизмов.

В связи с этим проводились интенсивные исследования по разработке эффективных методов противогнилостной отделки текстильных материалов путем нанесения сравнительно небольшого количества смолы, что не приводило бы к ухудшению механических свойств волокна. Среди предложенных способов наибольшую известность подучил метод, разработанный фирмой «Циба» (Швейцария) и получивший название «Аригаль». Принципиальным отличием данного метода от рассмотренных выше является то, что обработанная предконденсатом смолы ткань подвергается термообработке без предварительной сушки. В результате этого конденсация смолы происходит в тот момент, когда волокно находится в набухшем состоянии.

Обработка тканей Аригальем С производится двумя способами – полунепрерывным и непрерывным. При практическом осуществлении этих способов можно столкнуться с трудностями, связанными с возможностью миграции смолы с ткани. С целью преодоления этих трудностей либо увеличивают концентрацию пропиточного раствора, либо частично подсушивают импрегнированную ткань. Возможен и иной путь – сокращение времени перехода смолы в нерастворимое состояние. Для этого в качестве катализаторов применяют некоторые кислоты, предпочтительно муравьиную. Однако, как уже отмечалось, при введении таких активных катализаторов в пропиточную ванну снижается ее стабильность. Поэтому кислоты желательно вводить в раствор непосредственно перед его употреблением или получать кислоту на волокне в процессе фиксации смолы. С учетом этих замечаний разработаны различные варианты технологического осуществления метода Аригаль для обработки тканей.

Установлено, что с помощью препаратов Аригаль на целлюлозных материалах достигается исключительно высокая устойчивость к микробиологическим воздействиям, сравнимая с устойчивостью химически модифицированного хлопка.

Прочность образцов ткани, отделанных по методу Аригаль, после пребывания в почве в течение 28-56 дней даже несколько увеличивается. Объясняется это тем, что в первые дни после нахождения образцов ткани в почве, наблюдается их усадка. Противогнилостный эффект отделки по способу Аригаль усиливается при введении в пропиточную ванну гидро-

фобизаторов.

Известно, например, что ткань, обработанная предконденсатом диметилломочевины и полиметилоксиликоном, не имела повреждения после 17 недель пребывания в земле, в то время как необработанная ткань полностью разрушилась через 2 недели.

Приведенные факты вполне объяснимы, так как ввиду уменьшения количества влаги адсорбированной влаги гидрофобизированным материалом до известной степени ослабляется вредное действие микроорганизмов. Однако сама по себе гидрофобная отделка не может полностью устранить это действие. Поэтому антимикробные свойства, сообщаемые некоторым текстильным материалам в процессе их обработки силиконами, можно отнести за счет применения в качестве катализаторов солей металлов, таких как медь, хром, алюминий.

Более эффективно, как уже отмечалось, комбинирование противогнилостной обработки с другими видами отделки, в результате чего текстильному материалу сообщается комплекс желаемых свойств.

Активная защита текстильных материалов. Обеспечивает придание текстильным материалам биоцидных свойств. Бактерии и грибы исключительно устойчивы к различного рода воздействиям – к теплу, холоду и другим атмосферным факторам. Оказалось, однако, что некоторые соединения неорганического и органического происхождения могут приостанавливать рост микроорганизмов даже при оптимальных условиях развития или вызывать их гибель. Эти вещества, действующие на микрофлору как яды, получили название антимикробных. Для того, чтобы их можно было использовать с целью защиты текстильных материалов от гниения, они должны отвечать ряду требований:

- обладать активностью к наиболее распространенным микроорганизмам при минимальной концентрации;
- не быть токсичными, летучими и не иметь неприятного запаха, не оказывать раздражающего действия на кожу человека
- не ухудшать физико-механические, гигиенические и другие свойства изделий, не влиять на прочность их окраски;
- обеспечивать устойчивость обработки к атмосферным воздействиям, к стиркам;
- хорошо совмещаться с другими отделочными препаратами и текстильно–вспомогательными веществами;
- быть доступными по цене.

По своему действию на микробную клетку антимикробные препараты могут быть разделены на две группы:

- бактерицидные, которые, реагируя с бактериями, вызывают их гибель; при этом после удаления препарата развитие микроорганизмов не наступает;

– бактериостатические, которые, взаимодействуя с бактериальными клетками, приостанавливают их рост; в этом случае микроорганизм еще жив и после удаления препарата может вновь наступить развитие бактерий.

Следует сказать, что в большинстве случаев действие этих препаратов четко не выражено и провести грань между бактерицидами и бактериостатиками не представляется возможным.

Вещества, используемые для активной защиты текстильных материалов, должны обладать определенной растворимостью с тем, чтобы иметь возможность попасть внутрь микроорганизмов, с другой стороны, их растворимость не должна быть слишком высокой, иначе отделка не будет устойчивой к мокрым обработкам. Перечисленными требованиями руководствуются при выборе того или иного препарата для защиты текстильных материалов от гниения.

Для биозащитной отделки текстильных материалов в основном применяются соединения металлов – меди, олова, цинка, ртути, свинца, хрома, серебра и др. Устойчивость отделки к мокрым обработкам, сообщаемая соединениями металлов, незначительна. Для повышения устойчивости противогнилостного эффекта металлы переводят на волокне в нерастворимые соли, комплексные соединения или используют металлоорганические соединения.

Широкое применение для биозащитной отделки текстильных материалов нашли соединения меди [63]. Пропитка ткани растворами, содержащими 5%  $\text{CuO}_2$  и 0,8%  $\text{Cu}$ , производится путем двукратного погружения ткани в раствор с последующим отжимом. Степень отжима – 50%. Пропитанную ткань сушат при температуре 145°C. При этой температуре соединения разлагаются с образованием водонерастворимых соединений, которые прочно фиксируются на волокне.

Закрепление на волокне 0,4 - 0,97%  $\text{Cu}$  сообщает текстильному материалу устойчивый противогнилостный эффект. Изучение свойств хлопчатобумажных тканей, обработанных по рассмотренному выше способу, показало, что после 3-6 недель пребывания в почве образцы сохраняют 100 % прочности, эффект устойчив к стиркам.

Эффективным средством для защиты целлюлозных материалов от гниения является медно – хромотаннидное соединение. Способ обработки палаточных, брезентовых и других тканей этим составом широко распространен и в настоящее время. Сущность его состоит в обработке волокнистого материала в двух ваннах, первая из которых содержит дубильный экстракт, а вторая – сернокислую медь и двуххромовокислый калий или натрий. При противогнилостной пропитке чаще всего применяют дубовый и еловый экстракты, содержащие от 30 до 50 % таннидов. В результате последовательной обработки в двух ваннах на волокне образуется медно-хромотаннидное соединение, строение которого точно не установлено.

Построение технологического процесса обработки зависит от вида текстильного материала и условий его эксплуатации. Разработаны оптимальные технологические режимы (концентрация таннидов, солей меди и хрома, продолжительность обработки, температура раствора и другие технологические параметры) противогнилостной пропитки хлопчатобумажных и льняных тканей. Аппаратурное оформление процесса может осуществляться на различном оборудовании – плюсовках, красильных роликовых машинах, проходных красильно-промывальных аппаратах и др. Лучшие результаты по равномерности пропитки, количеству образующегося медно-хромотаннидного соединения при меньшем расходе реагентов получают на роликовых красильных машинах.

Перед обработкой ткани ее желательно отварить с целью лучшего проникновения реагентов внутрь волокна. Последующая обработка зависит от структуры ткани и имеющегося оборудования.

При обработке плотных, тяжелых тканей, типа бельтинга их пропитывают вначале раствором солей меди и хрома, затем раствором таннидов и в заключение опять раствором солей меди и хрома. Такая обработка обеспечивает образование на ткани достаточного количества медно-хромотаннидного соединения.

Установлено, что сравнительно хорошая защита текстильных материалов от действия микроорганизмов достигается уже при нанесении на ткань около 0,5% Cu и 0,3% Cr, оптимальная – при содержании 1,162% Cu и 0,770% Cr. Ткань с оптимальным содержанием меди и хрома при выдерживании ее в течение 16 суток в бактериальной жидкости теряет всего 32,7% первоначальной прочности. Эта же ткань устойчива к действию света и других атмосферных влияний.

Следует отметить, что при длительном выдерживании текстильных материалов в почве, имеющей нейтральную или щелочную реакцию, все же наступает микробиологическое разрушение волокна. Поэтому для повышения устойчивости текстильных изделий, в частности пожарных рукавов, к гниению предложено в раствор дубового экстракта вводить фунгициды (превентоль PN и GD, салициланилид). Эффективность противогнилостной обработки в этом случае заметно возрастает.

Хороший эффект получен при обработке нафтенатом меди. Он выпускается в виде отделочного препарата, содержащего 7% Cu, под названием Афротин № 82 (фирма Schill Seilacher), Мортизан CN (фирма Pfersee).

Соединение меди с 8-оксихинолином является основой многих отделочных препаратов, выпускаемых под различными наименованиями: Акринтол Cu (фирма «Франколор»), Торамит А (фирма «Кассела»), Мортисан CO<sub>2</sub>O (фирма «Пферзее») и др. Выпускается в виде водной эмульсии или раствора в органическом растворителе. Товар-

ный продукт содержит около 18% Cu.

Обработка текстильных материалов препаратами на основе 8-оксихинолята меди производится обычными методами. Для придания текстильному материалу устойчивости к гниению состав для отделки должен содержать не менее 0,5% 8-оксихинолята меди от массы изделия. В этом случае разрушение ткани начинается лишь после 46 дней пребывания в почве. Основным недостатком препаратов на основе 8-оксихинолята меди является ярко выраженный желто-зеленый цвет, изменяющийся под действием солнечных лучей до темно-коричневого.

Применение фенола и его производных, главным образом галоидных, в качестве консервирующих средств в текстильной промышленности известно давно. В подтверждение этого можно упомянуть один из древнейших способов защиты канатов и рыболовных сетей обработкой их каменноугольным дегтем.

В настоящее время для противогнилостной отделки текстильных материалов чаще всего используют хлорированные фенолы. На их основе синтезировано большое количество препаратов и рассмотрено применение лишь тех, которые нашли практическое применение.

Эффективным консервирующим препаратом является пентахлорфенол. Это соединение нерастворимо в воде. На волокно его наносят в виде щелочных солей, которые хорошо растворимы в воде. Натриевая соль пентахлорфенола выпускается на рынок фирмой «Байер» (ФРГ) под наименованием Превентол РН. Пропитку материала этим препаратом осуществляют из раствора, содержащего текстильно-вспомогательные вещества. Для повышения устойчивости полученного эффекта к мокрым обработкам волокно дополнительно обрабатывают легколетучей кислотой. При сушке избыток кислоты удаляется, а на поверхности волокна в мелкодисперсной форме осаждается пентахлорфенол.

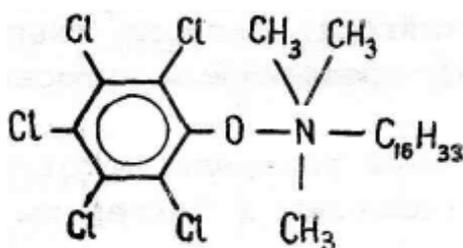
Пентахлорфенол и его водорастворимые соли не нашли широкого применения вследствие их токсичности, неприятного запаха и низкой устойчивости противогнилостного эффекта к различным воздействиям.

Менее токсичны и более устойчивы к выщелачиванию эфиры пентахлорфенола и высших жирных кислот. Среди них наиболее известен лаурилпентахлорфенол. Это маслянистое (при температуре 20°C) вещество коричневого цвета. Легко растворяется в органических растворителях и эмульгируется в присутствии поверхностно-активных соединений.

Применение органических растворителей для отделки текстильных материалов открывает новые перспективы использования пентокса К-70 для противогнилостной обработки, поскольку по-

следний хорошо растворяется в перхлорэтилене и не растворяется в воде. Ткань, обработанная пентоксом К-70 в перхлорэтилене, даже после 5 недель выдерживания в садовой почве полностью сохраняет механическую прочность.

Для противогнилотной отделки текстильных материалов предложены продукты взаимодействия пентахлорфенола с четвертичными аммониевыми соединениями. Примером такого продукта является препарат гиамин 3258, выпущенный фирмой «Ром и Хаас» (США). Он представляет собой триметила-цетиламмоний-пентахлорфенол:

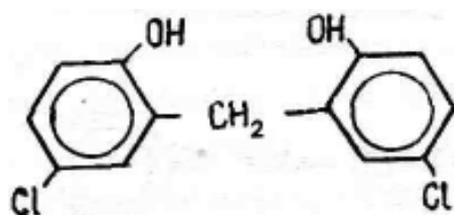


Водорастворимость указанных соединений значительно выше, чем у пентахлорфенола. Однако они легко вымываются из обработанных тканей.

Для более прочной фиксации галоидированных фенолов на целлюлозном материале предложена фиксация их с помощью ацетата циркония. Метод основан на способности циркония образовывать прочные комплексы с целлюлозой и фенолами. Практическое осуществление метода заключается в следующем: Образец хлопчатобумажной ткани погружается в ванну, содержащую 12,5%-ный раствор ацетата циркония (6,3%  $ZrO_2$ ), отжимается на плюсовке до привеса 112-117% и сушится при температуре  $135^\circ C$  в течение 5 мин. Во второй ванне образец ткани пропитывается раствором производного фенола. В качестве фенольных соединений использовали пентахлорфенол, пентабромфенол, 2,2 –диокси-5,5– дихлордифенилметан (препарат превентол GD), оксифенилртуть хлорид и их Na-соли. После отжима до привеса 105-110% образец ткани сушили при  $135^\circ C$  в течение 10 мин., промывают холодной и теплой водой до pH = 10 и снова сушат. В результате обработки ткань приобретает высокую устойчивость к гниению.

Эффективным противогнилотным средством является О-фенилфенол. Это слегка окрашенное кристаллическое вещество, растворимое в воде. По одним данным, производные О-фенилфенола не имеют запаха, не ядовиты; по другим – сильно летучи. Фирма ICI (Англия) выпускает препараты на основе О-фенилфенола под торговым названием «Топан». Для предупреждения вымывания этих препаратов водой их закрепляют на изделиях с помощью фиксанола С.

Большое количество препаратов для противогнилостной обработки текстильных материалов содержат в качестве активного вещества 2,2-диокси-5,5-дихлор - дифенилметан:



Это порошок белого цвета, плохо растворим в воде; растворяется в спирте, ацетоне, пропиленгликоле, ароматических углеводородах и др. Щелочные соли этого соединения хорошо растворяются в воде. Поэтому отделку производят из раствора 2,2-диокси-5,5-дихлор-дифенилметана в органическом растворителе или в гидроксиде натрия. Для осаждения его на волокне в водонерастворимом виде материал обрабатывают уксусной кислотой. Такая отделка устойчива к мокрым обработкам. Фиксация на ткани 1, 5% активного вещества делает изделия устойчивыми к действию гнилостной микрофлоры.

Продукты на основе 2, 2-диокси-5, 5-дихлордифенилметана выпускаются под следующими названиями: антисептик ДН 2 (фирма «Дьюранд»), проксел А (фирма «Ай-Си-Ай»), превентоль GD (фирма «Байер»), консерван КД (фирма «Квель») и др.

Для противогнилостной отделки текстильных материалов предложены и многие другие производные фенолов, например ацил-, алкил- и арилзамещенные, бис-оксифенилалканы.

Для противогрибковой отделки предложено использовать обработку текстильных материалов п-хлорфенил-2-оксиэтиловым раствором, высокие антисептические свойства которого позволяют сохранить мокрый материал без образования плесени в течение 2 часов. Материал либо опрыскивают 0,01%-ным водным раствором препарата, либо вводят его в состав шлихты или аппрета. Однако их защитное действие ниже, чем у галогенированных фенолов.

Салициловая кислота известна как хорошее консервирующее средство. Однако для защиты текстильных материалов от гниения практическое применение нашли амиды салициловой кислоты.

Фирма «Ай-Си-Ай» (Англия) выпустила на рынок препарат цирлан НА (в порошке и пасте), содержащий в качестве биологически активного вещества салициланилид. Это светло-кремовый порошок, нерастворимый в воде. На текстильный материал его наносят из щелочных растворов, главным образом из растворов аммиака. Закрепление на ткани незначительного количества салициланилида (около 0,03%) предохраняет ее от разрушения микроорганизмами при складировании. Противогнилостный

эффект падает при действии солнца и атмосферных условий.

Фирма «Габриэль» (Австрия) выпустила препарат темасепт, представляющий собой смесь 5, 4-дибромсалициланилида и 3, 4-трибромсалициланилида. При содержании на ткани 0,1-0,2% этого препарата она приобретает устойчивость к действию микроорганизмов.

Для антимикробной отделки текстильных материалов предложено также большое количество четвертичных аммониевых оснований. Четвертичные аммониевые соединения являются, в основном, катионактивными веществами, обладают хорошим сродством к растительным и животным волокнам и в течение короткого времени адсорбируются на их поверхности. Вследствие этого на волокне возникает барьер для проникновения микроорганизмов. Как и большинство поверхностно-активных веществ, четвертичные аммониевые соединения хорошо растворяются в воде. Поэтому противогнилостный эффект, сообщаемый ими тканям, неустойчив к мокрым обработкам. Для устранения этого недостатка обработку четвертичными аммониевыми соединениями сочетают с обработкой металлами, производными фенолов или применяют полимерные четвертичные аммониевые соединения.

Обработка текстильных материалов четвертичными аммониевыми соединениями производится чаще всего в последней промывной ванне. Нанесение препарата на волокно может производиться методом выбирания, плюсования или разбрызгивания.

Фирма «БАСФ» (ФРГ) выпустила на рынок препарат на основе четвертичных аммонийных соединений под названием гермоцид. Это вязкая жидкость желтоватого цвета, со слабым запахом. Препарат устойчив к кислотам, щелочам, жесткой воде и солям металлов.

Обработка текстильного материала гермоцидом производится из водного раствора. При отделке способом плюсования материал обрабатывают при комнатной температуре в ванне, содержащей 20-60 г/л гермоцида, отжимают и сушат. Для придания материалу устойчивости к гниению на него необходимо нанести 1-3% гермоцида. Препарат гермоцид особенно рекомендуется для отделки пожарных рукавов. В этом случае на изделии должно быть не менее 3% препарата. Обработку ведут при небольшом модуле ванны в течение 30-60 мин.

Гермоцид пригоден для противогнилостной обработки мешков, эффективной оказалась обработка гермоцидом сукон для бумагоделательных машин. Благодаря гидрофильным свойствам гермоцида сукна быстро и равномерно смачиваются раствором, в результате чего им сообщается хорошая устойчивость к гниению.

Для обработки сукон бумагоделательных машин рекомендуется и другой препарат на основе четвертичных аммониевых соединений - мовин В. Сукна могут быть отделаны как в процессе изготовления - при валке или промывке, так и при эксплуатации на бумагоделательной

машине путем распыления раствора препарата.

Хорошую защиту текстильных изделий от плесени и гниения обеспечивают препараты фунгитекс В и фунгитекс В концентрированный. Первый препарат представляет собой желто-коричневую, второй – воскообразную массу. Нанесение этих препаратов на волокно осуществляется любым из известных в технологии отделки способом.

Фирма «Хехст» (ФРГ) выпускает препарат додиген 226, представляющий собой смесь алкилдиметилбензиламмонийхлоридов с разным числом углеродных атомов в алкильном остатке. Препарат хорошо совмещается с другими аппретирующими веществами, смягчителями, оптическими отбеливателями, предконденсатами смол. Рекомендуются использовать препарат додиген 226 совместно с веществами для придания несминаемости хлопчатобумажных тканям и тканям из смеси хлопка с полиэфирными волокнами.

Благодаря совместному использованию препарата додиген 226 с предконденсатом полимерной смолы возрастает устойчивость защитного эффекта к стиркам и химчистке.

### **1.7. Применение серебра для биоцидной обработки**

Серебро – благородный металл белого цвета, очень тягучий, пластичный и ковкий. В Ассирии и Вавилоне серебро считалось священным металлом и являлось символом Луны. В средние века серебро и его соединения были очень популярны среди алхимиков. Является самым электро- и теплопроводным металлом. Серебро, будучи благородным металлом, отличается относительно низкой реакционной способностью, оно не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах. Однако в окислительной среде (в азотной, горячей концентрированной серной кислоте, а также в соляной кислоте в присутствии свободного кислорода) серебро растворяется. Серебро также легко растворяется в ртути, образуя амальгаму (жидкий сплав ртути и серебра). Серебро активно применяют в медицине. Еще в глубокой древности обратили внимание на целебные свойства, которые приобретала вода после контакта с металлическим серебром. Серебро – микроэлемент, необходимый для нормального функционирования внутренних органов и систем. Это мощное средство, повышающее иммунитет и активно воздействующее на болезнетворные бактерии и вирусы.

Издавна для защиты от микроорганизмов ткань либо сушили в сухом проветриваемом месте, либо обрабатывали солями хрома, тем не менее, серебро с этой целью в текстильной промышленности начали использовать сравнительно недавно, когда появились первые технологии металлизации тканей. На данный момент существует несколько видов таких технологий. Наиболее распространенная называется инъекцией. По этой технологии свойства ткани задаются на этапе формования. Антибактериальное ве-

ществ впрыскивается в ткань через микротрещины, возникающие на поверхности волокна под действием очень высокой температуры, непосредственно перед охлаждением, когда происходит сжатие волокна. Эффективность антисептического действия серебра близка к 100% в течение одного часа. Ткань сохраняет антибактериальные свойства после более чем 250 стирок.

Антимикробная финишная обработка хлопковой ткани ионами серебра предотвращает быстрый рост бактерий или грибков на поверхности ткани. Такая обработка ткани дает гарантию, что постельные принадлежности надолго останутся гигиенически чистыми и свежими. При этом на естественный баланс микрофлоры кожи влияние не оказывается.

Доказано, что серебро обезвреживает большое количество видов бактерий и вирусов. Оно также глубоко очищает кожу, снимает воспаления, стимулирует обмен веществ и регенерацию клеток, поддерживает водно-жировой баланс, тонизирует, освежает и увлажняет кожу, препятствует аллергическим реакциям, стимулирует иммунную систему, создает защитный барьер, быстро заживляет раны, осуществляет профилактику угревых заболеваний. Более того, из всех химических элементов серебро обладает наилучшей электропроводностью. Поэтому небольшое количество серебра в полотне действует как антистатик, т. е. снимает электростатический заряд, вызываемый трением. Серебро полностью нейтрализует аллергические реакции на натуральные компоненты ткани.

Серебро стало первым и главным объектом нанотехнологических медико-биологических исследований. В форме наночастиц оно обладает более выраженными и пролонгированными антимикробными свойствами, чем его ионы. Ранее была разработана оптимальная технология восстановления серебра до ноль-валентного состояния. Проведенный анализ устойчивости биоцидных свойств до и после оценки истирания к стиркам с помощью микробиологических способов доказал эффективность использованной технологии. Результаты исследования позволяют расширить ассортимент изделий медицинского назначения путем внедрения текстильных материалов с наночастицами ноль-валентного серебра.

Использование наночастиц серебра и висмута в текстильном материале позволит создать текстиль нового поколения, защищающий от многих опасных факторов окружающей среды.

Серебросодержащие материалы вызывают особый интерес в связи с возможностью их использования в биотехнологии и медицине в качестве сорбентов, материалов, обладающих бактериостатическим и бактерицидным действием. В то же время материалы, содержащие наночастицы висмута, имеют характеристики, позволяющие использовать их для защиты от излучения.

*Биоцидная отделка текстильных материалов наночастицами серебра.* Применение технологий внедрения в натуральные тканевые волок-

на наночастиц серебра на современном этапе является важной и актуальной задачей. Модификация наночастицами или нанопорошками - одна из первых ступеней продвижения нанотехнологий на рынок. Производство многих нанопродуктов широко развивается по всему миру. Необходимо правильно применить их, создав новые технологии с их использованием.

Получение наночастиц серебра. Наночастицы серебра в водных растворах получают путем химического восстановления ионов серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, гидразина, боргидрида натрия и других восстановителей. Реакцию восстановления проводят в различных условиях. Восстановление глюкозой проводят при нагревании до 600°C. Для увеличения скорости протекания реакции используют гидроксид натрия. Полученные частицы исследуют различными способами: методом рентгеновской дифракции (XRD), методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), а также проводились методом исследования на спектрофотометре. Исследования показали, что в ходе восстановления в водных растворах были получены частицы размером 10 - 20 нм.

К способам управления размерами наночастиц, применяемым в научной практике, относятся: использование полимерных матриц, позволяющих управлять размерами нанокластеров, полимерной защиты; физические методы управления размерами (обработка ультразвуком, облучение рентгеновским излучением и использование токов высокой частоты). Изменение размера нанокластеров металлов добиваются также варьированием природы восстановителя [64]. Так, использование боргидрида натрия при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы серебра с узким распределением по размерам в пределах 2-8 нм. Восстановление более мягким восстановителем, таким как гидразин, приводит к образованию более крупных наночастиц металлов с размерами 15-30 нм. При варьировании условий восстановления возможно получение практически монодисперсных наночастиц. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий проведения реакции таких, как температура и концентрация нитрата серебра. Например, когда температура понижается до 120°C или увеличивается до 190°C, в полученном продукте доминируют наночастицы с нерегулярной структурой (формой). Начальная концентрация нитрата серебра должна быть не больше 0,1 М, в противном случае будет выпадать в виде осадка металлическое серебро. Наночастицы серебра с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции.

Для исследования влияния рН на устойчивость водных коллоидных растворов, раствор нитрата серебра был предварительно обработан и его значение рН установлено по растворам NaOH и HCl. Процесс восстановления серебра шел замедленно в сильноокислых (рН 1,5) и в основных (рН 12,5) условиях. Коллоидный раствор в щелочной среде сохраняет устойчивость в течение более чем двух недель без образования осадка. В то время

как в кислотных условиях подобная стабильность не наблюдается, образовавшиеся агрегаты сохраняются лишь в течение 5 дней при pH 1,5.

Также известны способы получения наночастиц серебра в неводных средах. Наночастицы серебра с фиксированным размером были синтезированы с помощью модифицированного высокомолекулярного процесса, который предполагает восстановление нитрата серебра с этиленгликолем в присутствии стабилизаторов, таких как поливинилпирролидон [65]. Несмотря на то, что принцип селективности для этих систем еще не полностью изучен, предполагают, что селективная адсорбция ПВП на различных кристаллографических плоскостях серебра определяет морфологию продукта. Оптические измерения коллоидных наночастиц серебра в этаноле показывают единственный максимум при длине волны 395 нм, который связан с поверхностным плазменным резонансом. Это и соответствует сферическим наночастицам серебра размером 5-8 нм. Наблюдался процесс разрушения наночастицы при прохождении через энергетический барьер: должно накопиться необходимое для разрушения наночастицы количество энергии, и которое должно одновременно, проникнуть в запрещенную энергетическую зону и индуцировать многофотонный процесс.

В последние несколько лет для получения коллоидных частиц металлов использовалось лазерное облучение. В первых работах Мафуна [66], было показано, что получение наночастиц с помощью лазера, может быть выполнено в растворах. Эта возможность используется металлическими коллоидными частицами, без учета ионов в конце процесса образования наночастиц. Изучается возможность расширения этого процесса для большего числа различных растворителей отличных от воды, что было представлено в работах Амондола [67], который предложил способ контроля металлических кластерных соединений за счет переизлучения, мониторинга результатов с помощью исследования оптических свойств. Совсем недавно исследовалось прямое влияние лазерного излучения на золото-серебряную коллоидную смесь, что дало новые способы получения сплавов наночастиц. Контроль размера, формы и структуры металлических наночастиц технологически важны из-за сильных корреляций между этими параметрами и оптическими, электрическими и кристаллическими свойствами.

Процесс фотолиза с помощью лазерного возбуждения также может быть использован для получения наночастиц серебра в коллоидных растворах. Камат в своей работе предполагал, что в процессе фотолиза наночастицы серебра теряют электроны за счет фотоэжекции, образуя переходное состояние, которое предшествует окончательному разделению больших частиц. Таками считал, что уменьшение размера частиц наблюдается после облучения нановторичными Nd:YAG лазерными импульсами. Это объясняется частичным нагревом, плавлением и испарением поверхностного слоя. Моханти предполагал, что лазерное облучение разбивает нано-

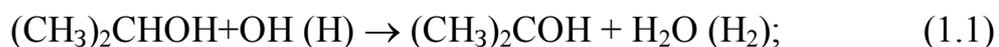
частицы серебра на мельчайшие фрагменты, которые снова образуют частицы новых размеров. Таким образом, основным способом контроля размера образующихся наночастиц является облучение [68].

Радиационно-химическое восстановление (или окисление) ионов металлов в водных растворах осуществляется ионными и радикальными частицами, которые генерируются под действием ионизирующего излучения.

Радиационно-химическое восстановление многих ионов металлов в водных растворах в присутствии стабилизаторов приводит к образованию золь металлов. Этот способ получения металлических наночастиц имеет ряд несомненных преимуществ, что обеспечило его достаточно широкое применение. К числу достоинств можно отнести, по крайней мере, следующие.

Во-первых, вводимые в исходный раствор добавки не загрязняют образующиеся металлические золи, что неизбежно при использовании  $\text{NaBH}_4$  и других восстановителей. Во-вторых, при облучении радикалы-восстановители генерируются равномерно по объему раствора, что позволяет избежать локальных пересыщений, создаваемых при обычном проведении восстановительной реакции. В-третьих, простота проведения эксперимента: реакционный сосуд с вакуумированным раствором помещают на источник излучения, восстановительный процесс заканчивается после удаления раствора от источника излучения. В-четвертых, приготовленные растворы, содержащие в необходимой концентрации органические соединения, практически прозрачны даже в глубоком ультрафиолетовом свете, что позволяет успешно применять для исследования золь наиболее информативный метод электронной спектроскопии.

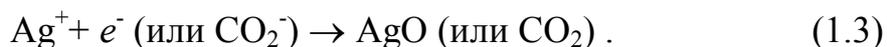
Радиационно-химический метод дополняет другие приемы получения металлических наночастиц (фотохимические, электрохимические, сонохимические и др.); Такие как использование разнообразных восстановителей и стабилизаторов; восстановление в обратных мицеллах и многие другие. Образующиеся гидратированный электрон и атом водорода имеют высокие восстановительные потенциалы (2,9 и 2,3 В соответственно), а гидроксильный радикал, напротив, обладает высокой окислительной способностью (1,9 В). Для создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов в воду добавляют органические соединения (спирты или соли органических кислот), которые являются эффективными акцепторами радикалов ОН. Их взаимодействие обеспечивает трансформацию сильного окислителя радикала ОН в органический радикал, обладающий свойствами восстановителя. Атомы Н также реагируют с органическими соединениями с образованием тех же радикалов. Таким образом, при использовании, например, изопропилового спирта или формиат-ионов, в результате протекания реакций





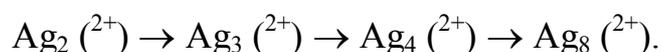
инициированных действием на водный раствор ионизирующего излучения, в нем генерируются только восстановительные частицы:  $e^-$ -радикалы и радикалы  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$  или  $\text{CO}_2^-$ , восстановительные потенциалы их равны соответственно 1,4 и 1,9 В.

Зная мощность поглощенной дозы, легко рассчитать, исходя из величин радиационно-химических выходов, концентрацию возникающих радикалов-восстановителей в единицу времени облучения раствора. Радиационно-химическое восстановление ионов металлов происходит в реакциях одноэлектронного переноса, например:



Для их изучения так же, как и реакций с их участием, используется метод импульсного радиоллиза. Установлено, что выделению металла предшествует ряд промежуточных стадий образования, как правило, неустойчивых малых кластеров. В процессе их последовательного слияния формируются все более крупные частицы вплоть до появления квазиметаллических и далее наноразмерных частиц [70].

Можно проиллюстрировать механизм нуклеации металла на примере серебра. Установлено, что возникающие в реакции (1.3) атомы Ag далее в результате последовательных превращений дают семейство «магических» кластеров:



Кластер  $\text{Ag}_8 (2^+)$  оказывается достаточно устойчивым, его время жизни измеряется десятками минут [71 - 75].

Высокая плотность электронных уровней в квазиметаллических частицах приближает их по свойствам к наноразмерным металлическим частицам, в которых электронные уровни вырождены, валентные электроны обобществлены и существуют как электроны проводимости. Изменения электронного состояния в ряду «кластер-квазиметаллическая частица-наночастица» ярко проявляются в оптических спектрах: индивидуальные узкие оптические полосы, свойственные кластерам различной сложности, переходят по мере увеличения размера кластера в широкие оптические полосы, характерные для квазиметаллических частиц, и далее в полосу поглощения плазмонов, уже отвечающую металлическому состоянию.

С целью изучения влияния природы восстановителя на характеристики серебряных гидрозолей проведен ряд экспериментов, где в качестве восстановителей нитрата серебра в реакции химического осаждения использовались гидрохинон и таннин. На основании анализа микрофотографий частиц серебра, а также результатов спектрофотометрического исследования пришли к выводу о том, что использование таннина позволяет по-

лучить более стабильные гидрозолы со средним размером частиц 60 нм [76].

Исследовано влияние соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов серебра на конечные характеристики получаемых дисперсионных систем. Методика получения гидрозолей серебра, основанная на восстановлении нитрата серебра танином, состояла в следующем.

В реакционную емкость при комнатной температуре вводился буферный раствор (рН=9,8), раствор таннина, затем при непрерывном перемешивании со скоростью 1,3 мл/мин вводился раствор  $\text{AgNO}_3$ . В синтезе использовали водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и таннина: 1) в эквимольных соотношениях; 2) в десятикратном избытке таннина; 3) в десятикратном избытке нитрата серебра. После синтеза образцы подвергались электронно-микроскопическому исследованию.

Анализ микрофотографий частиц серебра показал, что размеры частиц лежат в интервале: 70 - 150 нм для частиц, полученных из эквимольных растворов; 30 - 90 нм - в избытке таннина. С целью исследования влияния других параметров синтеза на характеристики серебряных наночастиц золи получали по аналогичной методике при различных показателях рН и температурах. Наиболее эффективно процесс образования частиц проходит при комнатной температуре, рН 9,8.

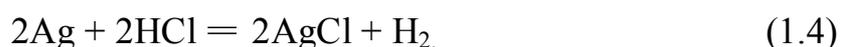
Рост интенсивности полос в хранении, без смещения максимумов поглощения, указывает, вероятно, на повышение концентрации коллоидных частиц того же размерного диапазона в растворе, что позволяет сделать вывод об устойчивости наноразмерных частиц к агрегации.

Свойства наночастиц серебра и методы их исследования. Серебро представляет собой важный для организма микроэлемент, необходимый для нормального функционирования желез внутренней секреции, мозга и печени. Но серебро - тяжелый металл, и его насыщенные растворы не полезны человеку: предельно допустимая концентрация серебра - 0,05 мг/л. При приеме 2 г солей серебра возникают токсические явления, а при дозе 10 г вероятен летальный исход. Кроме того, если превышать предельную дозу в течение нескольких месяцев, возможно постепенное накопление металла в организме.

В свете современных представлений серебро рассматривается как микроэлемент, необходимый для нормального функционирования внутренних органов и систем, а также как мощное средство, повышающее иммунитет и активно воздействующее на болезнетворные бактерии и вирусы. В концентрации 0,05-0,1 мг/л серебро оказывает омолаживающее воздействие на кровь и благотворно влияет на протекание физиологических процессов в организме.

Физические свойства многих веществ зависят от размеров образца. Так, температура плавления частиц золота размером 5-10 нм на сотни гра-

дусов ниже температуры плавления куска золота объемом 1 см<sup>3</sup>. Наночастицы вещества часто обладают свойствами, которых вообще нет у образцов этих веществ, имеющих обычные размеры. Известно, например, что золото и серебро не участвуют в большинстве химических реакций. Однако наночастицы серебра не только становятся очень хорошими катализаторами химических реакций (ускоряют их протекание), но и непосредственно участвуют в химических реакциях. Известно, например, что обычные образцы серебра не взаимодействуют с соляной кислотой. Наоборот, наночастицы реагируют с соляной кислотой и эта реакция протекает по следующей схеме:



Высокой реактивной способностью наночастиц серебра объясняют тот факт, что они обладают сильным бактерицидным действием – убивают болезнетворные бактерии. Ионы серебра блокируют работу одного из ферментов бактерий, отвечающих за их «дыхание». Чтобы использовать бактерицидное свойство наночастиц серебра, их стали включать в традиционные материалы, например, в ткани для постельного белья. Было обнаружено, что носки, изготовленные из тканей, содержащих наночастицы серебра, препятствуют возникновению грибковых заболеваний стопы. Наночастицы серебра можно использовать для очистки воды и уничтожения болезнетворных микроорганизмов в фильтрах систем кондиционирования воздуха, в бассейнах, душах и других местах общего пользования [77].

Функциональные ткани, покрытые наночастицами серебра, могут найти множество применений. Во-первых, известно, что ионы серебра обладают сильным антибактериальным действием, а во-вторых, интерес может представлять и высокая электропроводность серебра.

Известно несколько способов нанесения наночастиц серебра на различные синтетические ткани. Например, при помощи ионного пучка или восстановления серебра из растворов [78].

Типичные наночастицы серебра имеют размеры 25 нм. Они имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая его бактерицидные действия. Таким образом, применение серебра в виде наночастиц позволяет в сотни раз снизить концентрацию серебра с сохранением всех бактерицидных свойств. Бактерицидная добавка на основе наночастиц серебра является одним из последних достижений отечественной науки в области нанобиотехнологий.

Свойства коллоидного раствора, в том числе и наночастиц серебра, определяются возможностью коагуляции и перекресталлизации, т. е. агрегативной устойчивостью, а также седиментационной устойчивостью и возможностью их окисления кислородом воздуха. Анализ литературных данных показал, что для описания устойчивости нанодисперсии серебра во

времени могут быть использованы несколько методов. Метод визуального наблюдения за системой может дать предварительные и общие закономерности относительной устойчивости исследуемой дисперсии. Может быть зафиксировано изменение окраски системы и/или образование осадка в ней. Для наночастиц серебра цвет систем от красного (желто-коричневого) меняется до серого и даже черного. Визуальный метод наблюдения может сыграть определяющую роль при исследовании седиментационной устойчивости.

Было определено [79], что при радиационно-химическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  в присутствии наночастиц гетерополисоединений в оптическом спектре возникают полоса золь металла с максимумом при 392 нм и полоса при 650 нм, обусловленная присутствием продукта восстановления («синь»).

Напуск воздуха приводит к окислению «сини», интенсивность полосы наночастиц серебра при этом существенно уменьшается и смещается в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{макс}} = 410$  нм). Повторное  $\gamma$ -облучение раствора восстанавливает предшествующий спектр поглощения. Указанную процедуру «окисления-восстановления» можно провести несколько раз, при этом достигаются те же оптические эффекты. Таким образом, восстановление гетерополисоединения, составляющего стабилизирующий слой наночастицы серебра, обеспечивает повышение электронной плотности на металлическом ядре, что вызывает увеличение интенсивности полосы поглощения и ее «синее» смещение. Соответственно окисление приводит к обратному эффекту.

Анализируя спектры поглощения, можно предположить, что появление дополнительной полосы поглощения в длинноволновой части спектра говорит о возможной коагуляции и перекристаллизации, происходящих в системе. Агрегативную устойчивость можно охарактеризовать при помощи метода электронной микроскопии. Он позволяет получить распределение частиц по размерам и формам, а также дает представление о расположении наночастиц в пространстве (несвязанные, коагулированные).

Согласно теории Ми-Друде [80] положение максимума полосы поглощения поверхностных плазмонов в металле определяется по уравнению

$$\lambda_{\text{макс}}^2 = (2\pi c)^2 m(\epsilon_0 + 2n) / 4\pi N_e e^2,$$

где  $c$  – скорость света;  $m$  – эффективная масса электрона;  $e$  – заряд электрона;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость металла;  $n$  – показатель преломления среды;  $N_e$  – плотность свободных электронов в металле.

Рассеяние света мелкими частицами обуславливает широкий класс явлений, которые можно описать на основе теории дифракции света на диэлектрических частицах. Многие характерные особенности рассеяния света частицами удается проследить в рамках строгой теории, разработанной для сферических частиц английским ученым А. Лявом (1889) и немецким

ученым Г. Ми (1908, теория Ми).

Рассеяние средами, состоящими из большого числа частиц, существенно отличается от рассеяния отдельными частицами. Это связано, во-первых, с интерференцией волн, рассеянных отдельными частицами, между собой и с падающей волной. Во-вторых, во многих случаях важны эффекты многократного рассеяния (переизлучения), когда свет, рассеянный одной частицей, вновь рассеивается другими. В-третьих, взаимодействие частиц друг с другом не позволяет считать их движения независимыми.

Для описания устойчивости нанодисперсии серебра во времени могут быть использованы несколько методов. Метод визуального наблюдения за системой может дать предварительные и общие закономерности относительно исследуемой дисперсии. К надежным инструментальным методам относится оптический метод, основанный на измерении спектра поглощения. Анализируя спектры поглощения, можно предположить о возможности коагуляции и перекристаллизации при появлении дополнительной полосы поглощения на зависимости оптической плотности от длины волны или нового максимума в длинноволновой части спектра.

Также для характеристики свойств синтезированных нанодисперсных систем серебра используется просвечивающая электронная микроскопия. Компьютерный анализ полученных изображений наночастиц дал возможность получить распределение частиц по размерам при различных условиях проведения синтеза.

Атомно-абсорбционная спектроскопия позволяет определить концентрацию ионов серебра в системах.

Исследователи из Швейцарии и Израиля разработали новый метод получения тканей (из хлопка, нейлона и полиэстера), покрытых наночастицами серебра. Они предложили использовать для этих целей ультразвук. Процесс нанесения наночастиц проходит в одну стадию и не требует использования токсичных реактивов. Кроме того, обработке подвергается непосредственно уже готовая ткань, а не волокно или нити.

В раствор нитрата серебра в смеси вода/этиленгликоль помещается образец хлопчатобумажной ткани, который подвергается ультразвуковому воздействию. Также к исходной смеси добавляется гидроксид аммония. Этиленгликоль призван восстановить серебро до металла, однако вследствие образования устойчивого комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$  концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  падает и реакция восстановления протекает очень медленно. В таких условиях происходит образование очень мелких частиц серебра, известных как наносеребро. Ткань приобретает серый цвет. В заключение ее несколько раз стирают, чтобы проверить, хорошо ли частицы крепятся к волокнам ткани.

Массовая доля осажденного серебра слабо зависит от природы ткани. Это свидетельствует в пользу того, что частицы удерживаются за счет физической адсорбции. По всей видимости, ультразвук как бы вдавливают

частицы в поверхность волокон. Размер частиц в среднем составляет около 80 нм, однако наблюдаются и более крупные агрегаты.

В рамановском спектре материала обнаруживаются полосы, характерные для аморфного углерода. Таким образом, можно заключить, что в процессе обработки достигаются температуры, достаточные для плавления и карбонизации волокон ткани в местах контактов с наночастицами серебра. В результате частицы прочно к волокнам и удерживаются на их поверхности при стирке. Также оказалось, что механические свойства ткани при покрытии серебром ухудшаются незначительно. Эксперименты с бактериями (кишечная палочка и золотистый стафилококк) показали, что ткани обладают превосходной антимикробной активностью.

Было показано, что существует эффективный метод нанесения наночастиц в твердые плоские и искривленные поверхности, как, например, на поверхности полимеров, керамических тел, стекла, металлов и тканей. Это осуществляется благодаря микроструям,двигающихся в очень больших скоростях ( $> 100$  м/с), которые создаются в результате коллапса акустического пузыря. Эти микроструи текут по направлению к твердым поверхностям. В условиях больших скоростей они могут растопить мягкие поверхности и пронизать их. Геданкен и коллеги из Университета Бар-Илан в Израиле сообщили о химическом действии серебряных наночастиц на текстильных тканях (нейлон, полиэстер и вата) и измерили их антибактериальную деятельность. Была продемонстрирована хорошая антибактериальная деятельность композита Ag-ткань против *Escherichia coli* (грам-отрицательная) и *Staphylococcus aureus* (грам-положительная) культур [81].

Процесс осуществлялся ультразвуковым излучением в одноэтапной реакции, без использования ядовитых химикатов. Особенность открытия заключается в том, что впервые серебряные наночастицы были введены в ткани с использованием сонохимического метода. Физико-химический анализ показал, что нанокристаллическое чистое серебро (80 нм) мелко разгоняется на поверхности ткани. Покрытие устойчиво на ткани в течении минимум 20 циклов погружений в горячую воду (40 г). Обсуждается механизм сильной адгезии серебряных частиц к складкам. Потеря прочности составляла на 10% меньше, чем у непропитанной ткани. Наблюдаемые изменения в механическом поведении волокна происходят в пределах диапазона, который подходит для стандартных хлопковых тканей. Заключают, что обработка ткани существенно не повредила структуру пряжи. Таким образом, был предложен простой и эффективный способ нанесения наночастиц серебра на ткани.

Также проводились исследования нанесения серебряных наночастиц на поверхность натуральной шерсти с помощью ультразвука. Средний размер частиц составил 5-10 нм, но наблюдались также и более крупные агрегаты 50-100 нм. Сонохимическое облучение суспензии, содержащей

волокна шерсти, серебра нитратом и аммиаком в водной среде в течение 120 мин в атмосфере аргона принесла наноконпозиты серебра и шерсти. Применяя различные газы и изменяя условия реакции, мы можем добиться контроля над осаждением металлических частиц серебра на поверхности волокна шерсти. Образцы шерсти с частицами серебра были подвергнуты исследованиям: рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия, электронно-дисперсионный рентгеноструктурный анализ, методы физической адсорбции Brunauer, Эммет, Теллер, рентгеноструктурная фотоэлектронная спектроскопия и комбинационное рассеяние света и рассеянное отражение оптической спектроскопии. Результаты показали, что прочное присоединение серебра к шерсти произошло в результате адсорбции и взаимодействия серебра с фрагментами серы, связанными с группой цистеина [82].

В исследовании нового подхода к лечению при помощи текстильных материалов с серебряными наночастицами легированного кремния использовани золь-гель процесса установили, что в результате хлопчатобумажные ткани приобретали антибактериальные свойства. Исходными материалами были нитрат серебра, тетраоктиламмоний бромид, натрия боргидрид, хлороформ, 1- додекантиол, этанол, тетраэтилортосиликат и вода. Хлопчатобумажную ткань, обработанную додекантиоловой «шапкой» наночастиц серебра, легированных солью, сушат при температуре 60°C и выдерживают при температуре 150°C. Сканирующая электронная микроскопия показала наличие равномерного и непрерывного слоя легированной соли на поверхности волокон. Антибактериальный эффект обработанной хлопчатобумажной ткани против *Escherichia Coli*, был рассмотрен и признан отличным [83].

Нанесение наночастиц серебра путем адсорбции из мицеллярного раствора позволяет получить ткани с биоцидными свойствами. Испытания, проведенные в Институте генетики и селекции промышленных микроорганизмов Государственного научного центра РФ (далее НИИ генетики), показали, что образцы различных тканей, содержащих наночастицы серебра, обладают выраженной биоцидной активностью по отношению к бактериям кишечной палочки (*E. Coli*). Наночастицы наносили на ткани различных типов (шерсть, хлопок, лен), а также на изделия из тканей.

Об антибактериальной активности судили по степени угнетения роста бактерий после внесения образцов тканей в водную среду или после помещения образцов ткани на поверхность питательной среды в чашках Петри. Биоцидное действие образцов шерсти с наночастицами сохраняется в течении 7 дней после снятия кусочков ткани с поверхности питательной среды. Вокруг образцов шерсти с наночастицами наблюдается «ореол», указывающий на реакцию избегания этой ткани бактериями. Аналогичные результаты получены с другими тканями. Для ряда тканей подобраны так-

же условия стирки, позволяющие практически полностью сохранить покрытие наночастицами. Такие результаты предполагают широкий спектр возможных практических приложений тканей с наночастицами. Рыночная ниша – перевязочный материал, стерильная одежда, подкладки для протезов, постельное белье и т.д. [84].

Можно использовать также водные растворы наночастиц серебра. Как показали эксперименты, такие растворы обладают выраженной антибактериальной и противовирусной активностью, причем они оказываются более эффективными, чем ионы серебра в тех же концентрациях. Нанесение наночастиц серебра из водного раствора на активированный уголь позволяет получать уголь с повышенной биоцидной активностью. Таким образом, водные растворы наночастиц серебра могут применяться и как жидкое дезинфицирующее средство, и как средство, удобное для модификации активированного угля. Рыночная ниша для такого угля – фильтровальные элементы в системах очистки воды. Проведены испытания, имеется патент.

Для очистки воды от бактерий можно также использовать полимеры, содержащие наночастицы серебра. В НИИ генетики и селекции промышленных микроорганизмов проводился следующий эксперимент: кусочки полимера с наночастицами серебра помещались в сосуд с водой, загрязненной бактериями, и затем из этого сосуда отбирались пробы воды для определения концентрации жизнеспособных бактерий. Параллельно определялась концентрация бактерий в контрольном сосуде, в который был внесен такой же полимер, но без наночастиц. Было обнаружено, что в случае полимера с наночастицами концентрация бактерий резко падает, тогда как в контрольных испытаниях она не меняется или увеличивается. Таким образом, полимер с наночастицами, помещенный в воду, обладает очень высокой биоцидной активностью. Рыночная ниша – обеззараживание воды в емкостях.

Наночастицы можно наносить и на стекло, и на металл, и на другие материалы. Сегодня у разработчиков технологии имеется около 30 потенциальных направлений коммерческого использования биозащитных свойств наночастиц серебра, из которых исследовано менее 10. Исследователи утверждают, что любой материал, модифицированный наночастицами серебра, будет обладать биоцидной активностью. Такая активность была обнаружена как у самих растворов наночастиц, так и у материалов с наночастицами [85]. Установлено, что мицеллярные растворы наночастиц серебра обладают высокой антимикробной активностью и могут быть использованы в качестве биоцидных добавок или покрытий. На основе синтеза наночастиц серебра создана водоэмульсионная краска с повышенной бактерицидной активностью. Антимикробные свойства такой краски исследовались в Институте эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН и в Институте экологии человека и гигиены окружающей среды

им. А.Н. Сысина РАМН. Обнаружено, что краска, содержащая наночастицы серебра (0,5 - 2% по объему), эффективно убивает бактерии различных видов (кишечную палочку, сальмонеллу, стафилококк и др.).

Коллективом ученых института ЦНИХБИ разработана технология модифицирования полипропиленовой хирургической мононити и «установлена способность мононити витлан, содержащей частицы серебра, к предотвращению роста бактерий».

Сотрудниками Центра новых технологий и бизнеса представлена работа, в которой содержатся результаты исследований биоцидности текстильных изделий, изготовленных из натурального хлопкового волокна. В качестве образцов использовались фрагменты мужских носков, модифицированных наночастицами серебра.

В настоящее время среди технических текстильных материалов выделен перспективный вид волокон, которые получают методами модификации их структуры, например крейзингом полимеров. В процессе ориентационного вытягивания волокон при комнатной температуре образуются крейзы - микро-нанопоры. Если это вытягивание происходит в жидкой адсорбционноактивной среде, крейзы постоянно заполняются ею. Этот метод применяется в российском институте пластмасс имени Г.С. Петрова, где разработана технология антимикробных синтетических волокон.

Результаты применения модифицированных изделий спортсменами и в спортивной медицине позволяет рассматривать принципиально новый подход к методикам тренировок и к использованию компрессионных, профилактических и восстанавливающих средств.

Во всех видах двигательной активности человека ключевым моментом эффективности является работоспособность. Во время интенсивной физической работы теплопродукция в мышцах возрастает в 20-25 раз. Почти все тепло передается в кровь и переносится с нею в тело, температура которого повышается до 39-40°C. Предварительные научно-технические проработки вопроса показали, что использование модифицированных текстильных и трикотажных изделий позволяет добиваться различных эффектов терморегуляции тела человека. Сюда также относится и использование изделий компрессионного типа, поскольку их применение также меняет режим терморегуляции организма человека. Можно ожидать, что использование трикотажных и текстильных изделий, модифицированных наночастицами, позволит добиться улучшения режима терморегуляции не менее, чем на 10%, а значит, примерно на эту величину повысить эффективность работы кислородно-транспортной работы организма. Модифицирование прочих изделий широкого потребления придает им бактерицидные и антигрибковые свойства, препятствуя распространению инфекций [86].

ИНАТ МФК ведет активную работу по коммерциализации созданных его специалистами технологий производства биоцидных материалов и

продукции с использованием наночастиц серебра «AgБион». В частности, всемирно известная компания Grishko, специализирующаяся на производстве обуви для танцев, совместно с ИНАТ МФК наладила выпуск новой конкурентоспособной на международном рынке модели пуантов Miracle с биоцидными свойствами подкладки и стельки. Пуанты прошли испытания в Японии, после которых была закуплена большая партия этой новой элитной продукции.

Кроме того, разработаны базовые технологии по модификации наночастицами серебра различных тканей, полимеров, перевязочных и фильтровальных материалов. Например, влажные салфетки AgБион (пропитанные раствором наночастиц серебра салфетки) имеют следующее применение:

- влажная уборка и дезинфекция;
- фильтры для воды;
- фильтры для пищевой промышленности (пивоваренная промышленность, производство соков, безалкогольных напитков);
- воздушные фильтры систем вентиляции и кондиционирования (в зданиях, автомобилях и т.д.);
- для личной гигиены;

Примером внедрения нанотехнологий в одежду, точнее – в процесс создания необычной хлопчатобумажной ткани, являются разработанные в университетской текстильной нанотехнологической лаборатории университета Корнелла платье и куртка, которые защищают не только от холода, но и от гриппа, смога, аллергенов, и почти не нуждаются в чистке.

Верхняя часть платья содержит хлопок, покрытый наночастицами серебра. Дун сначала создала положительно заряженные хлопковые волокна, используя химические реакции, чтобы вызывать положительную ионизацию ткани. Серебряные частицы диаметром приблизительно 10-20 нанометров синтезировались в лимонной кислоте с целью предотвратить их слипание: Далее ткань погружали в раствор с отрицательно заряженными серебряными частицами, которые закреплялись на хлопковых волокнах. Платье, изготовленное из этой ткани, способно уничтожать множество бактерий и вирусов. Серебро в такой форме также сокращает потребность в чистке ткани.

Американские исследователи из университета Клемсона создали покрытие, которое, хотя и не является полностью самоочищающимся, отталкивает гораздо больше пыли и грязи, чем обычные ткани. Покрытие (оно пока не имеет официального названия) представило собой пленку из полимера (polyglycidyl methacrylate), соединенная с наночастицами серебра. Покрытие можно совместить практически с любой тканью, включая шелк, полиэстер и хлопок.

«Концепция нашего покрытия основана на эффекте лотоса, листья которого известны способностью «самоочищаться», отражая воду и грязь,

– объяснил доктор Фил Браун (Phil Brown). - С нашей разработкой вы будете все еще нуждаться в небольшом количестве воды, чтобы смыть пыль и грязь, но очистка будет более быстрой и менее частой». По словам ученых, покрытие с наночастицами является безвредным для окружающей среды.

Исследователи также пробуют ввести в состав покрытия антибактериальные частицы, которые могут помочь в борьбе с неприятными запахами или сигаретным дымом [88].

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт хлопчатобумажной промышленности» (ФГУП ЦНИХБИ) и ЗАО «Красная заря» (Москва) разработали белье с использованием специальных полиэфирных биоактивных микрофиламентных нитей Trevira с интегрированными в структуру нитей ионами серебра [89].

Структура лицевой стороны полотна сформирована из хлопка, изнаночная – из полиэфирных нитей. Оптимальное содержание полиэфирных биоактивных нитей (50%) обеспечивает изделиям активную защиту от микроорганизмов и соответствие высочайшим требованиям комфортности. Изделия прекрасно отводят влагу наружу и пропускают воздух, предотвращая образование неприятного запаха, характеризуются хорошей растяжимостью и облегачаемостью, приятным мягким грифом.

В нескольких научных институтах мира разрабатываются ткани с серебряной нитью. В структуру нити, разработанную в итальянской компании MITI, вводится керамическая добавка, обеспечивающая антибактериальный эффект путем излучения серебряных ионов. Ткань может быть использована для пошива спортивной одежды, вставок в обувь, нижнего белья. Антимикробные свойства изделий подтверждены сертификатом Института гигиены и бактериологии при Исследовательском институте Гогенштейна (Германия). Компания Welspun (США) представила волокно, включающее серебросодержащий материал silvershine на основе высокосортового хлопка, который сочетает мягкость с антибактериальными свойствами.

Компания Sharper Image (США) представила шлепанцы с термочувствительной губчатой стелькой, которая принимает форму подошвы владельца. В губчатые стельки Viscoelastic внедрены микроскопические частицы серебра, которые уменьшают количество бактерий и запах.

С целью оценки возможных рисков воздействия наномодифицированного серебром текстиля на организм человека было изучено действие на покрытия наномодифицированного текстиля трех моделируемых жидкостей пота. Характеристика и определение количества использованных наноконпонентов были выполнены при этих условиях. Результаты показывают, что наносеребро могло отделиться от поверхности ткани и выделиться в окружающую среду при моделируемых значениях рН и состава пота. Концентрация наночастиц серебра повышалась по мере проведения

процесса, в то время как основные показатели существенно менялись при различных значениях pH. Кроме того, в трех моделируемых средах, формы наносеребра были различны. В кислотном растворе серебро выступает в виде частиц и ионных форм. В щелочном растворе конечное состояние серебра представляет собой главным образом серебряные ионы. В соленом растворе, несмотря на частичное скопление, количество выпущенного серебра сохраняется в форме наночастиц. Эти результаты также показывают, что риски воздействия наносеребра на окружающую среду намного выше в условиях высокой ионной интенсивности, чем в других условиях. Данный результат дает важную оценку степени риска наносеребряного текстиля и играет особую роль для экологических исследований наносеребряной дисперсии [91].

Для оценки антибактериального эффекта провели испытание с отбеленными и мерсеризированными хлопчатобумажными тканями. В первой фазе выполнено окрашивание хлопчатобумажных тканей синим кубовым красителем Bezathren Blau (BCE), а во второй - окрашенные ткани были погружены в коллоидный раствор серебра. Коллоидное серебро было подготовлено путем синтеза из  $\text{AgNO}_3$ , восстановленного  $\text{NaBH}_4$ . Исходные хлопчатобумажные ткани были также погружены в коллоидный серебряный раствор. Далее было проведено сравнение количества серебра на исходных и на окрашенных кубовым красителем хлопчатобумажных тканях. Индуктивно соединенная плазменная масс-спектрометрия показала, что содержание серебра, было почти в два раза выше на окрашенных и модифицированных серебром хлопчатобумажных тканях. Все образцы (исходный и окрашенный), обработанные в коллоидном серебряном растворе, показали превосходный антибактериальный эффект. Поверхности волокна были изучены с помощью растрового электронного микроскопа. Были также изучены механические свойства окрашенных и модифицированных тканей и прочность сравниваемых с ними образцов [92].

В попытке использовать первоначальные минимальные концентрации наночастиц серебра для того, чтобы обработать ими текстиль и достигнуть максимальных концентраций на материале, подвергались обработке плазмой низкого давления CF 4 образцы отбеленной и мерсеризированной хлопчатобумажной ткани. Концентрации серебра на тканях были определены методом ICP-MS (индуктивно соединенная плазменная масс-спектрометрия), морфологию поверхностей волокна исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (SEM). Для оценки поверхностных химических изменений использовали метод спектроскопии фотоэлектрона рентгена (XPS). Антибактериальный эффект тканей, обработанных серебром, был проверен против бактерий *Enterococcus faecalis* и *Pseudomonas aeruginosa*. Лучшие результаты в рассматриваемом опыте показала хлопчатобумажная ткань с серебряными частицами размером 30 нм. Результаты показывали эффективность плазменной обработки поверхно-

сти ткани, которая вызвала высокую степень диффундирования серебряных частиц. Цветные измерения окрашенных образцов показали, что СВ 4-плазма не изменяет цвет окрашенного хлопка. Механические свойства хлопка также остаются неизменными после плазменной обработки [93].

В работах [94 - 103] показаны физическая и математическая модели процесса взаимодействия наночастиц серебра с ВЧИ плазмой пониженного давления и установленные с их помощью закономерности плазменного распыления наночастиц. Установлено, что обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления способствует активации функциональных групп белка и наночастиц серебра, в результате чего происходит насыщение поверхностного слоя материала наночастицами серебра и их связывание путем образования комплексных соединений с белком. В результате модификации наблюдается снижение энергии поверхности, что обеспечивает ее водонепроницаемость, происходит максимальное увеличение показателя прочности. Кроме того, обработанный материал демонстрирует высокие бактерицидные свойства. Сочетание ВЧЕ и ВЧИ плазмохимической модификации обеспечивает материалу мягкую, легкую и прочную кожаную ткань с высокой бактерицидностью.

Отмечено, что использование серебра в форме наночастиц обеспечивает бактерицидное действие при концентрациях серебра в сотни раз ниже, чем концентрация его в виде растворов, что позволяет избежать побочных эффектов и снизить токсичность используемых материалов. Нанесением наночастиц на текстильные волокна можно получить модифицированные материалы, проявляющие выраженные антимикробные свойства. Однако важной задачей является обеспечение фиксации наночастиц серебра на модифицируемых поверхностях.

Перспективными стабилизаторами наночастиц металлов являются растворы полимеров. На их основе можно получать полимерные материалы, объединяющие уникальные свойства наночастиц металлов с возможностями полимерного носителя. Исследован процесс фотохимического восстановления наночастиц серебра на поверхности хитозановых пленок, содержащих альдегидные группы. Данный метод позволяет получить наночастицы, обладающие высокой чистотой, и кроме того синтезировать их в твердых средах и при низких температурах.

Наличие в хитозановых пленках, модифицированных глутаровым диальдегидом (ГА) и тетраальдегидным производным сахарозы (ТАСХ), карбонильных групп позволило путем иницированного УФ-облучением химического восстановления ионов серебра осуществить синтез наночастиц металла непосредственно на поверхности хитозановой пленки.

После промывки водой и высушивания при комнатной температуре пленки инкубировали в течение 1 ч в темноте в  $2 \cdot 10^{-2}$  М водном растворе  $\text{AgNO}_3$  при модуле гидрообработки 100 мл/г пленки и, не допуская их вы-

сыхания, в течение 3 мин облучали их нефильтрованным светом ртутной лампы ДРТ -230. Карбонильные группы, возникающие в результате кротонной конденсации ГА или введенные в состав пленки с тетраальдегидным производным сахарозы, являлись восстановителями ионов серебра. Высушивание и хранение пленок после обработки раствором нитрата серебра и облучения проводили в темноте. После инкубирования в растворе  $\text{AgNO}_3$  и УФ-облучения пленки исследованы методом атомно-силовой микроскопии. На поверхности пленок визуализируются наноразмерные частицы, размер которых зависит от природы альдегида и его концентрации.

На поверхности пленки, модифицированной ГА, формируется слой наноразмерных частиц (60-70 нм). Использование ТАСХ приводит к образованию плотного слоя более мелких частиц размером 35 нм. Об иной морфологии наночастиц серебра, образующихся в результате фотохимического восстановления на хитозановой пленке, содержащей ТАСХ, косвенно свидетельствует ее золотистый цвет. При этом пленки, содержащие ГА, после набухания в растворе  $\text{AgNO}_3$  и облучения УФ-светом приобретали серо-металлический цвет.

Снижение размеров частиц серебра может быть связано с большим содержанием в ТАСХ карбонильных групп, участвующих в фотохимическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^{(+1)}$ , в объеме и на поверхности хитозановой пленки. Увеличение концентрации ГА вызвало рост концентрации наночастиц на поверхности пленки с одновременным уменьшением их размеров. В отсутствие сшивающего реагента наночастицы на поверхности хитозановой пленки не наблюдались.

Тонкие хитозановые пленки, содержащие наночастицы серебра, были сформированы на поверхности нетканого материала из полипропилена. После двукратной водной обработки полученного материала была изучена его антимикробная активность по отношению к *Staphylococcus aureus*. Испытания, проведенные в темноте при  $37^\circ\text{C}$ , показали зону задержки роста микроорганизмов, в 2 раза превышающую размеры образца. При использовании материала, полученного в отсутствие карбонилсодержащих соединений, подавления роста микроорганизмов в зонах соприкосновения со средой не наблюдалось.

Данный метод позволяет за счет одновременно протекающих процессов синтеза наноразмерных частиц серебра и их фиксации на поверхности хитозановой пленки получать пленочные и волокнистые материалы, сочетающие биосовместимость хитозана с биоцидными свойствами наночастиц серебра.

## **1.8. Защита шерсти от повреждения насекомыми**

Шерсть повреждается не только микроорганизмами, но и насекомыми. Она служит средой обитания и питания насекомых типа кератофагов, к

которым относятся платяная моль различного вида и жучки-кожееды.

Сам по себе кератин не является пищей для этих насекомых. Предварительно он с помощью набора ферментов разрушается сначала по дисульфидной связи, а затем и по пептидным связям до аминокислот, которые и усваиваются этими насекомыми. Это приводит к разрушению шерсти. После полного циклического развития: яйцо, личинка, куколка, насекомое вновь откладывает яйца, и цикл повторяется. Повреждение субстрата происходит только личинками. Самка моли откладывает яйца в том же месте, где она жила в фазе личинки, т.е. популяция моли живет на одном и том же месте, что и вызывает локальное разрушение субстрата вплоть до образования дырок. Одна самка за один раз откладывает в среднем 150 яиц, а за ГД в благоприятных случаях развития дает 4-5 поколений [15].

По-иному ведут себя жучки. Молодой жучок покидает шерсть как среду обитания, так как он питается пылью, нектаром, и летит на свет. После стадии вызревательной кормежки световая реакция жучка меняется на отрицательную фотоактивность и он летит в темноту, находит субстрат и откладывает яйца. Поэтому жучки меньше повреждают шерсть.

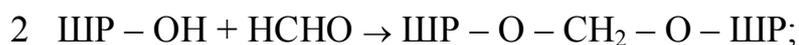
На особенностях жизнедеятельности насекомых основываются и методы борьбы с ними. Для прямой борьбы используют вещества, являющиеся инсектицидами, т.е. ядами для этих насекомых. Яды подразделяются на три группы в зависимости от механизмов их действия:

- отравляющие дыхательную систему;
- контактные, проникающие через покров тела;
- пищевые, действующие в пищевом тракте насекомых.

Нафталин действует на дыхательную систему. Недостатками его являются – сильный запах, длительность, возможна токсичность и для человека.

Поэтому перспективны другие способы:

- химическая модификация шерсти. Усиливают бисульфидную связь, сшивая, например, формальдегидом



- использование антиметаболитов; они похожи на витамины, нарушают обмен веществ, например: имидазол, бензолсульфонамид;
- гигиеническая отделка, препятствующая развитию микроорганизмов, так как продукты жизнедеятельности их являются питательной средой для насекомых.

Основное требование к таким препаратам – возможность их использовать в жидкостных процессах, поэтому они водорастворимы, содержат

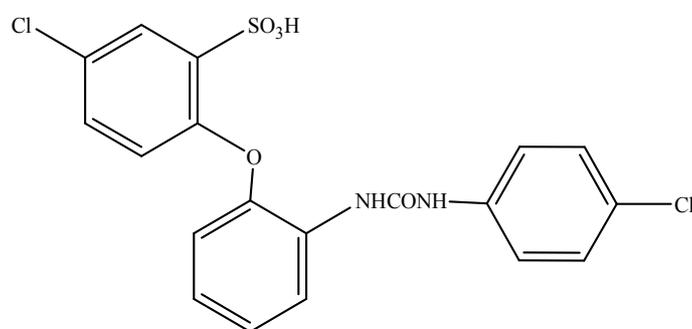
сульфо-, сульфамидные трифенилметановые группы. Большинство препаратов содержат одну или более атомов хлора.

*Придание шерсти устойчивости к моли, микроорганизмам и биоцидных свойств.* Шерсть – среда для размножения личинок моли, ковровых и меховых жуков. Поэтому шерсть в большей части подвергают специальным обработкам, предотвращающим ее повреждение этими насекомыми. Выделяют два типа обработок:

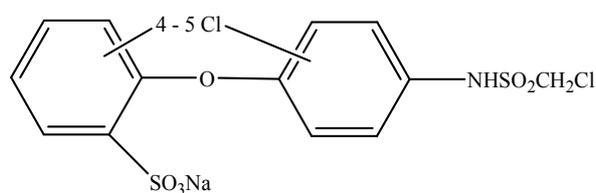
– модификация дисульфидных наиболее чувствительных связей в кератине. Их восстанавливают и затем алкилируют;

– использование соединений с инсектицидными свойствами. Соединения должны быть нелетучи, малотоксичны для человека, устойчивы на волокне:

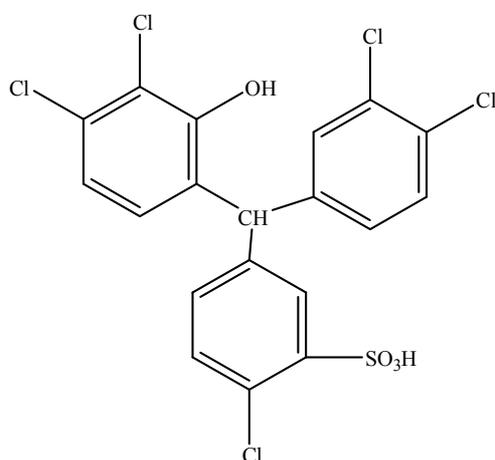
митин FF фирмы Циба – Гейги (Швейцария)



молантин П

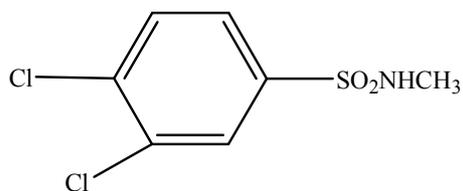


эвлан N



Обычно при крашении вводят 1-1,5% молантина II или 2% других препаратов, причем молантином II обрабатывают до крашения в слабослой среде при 45°C или после крашения в тех же условиях. Остальные препараты обычно используются одновременно с крашением.

Ряд препаратов не растворимы в воде и используются в виде порошков, эмульсий, например ДДТ, эвлан AL:



Эффективен диелдрин, Cl-производное нафталина. Используются и неорганические соединения, ClF<sub>3</sub>, фторантимонат NH<sub>4</sub>, гидрофторида K.

Шерсть также подвержена микробиологическому повреждению, в основном, тремя видами микроорганизмов, грибами и бактериями. Химически обработанная шерсть легче повреждается микроорганизмами, красители, содержащие остатки биоцидных соединений – салициланилида, фурана, 8 – оксихинолина.

*Придание антимикробных свойств целлюлозным волокнам.* Литература описывает несколько способов модификации целлюлозных волокон для придания им антимикробных свойств:

- окислительные процессы;
- синтез микробиологической целлюлозы;
- введение металлических наночастиц;
- получение различных антимикробных покрытий.

Для покрытий целлюлозных хлопковых волокон наиболее популярны в настоящее время хитин и его производное – хитозан [104, 105]. Хитозан обладает многими преимуществами на хлопке и вискозных волокнах из-за его нетоксичности, биоразлагаемости и биосовместимости.

Будучи природно возобновляемым ресурсом, хитозан является поликатионным биополимером с хорошо выраженным биоцидным эффектом и с широким спектром биологической активности, включая антибактериальные и антигрибковые свойства [105].

На антибактериальные возможности могут оказывать влияние два важных структурных параметра: степень деацелирования (СД) и молекулярная масса (М.м.). Антибактериальная активность хитозана увеличивается с ростом СД благодаря большому числу ионизированных групп [106]. В работе [107] показано, что с увеличением молекулярной массы хитозана скорость уменьшения бактерии возрастает.

Кроме степени деацелирования и молекулярной массы, движущими силами хитозановой антимикробной эффективности являются доступность

аминогрупп. В кислых растворителях кислые аминогруппы в хитозане становятся четвертичными аммониевыми группами, которые обуславливают через поверхностные взаимодействия ингибирования роста некоторых бактерий, включая грамм – отрицательные и грамм – положительные. Предложены два механизма антибактериальной активности хитозана, из которых основным является механизм действия которого определяется количеством активных аминогрупп. Согласно одному механизму поликатион молекулы хитозана взаимодействует с бактериальным метаболизмом накладываясь на поверхность клетки. По другому механизму происходит связывание хитозана с бактерией [107], ингибируя ее развитие.

Таким образом, основная ответственность за антибактериальную эффективность волокон лежит на аминогруппах благодаря их взаимодействию с отрицательно заряженными клетками бактерий и, следовательно, важно установить соответствующие аналитические методы определения и распределения между доступными и поверхностными аминогруппами комплекса с хлопковым волокном. Наиболее точен спектрофотометрический метод анализа с красителем кислотным оранжевым и полиэлектролитным титрованием.

Экологические требования постоянно усиливаются, между тем как состояние внешней среды постоянно ухудшается. При этом в процессе эксплуатации, хранения, переработки многие материалы, в том числе текстильные, (бытовые технические и специальные ткани трикотажные покрытия, прокладки, канаты, изоляционные и обивочные материалы, ковры, паласы и др) подвергаются деструктивному действию микроорганизмов.

Жизнедеятельность бактерий и грибов вызывает снижение прочности текстильного материала, изменение окраски, появление пятен и затхлого запаха.

При активной защите биоцидные препараты способствуют уничтожению микроорганизмов. Микробиологические повреждения текстильных материалов вызываются бактериями, простейшими, водорослями, антипомикцетами и плесневыми грибами, относящимися к родам *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*.

В своем большинстве грибы растут при температурах 24 – 45°C, минимум 0°C и влажности 96 – 98% в присутствии углеродсодержащих соединений, соединений фосфора, азота, калия, магния, железа и микроэлементов. Разрушение полимеров под действием микроорганизмов, точнее ферментов, выделяемых ими, происходит в результате окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации гидролиза и др. Разные штаммы грибов проявляют наибольшую активность по отношению к реакциям определенных типов. Например, грибы рода *Aspergillus* и *Penicillium* наиболее легко разрушают материалы, легко подвергающихся окислению. Грибы рода *Trichoderma* активно подвергают разрушению материалы с эфирными связями.

Повреждение материалов плесневыми грибами происходит в резуль-

тате действия их органических кислот а также метаболитов, ферментов и разрастающимся мицелием. На первом этапе воздействия микроорганизмов на текстильный материал происходит их адсорбция на поверхности субстрата. Играет роль и электрический заряд волокна. Фунгициды должны оказывать воздействие, по крайней мере, на один жизненно важный для гриба процесс, например, ингибировать биосинтез белка, выделение метаболитов, тормозить синтез кислот, активность процесса дыхания. На молекулярном уровне фунгицид может взаимодействовать с активными группами ферментов (амино-, сульфгидрильными и др.) по реакциям замещения, тем самым нарушая их свойства и функционирование. Многие галогены и серосодержащие фунгициды вызывают у ряда микроорганизмов снижение скорости дыхания. Органические фунгициды, взаимодействуя с амино- и сульфгидрильными группами белков наружной мембраны клеток, изменяют ее проницаемость.

*Методы испытания биологической активности текстильных материалов.* Методы оценки биологической активности текстильных материалов подразделяются на две группы:

- оценка защиты человека от инфекций, вызываемых воздействием микроорганизмов;
- оценка защиты самого текстильного материала от повреждающего действия микрофлоры.

В свою очередь, методы испытаний текстильных материалов по отношению к микрофлоре также подразделяются на два метода:

- прямое и косвенное определение количества микроорганизмов, сохраняющих свою жизнедеятельность на обработанном текстильном материале;
- оценка по анализу продуктов жизнедеятельности бактерий и грибов.

Из косвенных определений биологической активности наибольшее распространение получил метод агаровых пластин. В этом методе образцы текстильной ткани помещают на агар, содержащий питательное вещество в чашках Петри, заражают тест- культурами микроорганизмов и выдерживают в термостатируемых условиях при 37° С в течение 24 ч. Затем оценивают антимикробную активность посредством фиксации зоны задержки роста микроорганизмов (в ингибиторной зоне). Наиболее часто при этом используют золотистый стафилококк, являющийся представителем грамположительной микрофлоры, а также кишечную палочку, являющуюся представителем грамотрицательной микрофлоры.

При определении активности материала по отношению к патогенным грибам в качестве тест-культуры часто используют дрожжеподобные грибы, а заражения образцов проводятся капельным или аэрозольным методом.

В случае применения капельного метода тест-образцы помещают в

стеклянный сосуд, заражают раствором, содержащим рассчитанное количество микроорганизмов и выдерживают 45 – 60 мин. Затем с помощью физиологического раствора смывают микроорганизмы и высеивают их на питательную среду. Через 24 – 48 ч термостатирования при температуре 37° С подсчитывают число развивающихся колоний.

При испытании аэрозольным способом образцы заражают распылением определенного количества микроорганизмов.

По второму методу оценки микробиологической активности текстильных материалов оценку проводят, анализируя продукты жизнедеятельности бактерий либо по изменению рН культуральной жидкости, либо по ее светопрозрачности.

Следует отметить, что наиболее важным фактором биоповреждаемости текстильных материалов является действие плесневых грибов, поэтому главным образом оценивают микостойкость материалов. Оценка проводится в природных и лабораторных условиях. В природных условиях материалы закапывают в почву и выдерживают определенное время – от нескольких суток до нескольких лет. В лабораторных условиях испытания проводят почвенным методом, при котором образец с нанесенным на его поверхность слоем активированной почвы, состоящей из равных частей песка, конского навоза и садовой земли, помещают в камеру на 14 дней при температуре 24 – 26°С и влажности 98%. Тестом является изменение разрывной нагрузки образца (ГОСТ 9.060-75). Чашечный метод МЭК используется при инкубировании при температуре 29 – 30°С и относительной влажности 95 – 100%, образцов инфицированных водной суспензией смеси спор нескольких видов плесневых грибов: *Aspergillus niger*; *Aspergillus amstelodami*, *Paecilomyces varioti*; *Stachbotrys atra*; *Penicillium brevi* – compactum; *Penicillium*, *Cyclopium* *Chaetomium globosum*. Длительность инкубации 28 дней.

### **1.9. Защита хлопка от биоповреждений**

Учитывая большие объемы хлопка в мире, важной задачей, в частности, закупок его и хранения является определение качества хлопкового волокна. В настоящее время один из его основных показателей – клейкость. Это связано с тем, что основная причина поражения хлопкового волокна заключается в действии бактерий и микроскопических грибов, что позволяет использовать микроорганизмы при визуальной, т.е. классерской оценке хлопка. Виды такого волокна в раскрытой коробочке хлопка и в кипах приведены соответственно на рис.1.21 пунктиром обозначена зона распространения мицелия микроскопических грибов и 1.22. Термин ВЗМГ, обозначающий видимое заражение микроскопическими грибами, предназначен для обозначения биозаражения хлопкового волокна, называемого в Средней Азии «черная шира» [126].

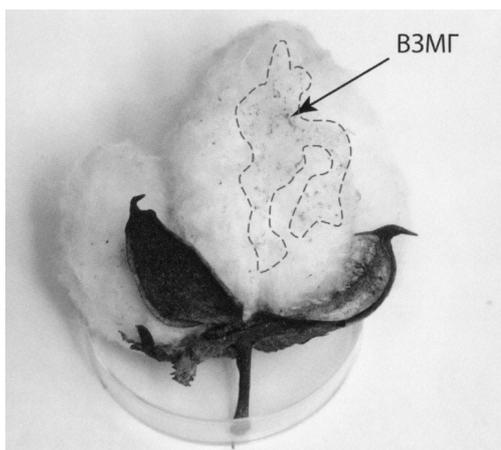


Рис. 1.21. Видимое заражение микроскопическими грибами хлопкового волокна сорта АС-1: на поверхности волокна раскрытой коробочки хлопчатника



Рис. 1.22. Видимое заражение микроскопическими грибами, обнаруживаемое на хлопковом волокне классером; пробы, отобранной из запрессованного в кипы хлопкового волокна

Механизм развития и распространения биозаражения хлопка представлены на рис.1.23.

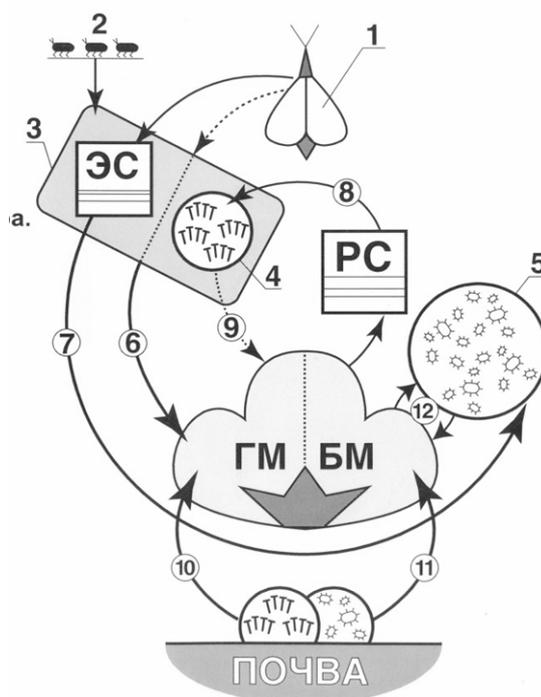
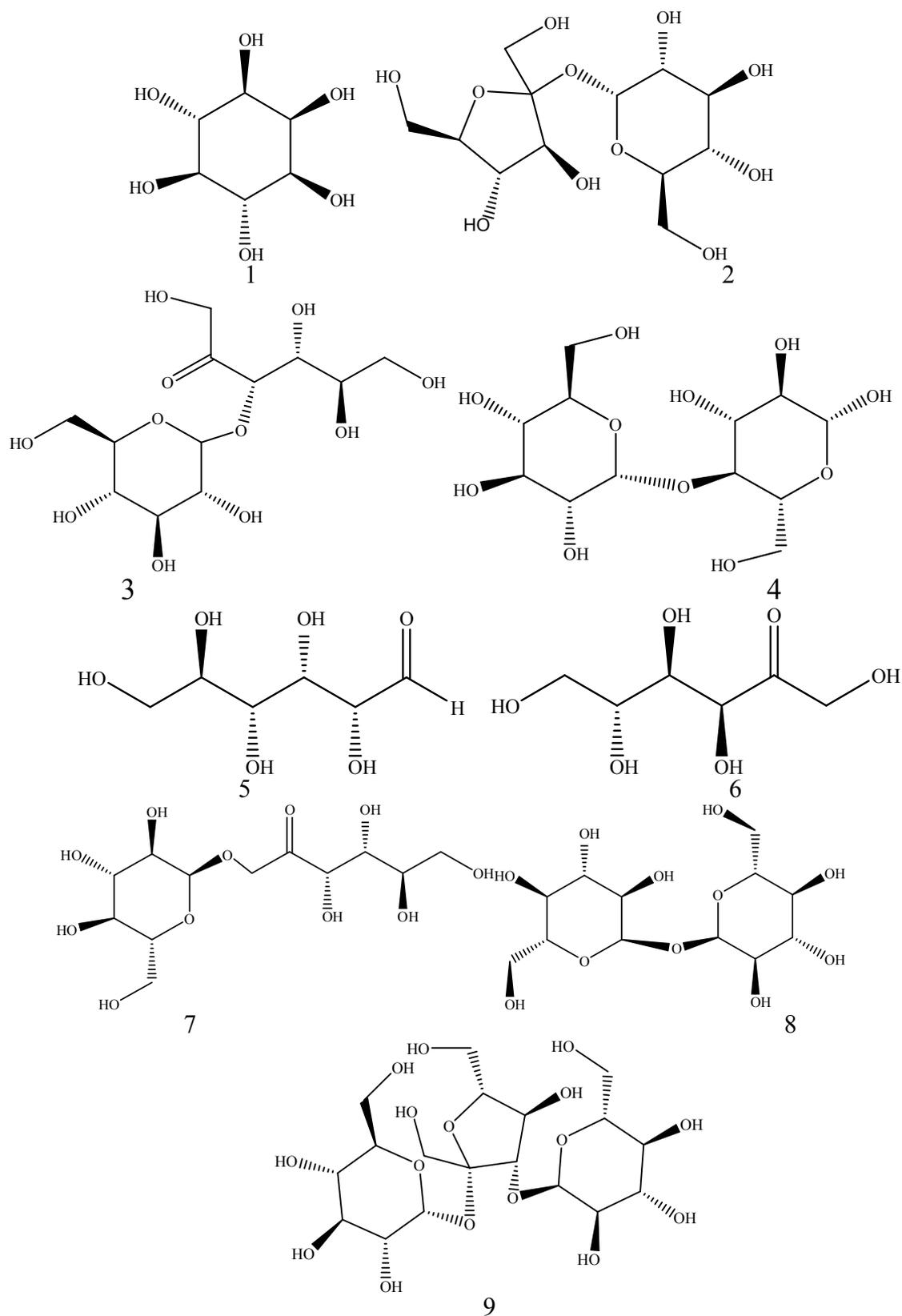


Рис. 1.23. Механизм развития и распространения биозаражения хлопка:  
 1 – белокрылка; 2 – тля; 3 – ВЗМГ; 4 – микроскопические грибы; 5 – бактерии;  
 6 – биозаражение; 7 – питание бактерий; 8 – питание грибов; 9 – продукты жизнедеятельности грибов; 10 – перенос грибной микрофлоры из почвы; 11 – перенос бактериальной микрофлоры из почвы; 12 – биодеструкция. ЭС – энтомологические сахара; РС – растительные сахара; ГМ – грибная микрофлора; БМ – бактериальная микрофлора

Структурные формы сахаров, обнаруженных на хлопковом волокне,

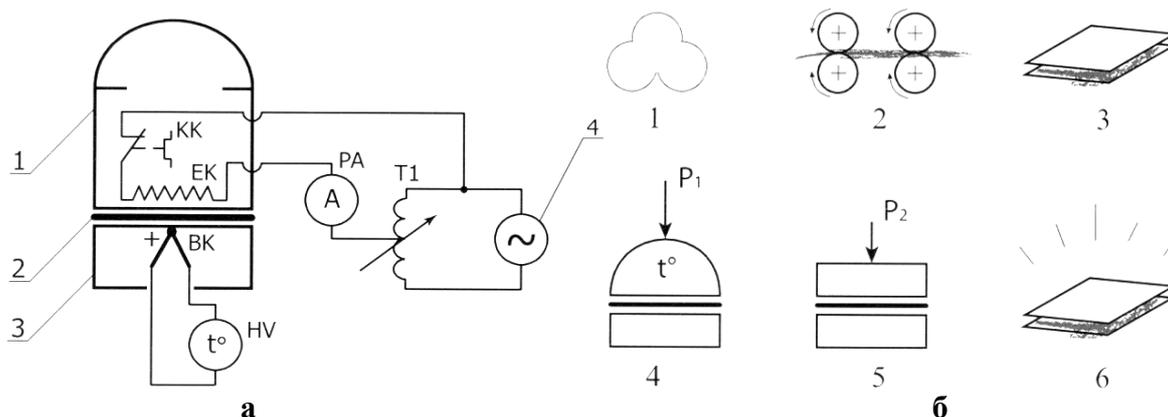
приведены на рис. 1.24. В скобках указаны температуры их плавления.



**Рис. 1.24. Сахара и инозит, обнаруженные на хлопковом волокне; растительные сахара: 1–инозит (220-228 °С); 2–сахароза (184°С); 3 – тураноза (170°С); 4 – мальтоза (102°С); 5 – глюкоза (156-158°С); 6 – фруктоза (103-105°С); 7 – трегалюлоза (48°С); 8 – трегалоза (97°С); 9 – мелицитоза (152°С)**

Следует отметить, что углеводы 1÷4 образуются в процессе роста хлопкового волокна, а углеводы 5,6 – в медовой росе главным образом за счет действия микроорганизмов (энтомологические сахара), углеводы 7,8,9 – энтомологические растительные сахара, встречающиеся в «медовой росе».

Метод упрощенной схемы термодетекции по показателю клейкости приведен на рис.1.25.



**Рис.1.25. Метод упрощенной термодетекция (УТД):**

**а** - принципиальная схема установки УТД: 1 – установка термоэлектрическая; 2 – проба-пакет; 3 – столик из термоизолятора (дерево); 4 – источник переменного тока; ЕК – теплоэлектронагреватель; Н – индикатор температуры; Т<sub>1</sub> – лабораторный автотрансформатор; КК – контакт термореле; ВК – датчик тепловой; РА – амперметр; **б** - схематическое представление порядка проведения испытаний методом УТД: 1 – отбор проб по ГОСТу 53234-2008; 2 – выравнивание волокон пробы; 3 – формирование пробы-пакета; 4 – фаза нагревания; 5 – фаза формирования; 6 – фаза остывания

Ниже приведены основные параметры испытания методом термодетекции (УТД):

	УТД
Масса одной пробы (прочес), г.....	1,0
Размер рабочей зоны, мм х мм .....	100 х100
Площадь рабочей зоны, см <sup>2</sup> .....	100±1
Температура нагрева, Т°С.....	84±4
Время нагрева, с.....	15±1
Нагрузка при нагреве, Р <sub>1</sub> ( ).....	250±50
Время остывания, с.....	15±1
Нагрузка при остывании, Р <sub>2</sub> ( ).....	45±5

### 1.10. Репеллентная обработка текстильных изделий

Репеллентную продукцию, выпускаемую в виде спреев, лосьонов и эмульсий, наносят как на открытые участки кожи, так и на одежду. Первый вариант – обработка кожного покрова – более традиционен, но в то же время и более опасен для человека, поскольку сопровождается впитыванием репеллентов в организм. Поэтому в соответствии с требованиями ОСТа 6-15-947-92 (Средства для защиты от укусов летающих кровососущих насекомых) на упаковках бытовых препаратов указывается предупредительная информация, о том что пользоваться ими можно не более 2-3 раз в сутки, а малолетним детям, и женщинам в период беременности и лактации применять не рекомендуется.

Эффективность обработки репеллентами текстильных изделий известна, например, благодаря широкому распространению в 30-60-х годах прошлого века сеток Павловского, которые изготавливались из рыболовецкой клетки с довольно крупным размером ячейки. Благодаря пропитке диметилфталатом, диэтилтолуамидом или другими веществами, относящимися к группе фумигационных (испаряющихся) репеллентов, сетки Павловского предохраняют лицо и шею от атаки насекомых.

Большое влияние на летучесть и продолжительность действия репеллентов оказывает изменение температуры поверхности испарения активного вещества. Экспериментально установлено, что при повышении температуры с 20°C (одежда) до 36°C (тело человека) давление насыщенных паров и скорость испарения одного из наиболее широко распространенных репеллентов - диэтилтолуамида – возрастает в 3 раза. При нагревании до 50°C (например, поверхности палатки солнечным излучением) летучесть увеличивается в 30 раз.

Неправильно было бы думать, что интенсификация испарения идет на пользу основной задаче отпугивания насекомых. Как показано на рис. 1.26, фактический поток испарения репеллентов значительно превышает уровень, минимально необходимый для предотвращения атаки насекомых ( $P_{min}$ ). По мере уменьшения содержания диэтилтолуамида в конденсированной фазе снижается и поток его испарения. При стандартных нормах нанесения препаратов на кожу минимальный уровень достигается через несколько часов после обработки. В случае нанесения репеллентов на одежду этот показатель увеличивается до 2 -5 суток. Однако такой продолжительности защитного действия недостаточно для организации производства текстильной продукции с репеллентными свойствами, хотя спрос на нее имеется.

В ассортименте ряда швейных предприятий России имеются модели спецодежды «от комаров», «противомоскитные» или «противоэнцефалитные» костюмы, которые специальными отпугивающими веществами не обрабатываются. Проникновению клещей препятствуют лишь вшивные

резинки в капюшоне, на рукавах и брюках. Защитные свойства такой одежды относительно и достигаются они в ущерб комфортности потребителя.

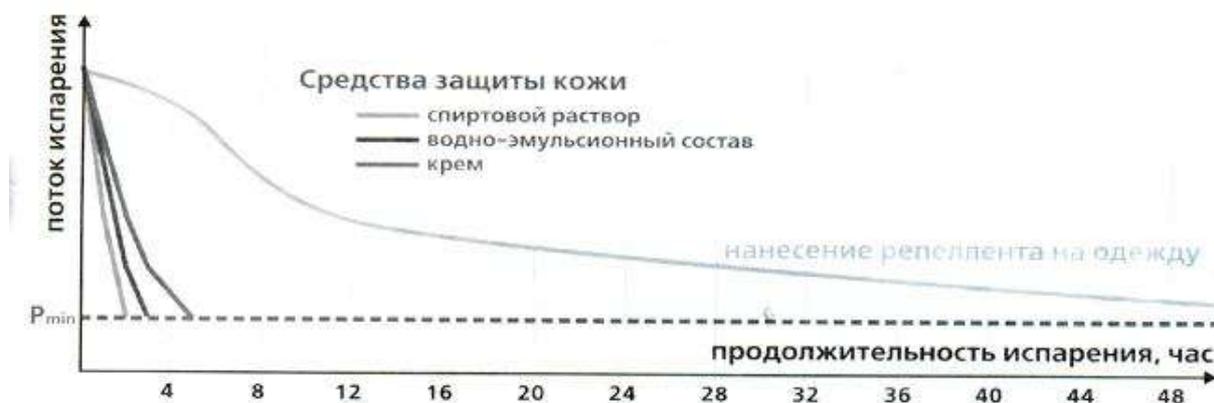


Рис. 1.26. Средства защиты кожи

Примером другого подхода к решению проблемы является туристическое снаряжение фирмы Palsa Outdoor Products, Inc. (США), выпускаемое в продажу в герметичной упаковке с вложенной кассетой, которая содержит 2 унции репеллента. Изделие на пути к потребителю впитывает в себя пары отпугивающего вещества и приобретает репеллентные свойства к моменту эксплуатации, сохраняя их в течение 4-6 недель. Для возобновления этих свойств по мере утраты первоначальной защиты фирма предоставляет запасные кассеты с репеллентами. Секрет достижения столь продолжительного защитного действия фирма не раскрывает.

Нанесение репеллентов фумигационного действия на ткани в текстильном отделочном производстве неприемлемо. Оно приводит к загазованности помещений, а репеллент к моменту попадания изделия к потребителю полностью испарится. Даже обработку швейных изделий необходимо проводить с учетом высокой летучести препаратов, а работы, связанные с упаковкой пропитанных изделий, кажутся малооправданными без существенного увеличения продолжительности действия отпугивающих веществ.

Установлено, что основной недостаток нанесения репеллентов на неподготовленное текстильное изделие — значительные неэффективные потери активного вещества, связанные с неравномерным его выделением в окружающую среду и многократным превышением потока испарения, необходимого для отпугивания насекомых. Оптимальным был бы вариант, когда во внешнюю среду с постоянной скоростью выделяется минимально необходимое количество паров репеллента ( $P_{\min}$ ). На практике эти условия реализовать невозможно в связи с колебаниями температуры воздуха и влажности, наличием ветра и т.д. Поэтому необходимо небольшое превышение величины  $P_{\min}$ . В случае 1,5 ... 2-кратного избыточного нанесения

репеллента на ткань без специальной отделки (первый ряд столбцов на диаграмме) выход на пороговый уровень  $P_{\min}$  наблюдается на вторые сутки после обработки. Увеличение продолжительности действия одноразовой обработки до 5 суток сопряжено как минимум с шестикратным превышением начального потока испарения диэтилтолуамида (второй ряд диаграммы). Не случайно в обычной практике люди предпочитают использовать частые повторные нанесения репеллентов на изделие.

Разработки ивановских ученых базируются на результатах фундаментальных исследований способности репеллентов к различным видам межмолекулярных взаимодействий. Определены группы веществ, способных к лабильному связыванию диэтилтолуамида в сольватоккомплексы и благодаря этому замедляющих и выравнивающих поток его испарения. Найден эффективный метод структурной модификации репеллентов в растворах и на текстильном материале, в результате которой при меньшей начальной концентрации отпугивающих веществ в волокне продолжительность до момента достижения  $P_{\min}$  может быть значительно увеличена. По данным проверки в ОАО «НИЦбытхим» (Москва), длительность отпугивающего действия ткани при стандартной норме расхода репеллентного препарата  $20 \text{ г/м}^2$  в случае предварительного нанесения модифицирующего соединения достигает 2 месяцев.

Разработана двухстадийная технология придания устойчивых репеллентных свойств текстильным изделиям из ассортимента туристического, рабочего, военного и других видов специального снаряжения: специальная отделка ткани на отделочных текстильных предприятиях; аэрозольное нанесение репеллентов на готовые швейные изделия с герметичной их упаковкой.

Учитывая наличие на текстильных предприятиях швейных цехов, перерабатывающих собственную продукцию, такая схема представляется вполне реализуемой. В то же время и специализированные швейные предприятия могут получать от текстильщиков ткани с новым видом отделки, который улучшает эксплуатационные свойства соответствующего ассортимента спецодежды. При этом вместо обычных противоэнцефалитных костюмов можно использовать одежду более удобной конструкции с распашной курткой и брюками обычной модели без уплотняющих резинок. Поскольку речь идет о летней форме одежды, безусловно, такая модель более предпочтительна. Экспериментальная партия костюмов с устойчивой репеллентной отделкой изготовлена для работников ЗАО «Архангельск-георазведка». Костюмы поступали к потребителю в пакетах, предупреждающих преждевременное испарение репеллентов. Срок хранения изделия в герметичной упаковке – не менее 3 месяцев.

Следует отметить также, что вещества, наносимые на стадии базовой отделки тканей, малорастворимы в воде. Поэтому они остаются на ткани после проведения мокрых обработок и стирок и обеспечивают возобновле-

ние пролонгирующего действия при повторных нанесениях репеллентов.

Специальная отделка ткани позволяет организовать промышленный выпуск спецодежды, палаток, штор, занавесей и других текстильных изделий с устойчивыми репеллентными свойствами и при этом обеспечить: увеличение продолжительности отпугивающего действия бытовых репеллентных препаратов в 10 – 60 раз; снижение на 15 – 20% расхода репеллентных препаратов в сравнении с существующими нормами нанесения их на предметы одежды; многократное возобновление пролонгированного защитного действия репеллентов после 10 стирок изделия в процессе его эксплуатации.

Нанесение модификаторов диэтилтолуамида на текстильных предприятиях может быть совмещено с классическими процессами аппретирования или водоотталкивающей отделки тканей. Для обработки готовых швейных изделий необходимо оборудование для распыления раствора репеллентов и упаковки продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Самцов А.В., Барбинов В.В.* Дерматовенерология. - СПб.: СпецЛит, 2008.
2. *Барбинов В.В., Иванов А.М., Раводин Р.А.* с соавт. Результаты изучения в Военно-медицинской академии антимикробных свойств вещевого имущества, изготовленного из тканей, обработанных биоцидным препаратом Санитайзед Т99-19. Кр. Ст. под эгидой Ассоциации «СИЗ» «Инновационные подходы в производстве тканей для обеспечения гигиеничности, комфорта и защитных свойств одежды в сфере медицины, сервиса и пищевой промышленности» в рамках XII Международной выставки «Безопасность и охрана труда-2008», 04.12.2008; М.: ВВЦ, - 2008.
3. *Боссарт М.* Гигиеническая защита текстильных материалов. ((Рос. Хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева); - 2002: Т. XLVI. - №2. - С. 62-65.
4. *Mebes B.* Antimikrobielle Ausruestung von Textilien fuer den Spatalbereich. Textilveredlung, 26.-1991.-№10, S. 326-329.
5. *Kehri J., Mebes B.* Die hygienische Ausruestung funktioneller Bekleidung. Textilveredlung, 25.-1990.-№9, S. 276-278.
6. *Гажева А. В., Кожевников В. В. и др.* Инфекционная безопасность в медицинских учреждениях. М.: ЦНИИ организации и информатизации здравоохранения Росздрава, 2005.-С.70.
7. *David H., Bergey.* Bergey's Manual of Determinative Bacteriology.- 9<sup>th</sup> ed.,-Lippincott Williams&Wilkins, 1994.
8. The European Biocidal Products Directive (98/8/EC), 1998.
9. *Zimmermann D.,* Sanitized – more than clean. A hygienic solution for medical workwear, 1.-5.12.2008, М, 2008.
10. Pruefung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren, Hygiene und Medizin, 14 (1989), S. 438-443.
11. Оценка эффективности антимикробных тканей методом «агаровых пластинок». Методы испытаний дезинфекционных средств для оценки их безопасности и эффективности, 1998, п. 2.1.13.
12. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. М., 2003.
13. Стандарты методов испытаний SN 195920, ААТСС 147, JIS L 1902, ASTM E 21-49.
14. *Разуваев А.В.* Биоцидная отделка текстильных материалов. ((Рынок легкой промышленности. – 2009. - №64, - С.22-25.
15. *Кричевский Г.Е.* Деструкция и стабилизация текстильных материалов на стадии их переработки и эксплуатации. –М.: РосЗИТЛП.1998.- 107 с.
16. *Дмитриева М.Б., Сафонов В.В.* Сравнительная оценка фунгицидного действия некоторых препаратов на текстильные материалы при их реставрации //Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности.

-2012.- №5. – С.89-93.

17. *Синицина Н. П.* Реставрация и консервация археологического текстиля и кожи: разработка методики. В кн. Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском монастыре Московского Кремля. - М. ; Издательство 2009. - Т.1: - с. 213-221.

18. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибиотикам методом диффузии в агар с использованием дисков Минздрава СССР (1983).

19. ГОСТ 9.048-89.

20. National Committee for Clinical Laboratory Standards. Development of in vitro susceptibility testing criteria and quality control parameters. Approved guideline. NCCLS Document M23-A. 1994; 12 (16).

21. *Barry A.L., Thornsberry C.* Susceptibility tests: Diffusion test procedures. In: Murray P., editor. Diffusion test procedures. Washington D.C.: ASM Press; 1993.

22. *Кричевский Г.Е.* Химическая технология текстильных материалов. Т.3. – М.: РосЗИТЛП,- 2002.

23. Mebes В. Antimikrobielle Ausruestung von Textilien fuer den Spatalbereich. Textilveredlung, 26 (1991).10.-S.326-329.

24. *Морыганов П.А.* Теоретическое обоснование и разработка технологии защиты льноволокна от биодеструкции: дисс... канд.техн.наук.- Иваново,- ИХР РАН.- 2009.

25. *Разуваев А.В., Обухов Ю.И.* Методы оценки эффективности биоцидной обработки текстильных материалов. //Рынок легкой промышленности.-2010. - №80.

26. Интернет-энциклопедия Википедия. WWW.wikipedia.ru.

27. *Дмитриева М.Б., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Сафонов В.В.* Эффективный экспресс - метод тестирования препаратов для защиты текстильных материалов от биоповреждений. //Ж. Бутлеровские сообщения. - 2013.-Т.33. - №3: - С.109-115.

28. *Разуваев А.В.* Заключительная отделка текстильных материалов биоцидными препаратами. //Известия вузов. Химия и химическая технология.- Иваново.-2010.-Т.53.- Вып. 8.- С.3-7.

29. Медицинская микробиология. /Под ред. проф. В.Б. Сбойчакова. - СПб.: ВМедА,-2006.-С.472.

30. *Королев С.В., Разуваев А.В., Ширяева Ю.К.* Свременные технологии защиты человека от микозов. //Иммунопатология, аллергология, инфектология.- 2009.- №2.- Т.2.-С.82-84.

31. *Разуваев А.В.* Биоцидная отделка текстильных материалов. //Рынок легкой промышленности.- 2009. -№64. –С.22-25.

32. *Дмитриева М. Б., Сафонов В. В., Кузнецов Д. Н.* Экспресс - метод тестирования тканей на биостойкость. //Ж. Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2013. - №4.

33. ГОСТ 9.049-91. (пластмассы, компаунды, резины, клеи, герметики). ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (Взамен ГОСТа 9.049-75, ГОСТ 9.051-75). Действие: с 01.07.92

34. ГОСТ 9.802-84. ЕСЗКС. Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей. Метод испытаний на грибостойкость с 01.01.85.

35. National Committee for Clinical Laboratory Standards. Development of *in vitro* susceptibility testing criteria and quality control parameters. Approved guideline. NCCLS Document M23-A. 1994; 12 (16).

36. *Разуваев А.В., Циммерманн Д., Барбинов В.В., Иванов А.М.* Бицидная защита текстильных материалов. Докл. на конф. «Состояние и перспективы совершенствования научного и практического обеспечения дезинфекционной деятельности в Российской Федерации»: М.: - Национальная организация дезинфекционистов. - с.75-77.

37. *Решедько Г.К., Стецюк О.У.* Особенности определения чувствительности микроорганизмов диско-диффузионным методом. //Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. – 2003- Т.3. - N 4. – С. 348-354.

38. Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Filamentous Fungi; Approved Standard. CLSI document M38-A. CLSI, Pennsylvania, USA 2002.

39. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания. МУК 4.2. 1890 – 04.

40. *Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I., Dmitrieva M.B., Glotova M.O.* Design, synthesis and investigation of properties of fungicidal dyes. In “Proceedings of higher education institutes. Textile industry technology”, 2011, №7 (336), p. 86-92.

41. *Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Дмитриева М.Б., Глотова М.О.* Реализация стратегии синтеза биоцидных азокрасителей. Сб. Международная научно-практическая конференция «Нано-, биоТ, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности». Текстильная химия – 2011. – Иваново. -2011.

42. *Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Глотова М.О., Дмитриева М.Б.* Опыт реализации комплексного подхода к синтезу биоцидных азокрасителей. //Сб. Международная научно-техническая конференция «Современные технологии и оборудование в текстильной промышленности». (Текстиль – 2011). М: 2011. - С. 127-126.

43. *Дмитриева М.Б., Чмутин И.А. и др.* Определение фунгицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра. //Нанотехника. – 2009. - № 20. С.45-50.

44. *Дмитриева М. Б., Сафонов В.В.* Сравнительная оценка фунги-

цидного действия некоторых препаратов на текстильные материалы при их реставрации. //Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2011. -№7. - С.82-85.

45. Ковальчук Л.С., Акулова Л.К., Афтаева Н.С., Шустрова Н.М. Биоцидная отделка тканей для охраны здоровья людей. //Текстильная промышленность. – 2011.-№5.

46. Plachkov N.S. Bakterizid-Ausruestung von Kunststoffen mittels Silber- und Silberlegierung-Nanopartikeln. Dissertation Universitaet des Saarlandes. Saarbrucken.-2006.

47. Gressler M.S., Fries R. Nanosilber in Kosmetika, Hygieneartikeln und Lebensmittelkontaktmaterialien. Bundesministerium fuer Gesundheit.-Wien.-2010.

48. Sherman L. Winning the battle against bacteria//Compounding World.-2011. №1.-P.16-22/

49. Gladitz M., Reinemann S., Radusch H.-J. Preparation of Silver Nanoparticle Dispersions via a Dendritic-Polymer Template Approach and their Use for Antibacterial Surfac Treatment//Macromol. Mater.Eng.-2009.-V.294.-№3.-P.178-189.

50. Gladitz M., Reinemann S., Bauer J., Radusch H.-J. Preparation of Silver or zinc loaded nanocapsules with core-shell architecture and their application as metalion release agents in plastics leading to antibacterial and fungicidal surface properties. In A. Mandes-Vilas (Edt): Science and Technology against Microbial Pathogens, Proceedings of the International Conference on Antimicrobial Research (ICAR2010), World Scientific Publishing, Singapore.-2011.

51. Reinemann S. Elektrisch leitfaehige und antibacteriell und/oder antimykotisch ausgeruestete Ein- und Mehrschichtfolien mit optimierten Materialeigenschaften fuer die Medizintechnik.ZIM-KU2012104OH0.-2012.

52. Simmons T.J. Antiseptic single wall carbon nanotube bandages//Carbon.-2009.-V.47.-№6.-P.1561-1564.

53. Рабочий проект Федерального закона Об обращении на рынке биоцидной продукции. Жизнь без опасностей.-2010.-№2.

54. Гвоздева А.В. О Директиве 98/8/ЕС Европейского Парламента и Совета о размещении на рынке биоцидной (потенциально опасной продукции). //Жизнь без опасностей.-2010.-№2.-С.75.

55. Интернет-энциклопедия Википедия. [www.wikipedia.ru](http://www.wikipedia.ru)

56. Oeko-Tex Standart News – Textile Vertrauen- Weltweit, edition Muenich, ITMA, 13-20.09.2007.

57. Oeko-Tex news, [www.oeko-tex.com](http://www.oeko-tex.com).

58. Разуваев А.В., Новорадовский А.Г. Экотекс Стандарт 100. //Текстильная химия.-1997.-№3 (12).-С.71-73.

59. Информационный ресурс [www.bluesign.com](http://www.bluesign.com)

60. Гигиенические нормативы. ГН.2.1.5.1315-03.-М.-2003.

61. Морыганов П.А., Галашина В.Н., Кузнецов О.Ю. Разработка ком-

позиционных препаратов для биоцидной отделки льносодержащих материалов. //Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.-2006.- №2.-С.65-70.

62. Разуваев А.В. Экологичность и безопасность биоцидной отделки текстильных материалов в соответствии с требованиями стандарта «Эко-текс 100». //Текстильная промышленность.- 2011. 4 августа 2011.-С.15-19.

63. Сафонов В.В. Химическая технология и оборудование отделочного производства.-М.: МГТУ, 2012.

64. Кузьмина Л.Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления/Л.Н.Кузьмина, Н.С. Звиденцова, Л.В. Колесников//... Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2007. – Т. XXX. – № 8. – С.7-12.

65. Сергеев Б.М. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты/Б.М.Сергеев, М.В. Кирюхин, А.Н.Прусков, В.Г. Сергеев//Вестник Московского Университета. Сер. 2. – Химия. – 1999. – Т.40.: №2. – С. 129-133.

66. Lilia Coronato Courrol. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction/Lilia Coronato Courrol, Flavia Rodrigues de Oliveira Silva, Larercio Gomes// EPUSP. – 2007. – Vol.18, №6. – P.12 - 16.

67. Wanzhong Zhang Synthesis of silver nanoparticles-Effects of concealed parameters in water/oil microemulsion/Wanzhong Zhang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen//State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology. – 2007. – P. 17 – 21.

68. Lilia Coronato Courrol. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction/Lilia Coronato Courrol, Flavia Rodrigues de Oliveira Silva, Larercio Gomes//EPUSP – 2007. – Vol.18. –№6. – P. 12 - 16.

69. Ершов Б.Г. Успехи химии. – 1997. – т. 66. – № 2. – С. 103-116.

70. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – №1. – С. 1-15.

71. Ershov B. G., Sukhov N.L., Troitskii D.A. Radiat. Phys. Chem. – 1992.–V.39. – №1. – p. 127-131.

72. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97, №2. – p. 339-343.

73. Ershov B. G., Janata E., Henglein A., Fojtic A. J. Phys. Chem. – 1993. – V.97. – №18. – p. 4589-4594.

74. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. J. Phys. Chem. – 1994. – V.98, №42. – p. 10888-10891.

75. Ершов Б.Г, Ионова Г.В., Киселева А.Д. Ж. физ. химии. – 1995. – Т. 69. – №2. – С. 260-270.

76. Кузьмина Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления//Мат. Межд. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10). - Кемерово: Кузбассвуиздат. – 2007. – Т.2. – С. 321 - 324.

77. К. Ю. Богданов. Что могут нанотехнологии? – М.: Просвещение,

2009.

78. *C. Meng, Li-Ying, Jian-Tao Han, Jun-Yan Zhang, Zhi-Yuan Li, Dong-Lin Qian.* Preparation and Study of Polyacryamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process//Journal of Fudan University. – 2006.– Vol. 45. – №17. –P.34-38.

79. *Вегера А.В.* Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра/А.В. Вегера, А.Д. Зимон// Московский государственный университет технологии и управления. – 2006. – С. 5-12.

80. *Степанов А.Л.* Особенности синтеза металлических наночастиц в диэлектрике методом ионной имплантации/ А.Л.Степанов //Ж. Технического университета Аахена, Германия. – 2007. – С.2. – 7.

81. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity/Ilana Perelshtein, Guy Apperlot, Nina Perkas, Geoffrey Guibert, Serguey Mikhailov, Aharon Gedanken/Nanotechnology. – 2008.

82. *Raveendran P., Jie Fua, Scott L. Wallen.* A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles// Journal of The Royal Society of Chemistry. –2006. –Vol.12. –№ 8. – P.34-38.

83. *X. Sun, Y. Li.* Ag@C Core/Shell Structured Nanoparticles: Controlled Synthesis, Characterization and Assembly//Langmuir. – 2005. – Vol. 45. – №21. – P. 6019-6024.

84. *Panacek A., Kvi'tek L., Prucek R., Kola'r M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma Y.K., Nevecna T., Zboril R.* Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity//Journal of American Chemical Society. –2006. –Vol. 26. –№16. – P.37 - 43.

85. [cntb.ru](http://cntb.ru)/Оценка эффективности нанотехнологии для придания биоцидности текстильным изделиям. К.т.н. Редрухина Т.Е, Баранов В.Д., д.б.н. Семенов С.А. (ЗАО «ЦНТБ»), к.т.н. Осипов Б.П. ( ЗАО «ЦНИИЛКА»).

86. *Егорова Е. М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И.* Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. //Вестн. Моск. ун-та. Сес. 2. Химия. – 2001. –Т. 42. –№ 5.

87. *Кудрявцев Б.Б., Недачин А.Е., Данилов А.Н., Оводенко И.И. и др.*// Лакокрасочные материалы. –2001. – № 2-3. – С. 3.

88. [www.membrana.ru](http://www.membrana.ru).

89. [www.trevira.com](http://www.trevira.com)

90. [nanokras.ru/ category/nanotehnologii](http://nanokras.ru/category/nanotehnologii)

91. Release behavior of nano-silver textiles in simulated perspiration fluids/Yan Yan, Haifeng Yang, Junfang Li, Xiaojing Lu, and Chao Wang/Textile Research Journal, September 2012; vol. 82,14: pp. 1422-1429., first published on March 7,2012.

92. The influence of vat dyeing on the adsorption of synthesized colloidal

silyer onto cotton fabrics/Marija Gorjanc, Franci Kovač and Marija Gorenšek/Textile Research Journal, January 2012. – vol. 82, 1: pp. 62-69. – first published on August 22. – 2011.

93. CF4 plasma and silver functionalized cotton/Marija Gorjanc, Vili Bukošek, Marija Gorenšek and Miran Mozetič/Textile Research Journal, December 2010; vol. 80, 20. – pp. 2204-2213. – first published on August 11. – 2010.

94. *Панкова Е.А.* Научно-технологические основы финишной отделки меха с применением плазмохимической обработки, наноматериалов и нанопокровов. 2011.

95. *Абдуллина В.Х.* Влияние плазмоактивации полипропиленового волокна на фиксацию наночастиц серебра на ее поверхности, Абдуллина В.Х. Панкова Е.А. [и др.]// Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №3. – С. 53-56.

96. *Панкова Е.А.* Создание нанопокровов металлов и их соединений на поверхности кератинсодержащих высокомолекулярных материалов /Е.А.Панкова и др.// Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №4. – С. 206-209.

97. *Абдуллин И.Ш.* Исследование возможности повышения качества мехового полуфабриката за счет обработки наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы /И.Ш. Абдуллин, Е.А.Панкова и др.//Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №4. – С. 117-120.

98. *Панкова Е.А.* Нанотехнологии – путь повышения конкурентоспособности отечественных меховых товаров. /Е.А. Панкова и др.//Кожевенно-обувная промышленность. – 2010. – №3. – С.26-27.

99. *Панкова Е.А.* Применение наночастиц серебра и плазменной обработки для создания экологически полноценных технологий выделки меха/ Е.А. Панкова и др.//В мире научных открытий. – 2010. – №2 (08) . – С. 127-128.

100. *Панкова Е.А.* Влияние металлических нанопокровов на качественные характеристики мехового полуфабриката/Е.А. Панкова, В.А. Усенко, И.Ш. Абдуллин//Наноматериалы, нанотехнологии, наноиндустрия: сб. статей 1 Всерос. науч.-практ. конф. с элементами научной школы. – Казань: Изд-во КГТУ, 2011. – С.19-22.

101. *Панкова Е.А.* Механизмы нанесения наночастиц серебра и их фиксации в структуре мехового полуфабриката/Панкова Е.А.//Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей VII междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Казань: Изд-во КГТУ. – 2011. – С.270.

102. *Панкова Е.А.* Исследование влияния модификации мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы на его бактерицидные и сорбционные свойства /Е.А. Панкова//Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: сб. материалов VII Межд.

науч.- практ. конф. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. –2011. – С. 194-200.

103. *Панкова Е.А.* Применение наночастиц серебра в процессах выделения меха / Панкова Е.А./ Научная сессия КГТУ. – Казань. –2010. – с. 280.

104. *Zemljic L., Strnad S., Sanperl O. and Stana-Kleischek K./TRJ.* – 2009. – V. 79. – №3. – p. 219 – 226.

105. *Zim S.H., Hudson S.M.* Synthesis and Antibacterial Activity of Water-Soluble Chitosan, Derivative with Fiber-Reactive Group, Carbohydr. Res. 339, 313-319 (2004).

106. *Kumur R.*, Review of Chitin and Chitosan Applications. – React. Func. Polym. – 2000. – V.46. – 1-27.

107. *Litao Z., Cheng L., Jinmin J., Yanlin H., Donghui C.* Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosane. – TRJ. – 2003. – V. 73 (№12). – p. 1103-1106.

108. *Валуева М.И., Коровина М.А.* Защитный текстиль медицинского назначения с радиопротекторными свойствами. //Текстильная промышленность. – 2011. -6-7 ноябрь.-с.34

109. *Валуева М.И., Коровина М.А.* Сегодняшний день текстильных лечебных аппликаций. //Текстильная промышленность.- 2011. №5.- С.34-36.

110. *Кричевский Г.Е.* Репарация (регенерация, восстановление) пораженных тканей и органов с помощью нановолокна и текстиля /Г.Е.Кричевский//Текст.пром-сть.- 2010.-№5.-С.63-67.

111. *Абаев Ю.К.* Справочник хирурга. Раны и раневая инфекция/Ю.К.Абаев.-Ростов-на-Дону: Феникс, -2006.-427 с.

112. *Абаев Ю.К.* Хирургическая повязка/Ю.К.Абаев.- Минск: Беларусь,-2005.-150 с.

113. *Юданова Т.Н.* Современные раневые покрытия: получение и свойства (обзор)/Т.Н.Юданова, И.В.Решетов// Химико-фармацевт. журн.- 2006.-Т.40.-№2.-С.24-30.

114. *Олтаржевская Н.Д.* Теоретические основы и технология получения текстильных медицинских материалов с заданными свойствами: дисс... д-ра техн. наук: 05.19.03/ Н.Д.Олтаржевская.-СПб. 1994.- 366 с.

115. *Назаренко Г.И.* Рана. Повязка. Больной: рук. для врачей и медсестер/ Г.И.Назаренко, И.Ю. Сугурова, С.П. Глянцев.- М.: Медицина.- 2002.- 472 с.

116. *Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А.* Текстиль для медицины//Текстил. пром-сть. -2010.-№5.-С.58-62.

117. *Олтаржевская Н.Д.* Текстиль и медицина. Перевязочные материалы с пролонгированным лечебным действием/Н.Д.Олтаржевская, М.А.Коровина, Л.Б. Савилова// Рос.хим.журнал.- 2002.- Т.XLVI.- Ч.1.- С.133-141.

118. *Олтаржевская Н.Д.* [и др.]. Текстильные технологии в лучевой терапии онкологических заболеваний//Текст. химия.-2008.-№1(30).-С.39-

44.

119. Васильев Л.Е. Трансдермальные терапевтические системы доставки лекарственных веществ (обзор)/А.Е.Васильев и др.//Химико-фармацевт. журн.-2001.-Т.35.-№11.-С.29-42.

120. Simultaneous estradiol and levonorgestrel transdermal delivery from 7-day patch: in vitro and in vivo drug deliveries of three formulations/L.I.Harrison [at al.]//Drug. Dev. Ind. Pharm.- 2007.- Vol.33.- №4.- P.373-380.

121. Programmable transdermal drug delivery of nicotine using carbon nanotube membranes/J. Wu [at al.]//Proc. Natl. Acad. Sci.- 2010.- Vol. 107.- №29.- P.1698-1702.

122. Bioadhesive film for dermal and transdermal drug delivery/C.Padula [at al.] Eur. J.Dermatol.-2007.-Vol.17.-№4.- P.309-312.

123. *Tanner T.* Delivering drugs by the transdermal route: review and comment/T.Tanner, R.Marks// Skin. Res. Technol. -2008.-Vol.-14.-№3.-P.249-260.

124. *Prausnitz M.R.* Transdermal drug delivery/M.R.Prausnitz, R.Langer//Nat.Biotechnol.-2008-Vol.26.-№11.-P.1261-1268.

125. *Fang J.Y.* Decreasing systemic toxicity via transdermal delivery of anticancer drugs/J.Y.Fang, P.F.Liu, C.M. Huang// Curr.Drug. Metb.-2008.- Vol.9.-№7 –P.592-597.

126. *Лусинян И.В.* Совершенствование методов определения качества хлопкового волокна по показателю клейкости. дисс...канд. техн. наук.- М., 2013.

127. *Кокшаров С.А.* Отделка текстильных изделий для длительной защиты от кровососущих насекомых./Легпромбизнес.Текстиль.-2003.- №1(3).- С.13-14.

## ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЗАЩИТА ОТ НИХ МАТЕРИАЛОВ И ЧЕЛОВЕКА

### 2.1. Источники и характеристики электромагнитных излучений

Электромагнитные излучения (ЭМИ) занимают важное место среди факторов воздействия на окружающую среду.

В целом общий электромагнитный фон состоит из источников естественного (электрические и магнитные поля Земли, радиоизлучения Солнца и галактик), искусственного, или (антропогенного), (телевизионные антенны и радиостанции, линии электропередач, электробытовая техника, промышленное оборудование) происхождения. Электромагнитные излучения воздействуют на четыре системы организма человека, наиболее подверженные действию электромагнитного излучения: нервную, иммунную, эндокринную и половую. Отсюда весьма широкий диапазон заболеваний – от функциональных расстройств нервной системы до развития опухолей и лейкозов [1].

В качестве защитных материалов при воздействии электромагнитных излучений используются листовая сталь, фольга, текстильные материалы, содержащие металлические нити и волокна. В промышленных условиях для защиты от электромагнитных излучений применяются специальные костюмы, содержащие защитные ткани. Выделяют два типа защитных тканей: с открытой и скрытой металлизацией. В Техническом регламенте Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты» (СИЗ) средства для защиты от электромагнитных излучений не выделены в отдельную группу и объединены с СИЗ для защиты от электрического тока и электродуги. Также отдельно не выделены испытания на воздействие электромагнитных излучений, а проверяются также электрические свойства ткани. Они указаны в ГОСТе 12.4.172-87 «Система стандартов безопасности труда. Комплект индивидуальный экранирующий для защиты от электрических полей промышленной частоты. Общие технические требования и методы контроля». В соответствии с этим нормативным документом для оценки коэффициента экранирования используется полностью защитный костюм. Однако, этот метод не позволяет определить коэффициент ослабления электромагнитных излучений при прохождении волн через материал, а учитывает только экранирующий эффект, который для текстильных материалов достаточно низкий. Поэтому ведется поиск новых методов оценки защитных свойств тканей указанного назначения.

Электромагнитные методы интенсификации включают в себя характеристики энергии электромагнитного поля. Классификацию электромагнитных методов проводят по различным характеристикам поля: временным, частотным (по длине волны), энергетическим и др.

В зависимости от динамики характеристики поля (напряженность,

индукция и др.) различают поля статические, квазистатические и переменные.

Статические поля описываются основными законами электро- и магнитостатики. В переменных полях можно выделить случай, когда характерные размеры системы много меньше длины электромагнитной волны. Этот случай реализуется и на токах промышленных частот (в РФ – 50 Гц, в США, Японии – 60 Гц) и токах высокой частоты (до 300 МГц). Такие системы описываются в терминах теории электрических цепей с сосредоточенными параметрами. Если же длина волны соизмерима или меньше размеров системы, то большую роль начинают играть волновые процессы. Такие системы и воздействия имеют распределенные по пространству характеристики, и электромагнитные волны этого диапазона относят к сверхвысокочастотным (СВЧ). Диапазон СВЧ составляет 0,3-30 ГГц. Источником электростатического поля служат проводники (электроды) или диэлектрики, несущие электрический заряд. Источниками магнитного поля являются намагниченные тела или системы проводников с токами (катушки, соленоиды), располагаемые на магнитопроводах [2].

Основной характеристикой электрического поля является напряженность. По геометрии поля могут быть плосконаправленными (коаксиальные цилиндры), плоскомеридиальные (шар-плоскость, овал –плоскость) и объемные. Основными источниками высокого напряжения являются выпрямители с высоковольтными трансформаторами, каскадные генераторы и электростатические генераторы.

Магнитостатическое поле описывается уравнением, следующим из классического электродинамического уравнения Максвелла. В качестве источников магнитного поля могут использоваться намагниченные тела – постоянные магниты, материалами для которых служат материалы, имеющие большую коэрцитивную силу и остаточную индукцию, такие как: ферробариевые сплавы типа ЮНДК-24, магнито АЛНИ и др. Важнейшей характеристикой таких материалов является максимальная удельная магнитная энергия, достигающая для сплава  $\text{SmCo}_{53}$  – 128 кДж/м<sup>3</sup>.

Другой тип источника магнитных полей – электромагниты, в которых магнитный поток, создаваемый обмоткой, через которую пропускается электрический ток, концентрируется магнитопроводом из ферромагнитного материала. Максимальная магнитная индукция зависит от насыщения материала и для железа составляет 2,14 тесла, для пермендгора (сплав 50% железа и 50% кобальта) – 2,37 тесла [3].

Воздействие токами высокой частоты (ТВЧ 0,15 – 30 МГц) связано с возбуждением внешним электро-магнитным полем в веществах токов проводимости (вихревые токи Фуко) и токов смещения в диэлектриках.

Протекание этих токов вызывает индукционный и соответственно диэлектрический нагрев материалов. Для индукционного нагрева используют специальные высокочастотные генераторы, снабжаемые индуктора-

ми. При воздействии электро-магнитного поля на диэлектрики их помещают между пластинами рабочего конденсатора, который является частью высокочастотного контура генератора ТВЧ. Диэлектрические потери, связанные с поляризацией диэлектрика, приводят к появлению тока смещения и к поглощению электромагнитной энергии, сопровождающемуся нагревом материала. В некоторых материалах, например содержащих влагу, одновременно происходит их нагрев токами проводимости. Условная активная мощность, выделяемая под воздействием токов смещения в единице объема, зависит от мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$  и равна

$$P_V = 0,5 \cdot 10^{-10} \cdot \epsilon'' \cdot f \cdot E^2,$$

где  $E$  – напряженность поля в материале;  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь  $\delta$ .

Коэффициент диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  зависит от природы материалов, наличия в них примесей, влаги, частоты электрического поля  $f$ , температуры и напряженности электрического поля. При больших частотах колебаний неоднородность поля может быть обусловлена волновым процессом. Установки индукционного нагрева выполняются как малогабаритными мощностью несколько киловатт, так и крупногабаритными мощностью 10000-150000 кВт и более.

Под сверхвысокими частотами (СВЧ) в широком смысле подразумевают участки спектра электромагнитных волн с частотами колебаний выше 300 МГц, т.е. нижняя граница СВЧ –диапазона в свободном пространстве ( $\lambda=C/f$ , где  $C=3 \cdot 10^8$  м/с) соответствует метровым волнам, а верхняя граница примыкает к длинноволновым инфракрасным лучам. Иначе говоря, СВЧ-диапазон занимает положение между радиоволнами и световыми волнами.

Используются следующие диапазоны частот в разных странах: 433,92±0,87 МГц; 896± 15 МГц; 915±25 МГц; 5800±75 МГц; 2375±50 МГц; 2450±50 МГц; 22125±125 МГц. Эффекты, связанные с воздействием электро-магнитных волн СВЧ-диапазона на вещества, подразделяются на тепловые и нетепловые. К тепловым эффектам относится нагрев за счет поглощения электро-магнитных волн. Удельная мощность потерь равна:

$$P_{уд.} = 0,5 \cdot \sigma |\dot{E}|^2 + 0,5 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot W \cdot |\dot{E}|^2 + 0,5 \cdot \mu_0 \cdot \mu'' \cdot W \cdot |\dot{H}|^2,$$

где  $\epsilon''$ ,  $\mu''$  – мнимые составляющие комплексных проницаемостей;  $W$  – частота поля;  $\sigma$  – проводимость;  $|\dot{E}|$ ,  $|\dot{H}|$  – напряженности электрического и магнитного полей.

Первое слагаемое описывает потери, обусловленные токами проводимости (тепло Джоуля – Ленца – электрический нагрев), второе – релаксационные потери в диэлектрике (диэлектрический нагрев) и третье – магнитные потери (магнитный нагрев). Особенность СВЧ – нагрева заключа-

ется в возможности более гибкого подвода энергии к технологическим объектам, а также в возможности применения при использовании больших удельных мощностей при одинаковых пробивных напряженностях и коэффициентах поглощения за счет увеличения частоты на несколько порядков. Кроме интегрального нагрева в СВЧ –поле возможен строго локальный и селективный нагрев.

К нетепловым эффектам относят явления в полях с большой напряженностью ( $>100$  вт/см), называемые сильными взаимодействиями, и явления в слабых полях – слабые взаимодействия. В сильных полях, помимо нагрева, наблюдаются эффекты насыщения диэлектрика, ориентация коллоидных частиц, например, в биологических системах и пондемоторное действие. В слабых полях возможны резонансы макромолекул или биоструктур микроскопических размеров.

Необходимо также отметить, что энергия кванта СВЧ-поля соизмерима с разностью уровней в атомах и молекулах, что обусловило существование радиоспектроскопии.

Основным источником энергии СВЧ является магнетрон, хотя разработаны и другие электронные приборы: клистроны, лампы бегущей и обратной волны, твердотельные устройства.

В таких приборах осуществляется преобразование энергии источника постоянного напряжения, питающего прибор, в энергию электромагнитных колебаний. Передача электромагнитной энергии от генератора к нагрузке осуществляется по СВЧ-тракту. Основными элементами являются волноводы - металлические трубы прямоугольного или круглого поперечного сечения. Системы радиосвязи относят к системам, обладающим малым поглощением СВЧ-энергии. В волноводах могут распространяться волны двух типов: Н – волны и Е - волны. В Н – волнах вектор напряженности магнитного поля наряду с поперечными компонентами имеет и продольную, осевую, компоненту, а вектор электрического поля имеет только поперечные компоненты. В Е – волнах только вектор напряженности электрического поля имеет продольную составляющую, а вектор магнитного поля полностью расположен в плоскости поперечного сечения волновода [4]. Поэтому Н – волны называют также поперечно-электрическими или ТЕ – волнами, а Е – волны – поперечно-магнитными, или ТМ – волнами.

Как при Н-, так и при Е – волнах помимо основных, могут существовать и высшие пространственные гармоники.

Электромагнитные поля (ЭМП) генерируются токами, изменяющимися во времени. Спектр электромагнитных (ЭМ) колебаний находится в широких пределах по длине волны  $\lambda$  от 1000 км до 0,001 мкм и менее, а по частоте  $f$  от  $3 \cdot 10^2$  до  $3 \cdot 10^{20}$  Гц, включая радиоволны, оптические и ионизирующие излучения. В настоящее время наиболее широкое применение в различных отраслях находит ЭМ энергия неионизирующей части спектра. Это касается, прежде всего, ЭМ полей радиочастот. Они подразделяются

по длине волны на ряд диапазонов (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Диапазоны длин волн

Волны	Длина волны	Диапазон частот	Частота	По международному регламенту	
				Частоты	Номер
Длинные (ДВ)	10-1 км	Высокие частоты (ВЧ)	3-300 кГц	Низкие (НЧ)	5
Средние (СВ)	1 км-100 м		0,3-3 МГц	Средние (С Ч)	6
Короткие (КВ)	100м-10м		3-30 МГц	Высокие (ВЧ)	7
Ультракороткие (УКВ)	10м -1 м	Высокие (УВЧ)	30-300 МГц	Очень высокие (ОВЧ)	8
Микроволновые дециметровые (дм) сантиметровые (см) миллиметровые (мм)	1 м-10 см	Сверх-высокие частоты (СВЧ)	0,3-3 ГГц	Ультравысокие (УВЧ)	9 10
	10 см -1 см		3-30 ГГц	Сверхвысокие (СВЧ)	
	1 см-1 мм		30-300 ГГц	Крайне высокие (КВЧ)	

Электромагнитное поле складывается из электрического поля, обусловленного напряжением на токоведущих частях электроустановок, и магнитного, возникающего при прохождении тока по этим частям. Волны электромагнитного поля распространяются на большие расстояния.

В промышленности источниками электромагнитного поля являются электрические установки, работающие на переменном токе частотой от 10 до  $10^6$  Гц, приборы автоматики, электрические установки с промышленной частотой 50 - 60 Гц, установки высокочастотного нагрева (сушка древесины, склеивание и нагрев пластмасс и др.).

Электромагнитные поля вокруг любого источника излучения разделяют на три зоны: ближнюю - зону индукции, промежуточную - зону интерференции и дальнюю - волновую зону. Если геометрические размеры источника излучения меньше длины волны излучения  $\lambda$  (т.е. источник можно рассматривать как точечный), границы зон определяются следующими расстояниями R:

- ближняя зона (индукции)  $R < \lambda/2\pi$ ;
- промежуточная зона (интерференции)  $\lambda/2\pi < R < 2\pi\lambda$ ;
- дальняя зона (волновая)  $R > 2\pi\lambda$ .

Работающие с источниками излучения НЧ, СЧ и в известной степени ВЧ и СВЧ диапазонов находятся в зоне индукции. При эксплуатации генераторов СВЧ и КВЧ диапазонов работающие часто находятся в волновой зоне.

В волновой зоне интенсивность поля оценивается величиной плотности потока энергии (ППЭ), т.е. количеством энергии, падающей на единицу площади поверхности. В этом случае ППЭ выражается в Вт/м<sup>2</sup> или в

производных единицах: мВт/см<sup>2</sup>, мкВт/см<sup>2</sup>. Электромагнитное поле по мере удаления от источника излучения быстро затухает. ЭМ волны диапазона УВЧ, СВЧ и КВЧ (микроволны) используются в радиолокации, радиоастрономии, радиоспектроскопии, геодезии, дефектоскопии, физиотерапии. Иногда электромагнитные поля УВЧ диапазона применяются для вулканизации резины, термической обработки пищевых продуктов, стерилизации, пастеризации, вторичного разогрева пищевых продуктов. СВЧ-аппараты используются для микроволновой терапии.

## 2.2. Влияние СВЧ-излучения на организм человека

Наиболее опасными для человека являются электромагнитные поля высокой и сверхвысокой частот. Критерием оценки степени воздействия на человека электромагнитного поля может служить количество электромагнитной энергии, поглощаемой им при пребывании в электрическом поле. Величина поглощаемой человеком энергии зависит от квадрата силы тока, протекающего через его тело, времени пребывания в электрическом поле и проводимости тканей человека.

По законам физики изменения в веществе может вызвать только та часть энергии излучения, которая поглощается этим веществом, а отраженная или проходящая через него энергия действия не оказывает. Электромагнитные волны лишь частично поглощаются тканями биологического объекта, поэтому биологический эффект зависит от физических параметров электромагнитного поля радиочастотного диапазона: длины волны (частоты колебаний), интенсивности и режима излучения (непрерывный, прерывистый, импульсно-модулированный), продолжительности и характера облучения организма, а также от площади облучаемой поверхности и анатомического строения органа или ткани.

Степень поглощения энергии тканями зависит от их способности к ее отражению на границе раздела, определяемой содержанием воды в тканях и другими их особенностями. Колебания дипольных молекул воды и ионов, содержащихся в тканях, приводят к преобразованию электромагнитной энергии внешнего поля в тепловую, что сопровождается повышением температуры тела или локальным избирательным нагревом тканей, органов, клеток, особенно с плохой терморегуляцией (хрусталик глаза, стекловидное тело, семенники и др.). Тепловой эффект зависит от интенсивности облучения. Пороговые интенсивности теплового действия электромагнитного поля на организм животного составляют для диапазона средних частот – 5000 В/м, высоких – 2250 В/м, очень высоких – 150 В/м, дециметровых – 40 мВт/см<sup>2</sup>, сантиметровых – 10 мВт/см<sup>2</sup>, миллиметровых – 7 мВт/см<sup>2</sup>.

Электромагнитные поля с меньшей интенсивностью не обладают термическим действием на организм, но вызывают слабовыраженные эф-

факты аналогичной направленности, что согласно ряду теорий считается специфическим нетепловым действием

Само нетепловое, или информационное, действие ЭМИ не является столь хорошо изученным, как тепловое действие микроволн. Оно наблюдается при малых дозах облучения, обладает кумулятивными свойствами, зачастую проявляется значительно позже окончания экспозиции и носит индивидуальный характер по патологическим проявлениям. Считают, что основной «мишенью» в этом случае являются белковые структуры клеточных мембран и, в частности, клетки головного мозга.

Наиболее эффективное поглощение микроволн отмечается в тканях с большим содержанием воды: кровь, тканевая жидкость, слизистая желудка и кишечника, хрусталик глаза и др. Нагрев тканей является наиболее очевидным результатом действия ЭМИ на организм человека, причем удаление тепла от поверхности тела зависит от диэлектрической проводимости среды, от частотной характеристики излучения, от режима теплообмена организма с окружающей средой, интенсивности кровообращения у поверхности тела и т.д. Отмечено, что взаимодействие ЭМИ с частотой 10-15 мГц с токопроводящими тканями может создавать вихревые токи с выделением значительного количества тепла, и этой особенностью отличается диапазон 3-600 мГц. Вообще же, весь диапазон ЭМИ от 300 до 2000 мГц характерен тем, что он вызывает индуцирование ионных токов, а при возрастании частоты этот процесс заменяется поляризацией молекул, в том числе белковых и это сильно влияет на свойства клеточных мембран. Важен вопрос о глубине проникновения ЭМИ биологические ткани, которая однозначно зависит от частоты и мощности излучения. Так, ЭМИ с частотой 2,4 ГГц могут проникать в ткани на глубину от 2 до 3,7 см. В этой связи становится очень важной задача правильной оценки показателя удельного поглощения мощности (УПМ, или SAR), при рассмотрении мобильных телефонов, как источника ЭМИ. Отмечается [5], что ЭМИ по-разному поглощаются структурами разных частей человеческого тела, например, головы, мышечных и нервных тканей и костной тканью. Для головного мозга, например, все виды воздействия ЭМИ очень опасны из-за большого влагосодержания этого органа, так же, как и для сердца. Для головы по сравнению с другими частями тела показатель УПМ значительно выше, причем наблюдается резкое различие в величине этого показателя у взрослых и детей, соответственно 9,6 Вт/кг веса и 14,6 Вт/кг веса. (Возможно по этой причине в Великобритании на государственном уровне введен запрет на мобильные телефоны, предназначенные для использования детьми.) Следствием являются угнетение и истощение процессов нервной и эндокринной регуляции, сдвиги в обмене веществ, нарушение иммунных и адаптационных процессов. В результате повышается заболеваемость (общая, инфекционная и соматическая), происходит отягощение имеющихся хронических заболеваний, возникают функциональные расстройства в сердеч-

но-сосудистой, кроветворной, генеративной и других системах организма, появляются невротические расстройства и психические отклонения, указывается на возможность возникновения онкогенных процессов и других отдаленных последствий для здоровья. Среди медицинских последствий действия ЭМИ на человека большинство авторов отмечают опасность для сердечно-сосудистой системы, возможность нервных расстройств и, в отягченных случаях, психических заболеваний, а также статистически подтвержденный факт роста глазных заболеваний (прежде всего катаракты).

Однако надо иметь в виду, что в ряде случаев воздействие ЭМИ низкой интенсивности не создает ясной клинической картины вреда для здоровья, что дает повод необоснованному оптимизму при оценке последствий общего нарастания интенсивности ЭМИ от разных источников практически во всех развитых странах.

Приведенный в настоящем анализе материал оказался необходимым в связи с известным фактом практического отсутствия серьезных систематических исследований медицинского плана и малого количества работ биофизиков в стране за последние 10-15 лет, посвященных проблеме изучения вреда ЭМИ для экологической среды в целом и особенно для здоровья человека.

#### *Защита от ЭМИ.*

Для обеспечения безопасности работ с источниками электромагнитных волн проводится систематический контроль фактических значений нормируемых параметров на рабочих местах и в местах возможного нахождения персонала.

Обычно принятая система нормирования допустимых уровней ЭМИ учитывает различный подход к нормам для разного контингента людей. Нормы должны вводиться дифференцированные по трем категориям:

1) все население, не связанное профессионально с работами, где каким-либо образом задействованы ЭМИ, – устанавливается предел, максимально допустимая нагрузка;

2) лица, профессионально связанные с ЭМИ, – устанавливаются переносимая доза и предельно допустимая доза;

3) то же, что в п.2, но для экстремальных условий: ремонтные работы, аварийные ситуации – устанавливается доза оправданного риска, особый смысл имеет понятие «критическая доза», например, устанавливаемая для космонавтов.

Если условия работы не удовлетворяют требованиям норм, то применяются следующие способы защиты: экранирование рабочего места или источника излучения, увеличение расстояния от рабочего места до источника излучения, рациональное размещение оборудования в рабочем помещении, использование средств предупредительной защиты, применение специальных поглотителей мощности энергии для уменьшения излучения в источнике, использование возможностей дистанционного управления и

автоматического контроля и др. Рабочие места обычно располагают в зоне минимальной интенсивности электромагнитного поля. Конечным звеном в цепи инженерных средств защиты являются средства индивидуальной защиты. В качестве индивидуальных средств защиты глаз от действия СВЧ-излучений рекомендуются специальные защитные очки, стекла которых покрыты тонким слоем металла (золота, диоксида олова). Защитная одежда изготавливается из специальной ткани и применяется в виде комбинезонов, халатов, курток с капюшонами с вмонтированными в них защитными очками. Применение специальных тканей в защитной одежде позволяет снизить облучение в 100-1000 раз, т.е. на 20-30 децибел (дБ). Защитные очки снижают интенсивность излучения на 20-25 дБ.

До настоящего времени металлизированная ткань для изготовления защитной одежды изготавливается путем вплетения в ткань серебряной нити в процессе ткачества либо путем металлизации тканей электрохимическим способом. Однако ткани, получаемые по первому способу, весьма дорогостоящие, так как при их изготовлении требуется значительное количество серебра. Ткани, получаемые по второму способу, имеют грубый гриф и неприятны для носки. Кроме того, производство таких тканей связано с загрязнением окружающей среды за счет агрессивных стоков электрохимических производств, содержащих тяжелые металлы, и в странах Западной Европы постепенно сокращается. Таким образом, вопрос создания текстильных материалов, экранирующих электромагнитные излучения, остается весьма актуальным.

### **2.3. Выбор тканей и полимерных пленок для напыления металла**

С целью получения материалов, позволяющих удовлетворить требования защиты от электромагнитных излучений, был проведен анализ выпускаемых в стране и за рубежом тканей и пленок, которые уже используются или потенциально могли быть использованы в качестве полимерной основы (матрицы) соответствующего композитного материала. В общей сложности было оценено с этой точки зрения около 20 видов тканей и пленки.

Предварительные исследования показали, что в нативном виде очень немногие материалы, выпускаемые серийно, можно использовать для этой цели и лишь некоторые из них после металлизации приобретают электрическую проводимость, а значит и способность экранировать электромагнитные излучения. Прежде всего, это относится к тканям. Как правило, напыленные слои металла на текстильном материале равномерно не распределяются и зачастую однородно не покрывают все элементы его структуры. За счет этого большинство текстильных материалов не может обеспечить нужный уровень электрической проводимости после металлизации методом магнетронного распыления. В связи с указанным явлением возни-

кает первое требование к полимерным матрицам, в том числе к тканям, которые могут при их металлизации дать композитный материал с выраженной способностью экранировать ЭМИ определенных частот, а именно: равномерного покрытия и изотропность свойств по основе и утку.

Вторым важным ограничением при выборе полимерных матриц, перспективных с точки зрения обеспечения возможности экранирования ЭМИ, является отсутствие газовой выделения из них в процессе магнетронного распыления металла. На первый взгляд это требование выглядит странно (ведь используется же специальное введение газов в реакторную зону – например, кислорода или благородных газов). Однако в том, что в этом случае есть возможность строго контролировать давление данного газа или парциальное давление каждого из введенных газов, если это смесь. А в случае, когда процесс газовой выделения зависит от природы и свойств самой полимерной матрицы, например, ткани из природных полимеров – шерсти или хлопка, процесс регулировать невозможно. Выходом в этом случае является только комбинирование такой природной матрицы с носителем металлической пленки – металлизированной полимерной пленкой или синтетической тканью, например методом дублирования.

Однако в ряде случаев такой проводимости удастся добиться. Это касается, в частности, сеточных структур на основе монофиламентных нитей, а также тканей с нанесенной на поверхность пленкой (чаще всего полиуретановой). Это связано с тем, что такие структуры позволяют добиться сплошности нанесенных металлических покрытий, а значит обеспечить электропроводность. В том, что касается пленок, здесь ограничением является их линейная стабильность и температура плавления полимера

С учетом данных ограничений, после предварительных опытов в качестве матриц – объектов для напыления металла и изготовления на их базе комплексных защитных материалов на первом этапе были выбраны:

ткань техническая полиэфирная из монофиламентных нитей арт.12082 производства ЗАО «Рахмановский шелковый комбинат»;

ткань полиэфирная «Премьер» Clean control 100 саржевого переплетения производства ОАО «Чайковский текстиль»;

пленка полиуретановая LB 15-TW BR152.

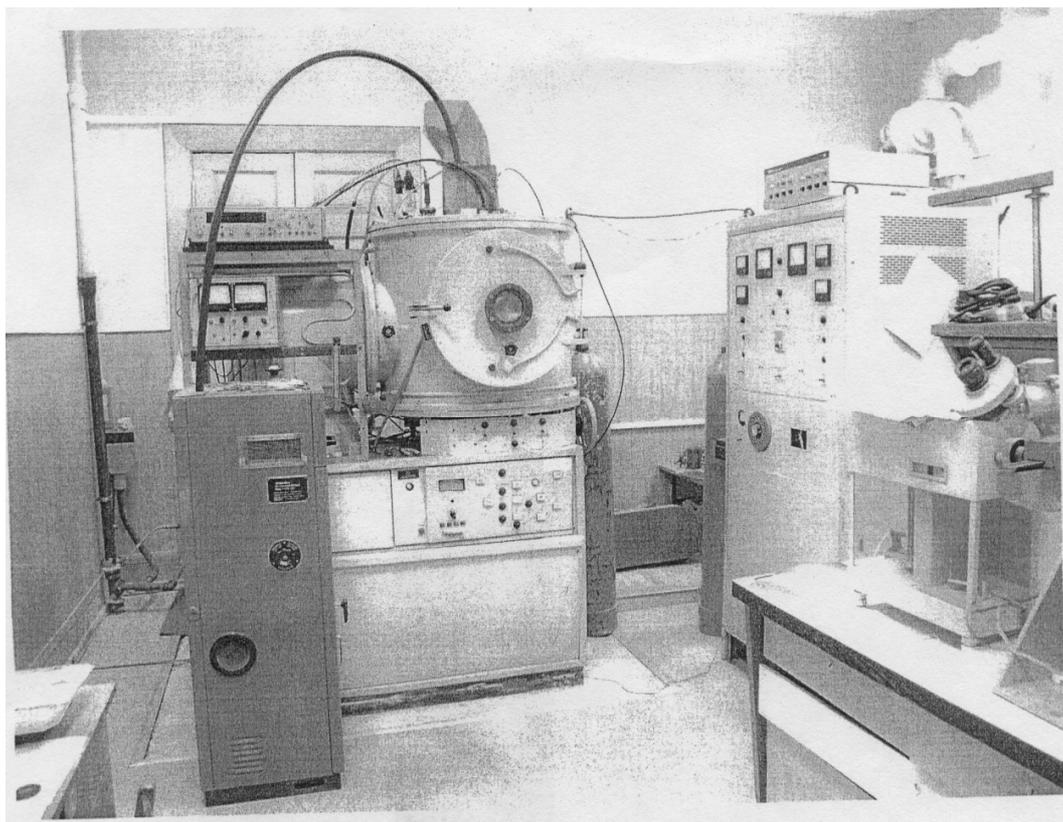
ткань полиэфирная с полиуретановым покрытием арт. 091339XC производства фирмы Mectex S.p.A. (Италия).

Ткань арт. 12082 была выбрана после предварительных испытаний трех тканей из монофиламентных нитей: полиамидной арт.56314, полиэфирной арт.12082 (ЗАО «Рахмановский шелковый комбинат») и полиэфирной арт.5354 (производства ООО «Текс-Центр» г. Москва). В ходе предварительных испытаний наилучшие показатели по проводимости при двустороннем напылении алюминия показали ткани арт. 12082 и арт. 5354. Однако цена последней ткани более чем в два раза превышает цену ткани арт.12082, что играет роль при окончательном выборе матриц, перспектив-

ных с точки зрения организации серийного производства защитных материалов.

*Способ напыления металла.*

Для получения металлизированных тканей и пленок применялся способ магнетронного распыления, который обеспечивает высокую скорость нанесения тонких слоев металлов при высокой воспроизводимости результатов и хорошей ровноте толщины слоя по всей поверхности ткани или пленки. Как правило, пленка металла прочно фиксируется на полимерной матрице. Обработка методики напыления металла и определение оптимальных технологических параметров обработки на выбранных тканях и пленке проводилась исполнителями работы представителями ИГХТУ и НПК ОАО «ЦНИИшерсть» с использованием лабораторной установки магнетронного распыления «МИР-1» (рис. 2.1). Установка оснащена магнетронным устройством позволяющим использовать металлическую мишень в виде диска диаметром 130 мм и имеет максимальную электрическую мощность до 7 кВт. Ее конструкция позволяет обрабатывать образцы с максимальным размером 210x290 мм, что достаточно для проведения большинства лабораторных испытаний.



**Рис.2.1. Общий вид лабораторной установки магнетронного распыления «МИР-1»**

В ходе лабораторных исследований опробовано влияние природы напыляемого металла (или сплава) на экранирующие свойства текстильных материалов. Для этого были изготовлены мишени из серебра, меди, титана,

нержавеющей стали, цинка, латуни и алюминия.

Ранее выполненные ЦНИИшерсти и НИЭКМИ (г. Иваново) исследования по использованию «холодного» вакуумного плазменного разряда на свойства волокнистых материалов показали существенные изменения их поверхностных свойств. Возрастают гидрофильность волокон и их химическая активность, что позволяет интенсифицировать процессы «мокрой» отделки и крашения тканей. Изменяется во многих случаях и поверхностный электрический заряд (для некоторых систем и условий вплоть до изменения знака заряда).

Создание и использование профильной защитной одежды для защиты от электромагнитных излучений (ЭМИ) и ионизирующих излучений (ИИ) в первую очередь необходимо использовать для разного рода операторов, управляющих производственными процессами на диспетчерских пунктах с многочисленной электронной аппаратурой, на атомных электростанциях и других объектах, в том числе и на объектах военного назначения (ядерные реакторы, ядерные боеприпасы, испытательные установки, радиоактивные изотопы и т.д.). Использование подобной защитной одежды позволит максимально сократить (минимизировать) вредное воздействие на организм человека ЭМИ и ИИ в течение длительного времени.

#### **2.4. Радиационная защита**

При ядерных реакциях образуются различные частицы: нейтроны, электроны, протоны, альфа-частицы, осколки деления, гамма-кванты и мезоны. Проникающая способность всех этих частиц не одинакова. Так как электроны, протоны, альфа-частицы и осколки деления имеют электрический заряд, они быстро тормозятся в сравнительно тонких слоях вещества. Пробег наиболее проникающей из перечисленных частиц - электрона с энергией 5-6 МэВ, например, в алюминии, равен приблизительно 1 см. Основную опасность представляют нейтральные частицы – нейтроны и гамма-кванты. Поток нейтронов, проходя через вещество, взаимодействует, в основном, только с ядрами атомов.

Защита от нейтронного потока с инженерной точки зрения представляет значительные затруднения. Если для ослабления  $\gamma$ -лучей существует определенный закон, выражающийся в том, что с увеличением плотности и атомного номера вещества увеличивается и линейный коэффициент поглощения, то для ослабления нейтронного потока такой зависимости не существует.

При поглощении радиоактивного излучения энергия частиц или фотонов передается атомам и молекулам вещества и превращается частично в теплоту, а частично затрачивается на возбуждение, главным образом, на ионизацию вещества.

Промышленные источники создают излучение с энергией  $\gamma$ -квантов

от 0,02 до нескольких десятков МэВ. Основными видами взаимодействия гамма-квантов с веществом являются поглощение и рассеяние. Защитные свойства материалов от радиоактивного излучения оцениваются по тому, насколько интенсивно они поглощают, ослабляют или рассеивают излучение, образующееся при ядерных реакциях. В результате рассеяния гамма-квантов происходит снижение их энергии и изменение первоначального направления движения. При поглощении гамма-квант перестает существовать. Другим видом взаимодействия внешнего излучения с атомами вещества может быть возбуждение этих атомов и испускание ими вторичного ионизирующего излучения.

Различают внутреннюю и внешнюю радиационную защиту. Диссипацию энергии ионизирующего излучения можно усилить введением соответствующих структурных элементов непосредственно в химическую структуру макромолекулы (внутренняя защита) или в виде химически не связанных добавок (внешняя защита). Наиболее эффективными структурами такого рода являются ароматические соединения. Так, ароматические углеводороды имеют низкие потенциалы ионизации и отличаются большим числом низколежащих возбужденных состояний, поэтому их введение обеспечивает повышение радиационной стойкости систем. Полимеры, содержащие ароматические ядра, системы сопряженных связей и другие структурные элементы, обеспечивающие диссипацию ионизирующих излучений, отличаются стойкостью к действию радиации. В такого рода структурах действует фактор внутренней радиационной защиты.

Одним из наиболее радиационно-стойких классов полимеров являются полиимиды. Некоторые виды полиимидов приведены в табл. 2.2. Такой полимер выдерживает не только высокие температуры, но действие ионизирующих излучений до поглощенных доз 107 Гр. Так, электрическая прочность полимера после обработки его поглощенной дозой 30 МГр снижается всего с 58 до 54 кВ/мм.

Для такого полимера отмечено резкое возрастание электрической проводимости после радиационной обработки в вакууме (2 мПа) при комнатной температуре и поглощенных дозах более 105 Гр. Однако этот эффект наведенной электрической проводимости (под пучком) является обратимым. Кремнийорганические полимеры, как выяснилось, обладают высокими радиомангнитными стойкими свойствами.

Явление внутренней радиационной защиты характерно для сшивающегося полимера – полиэтилена (ПЭНП). При изучении поведения сополимера этилена со стиролом в широком интервале составов (молярная доля стирола от 1 до 85%) под действием радиации показано, что наличие стирола снижает эффективность процессов сшивания, уменьшает образование водорода и других газов, а также непредельных связей [3].

Внешняя защита осуществляется путем добавок антирадов (или протекторов) – веществ, повышающих радиационную стойкость полимеров.

Эти добавки не входят в состав макромолекул. Их содержание невелико, а производимая ими защита весьма эффективна. Антирадные добавки находят широкое применение и в радиобиологии как агенты, защищающие живые организмы от поражения излучениями. Однако внешняя защита в отличие от внутренней имеет недостаток, заключающийся в миграции введенных антирадных добавок в ряде случаев на поверхность полимерного объекта («выпотевание») и их улетучивании со временем, отчего эффект защиты ослабевает. Даже при наилучшем совмещении добавки с полимером, благодаря ее введению через раствор, все же не обеспечивается такая связь добавки с полимером, как при внутренней защите. Высокомолекулярные антирады, подобно высокомолекулярным антиоксидантам лучше совмещаются с полимерной основой, чем низкомолекулярные, и устранения типичного для классических низкомолекулярных добавок недостатка – выпотевания – более эффективны.

Таблица 2.2

Теплостойкие термопластичные полиарилены и полигетероарилены

№ п/п	Полиамид	Формула
1	Полиимид ПМ-67 (НИИПМ, Россия) $T_c=275-285$ $^{\circ}\text{C}$ ; $T_{18,6}=$ $175^{\circ}\text{C}$	
2	Полиимид ПМ-69 (НИИПМ, Россия) $T_c=285-300$ $^{\circ}\text{C}$ ; $T_{18,6}=$ $180^{\circ}\text{C}$	
3	Полиимид VespeI, плен- ка Kapton (DuPont, США), $T_c= 360$ $^{\circ}\text{C}$ ; $T_{18,6}= 260^{\circ}\text{C}$	
4	Полиами- доимид Tor- lon 4000 T, 4002, 4200, 9400 (Амосо, США) TI-5000, 1000 (Toray)	

	HI-400 (Hitachi) $T_c = 260, 275$ (280) °C; $T_{\text{эксп.}} = 190,$ 220 (284)°C, сохраняет 30% $\sigma$ при 300°C	
5	Полиамидоимид ПАИ-7 (НИИПМ, Россия) $T_c = 270$ °C	

К ионизирующим излучениям относятся электромагнитные излучения высокой энергии – рентгеновские и  $\gamma$ -лучи, корпускулярные излучения высокой энергии – быстрые электроны, протоны, нейтроны, дейтроны,  $\alpha$ -частицы, осколки деления ядер, ядра отдачи, возникающие при ядерных реакциях, потоки тяжелых ядер.

Рентгеновские лучи и  $\gamma$ -лучи представляют собой электромагнитное излучение с очень малыми длинами волн; они относятся к фотонам, имеют нулевую массу покоя в отличие от корпускулярных излучений [4].

Рентгеновские лучи занимают широкий диапазон длин волн от 80 до 0,00001 м.

Спектр излучения делится на сплошной (тормозное излучение) и характеристический. Торможение заряженных частиц, двигающихся с начальной скоростью в поле атомов вещества, приводит к рентгеновскому излучению с граничной частотой

$$\nu_0 = \frac{m \cdot V_0^2}{2h} = e \cdot \frac{U}{h},$$

где  $U$  – приложенная разность потенциалов.

Характеристические линии спектра зависят от переходов между энергетическими уровнями атома:

$$h\nu = E_i - E_f,$$

где  $E_i, E_f$  – энергии связи электронов на начальном и конечном уровнях электронного перехода.

Источниками рентгеновских лучей являются рентгеновские трубки. Длина волн  $\gamma$ -лучей большинства ядер в пределах 0,0001 до 0,1 нм.  $\gamma$ -лучи с энергией до 100 КэВ называют мягкими  $\gamma$ -лучами, но обычно  $\gamma$ -лучами на-

зывают лучи с энергией больше 100 Кэв. В ускорителях часто получают заряженные частицы – пучки протонов, электронов,  $\alpha$ -частиц с энергией от 100 Кэв до десятков Гэв. Различают три группы ускорителей:

– электростатические линейные ускорители, в которых энергия сообщается частице при однократном прохождении большей постоянной разнице потенциалов;

– резонансные линейные ускорители, в которых соблюдается синхронизация между изменением электрического поля волны и движением частиц;

– циклические ускорители протонов и электронов, в которых частицы совершают большое число оборотов по замкнутым орбитам с соблюдением синхронизации между их движением и изменением во времени переменного электрического поля [5].

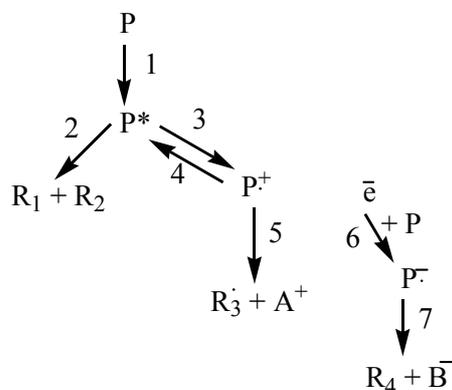
Для количественной оценки действия ионизирующего излучения на вещество используют ряд специальных характеристик. Поглощенной дозой называют энергию ионизирующего излучения, поглощенного единицей массы облученного вещества. Единицей поглощенной дозы в системе СИ является Грей, а в практической – рад, равный 100 эргам поглощенной энергии на 1 г, или  $6,24 \cdot 10^{13}$  эв/см<sup>3</sup>. Рентгеновское или  $\gamma$ -излучение оценивают эксионизационной дозой, единицей которой в системе СИ служит Кл/кг, а на практике используют рентген (Р). Доза излучения, отнесенная к единице времени, называют мощностью поглощенной дозы и измеряют в Гр/с·Дж/кгс, рад/с; Эв/с, соответственно для рентгеновского и  $\gamma$ -излучения – Кл/(кгс), Р/с.

## **2.5. Деструкция полимеров под действием излучений высокой энергии**

Ранее было показано, что энергия фотонов видимого и УФ-излучения, инициирующего фотодеструкцию полимеров, имеет такой же порядок величин, как и энергия диссоциации в органических молекулах. Термин «излучение высокой энергии» относится к излучениям, у которых энергия фотонов превышает энергию химических связей в  $10^3 - 10^6$  раз. Например, у распространенного источника  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Со энергия излучаемых фотонов составляет примерно 1 Мэв ( $10^6$  эв), тогда как энергия фотонов УФ – излучения равна примерно 4 – 5 эв, или примерно 400 кДж (1 эв = 23 кДж/моль).

Наиболее очевидное различие в действии фотоизлучения и излучения высоких энергий состоит в том, что первое действует очень селективно, т.е. избирательно, поглощается только соответствующими хромофорными группами. Перераспределение энергии протекает по хорошо известным закономерностям, а разрывающиеся связи, как правило, находятся поблизости от того места, где произошло поглощение энергии.

Излучения высокой энергии значительно менее селективны. В большинстве случаев воздействие таких излучений на вещество связано с более или менее статистическим взаимодействием с орбитальными электронами. Теряя энергию в ряде таких последовательных взаимодействий, каждый фотон возбуждает несколько электронов, например, на схеме (реакция 1):



Если энергия возбуждения меньше, чем энергия ионизации, то возбужденная молекула диссоциирует на радикалы (реакция 2); в противном случае происходит ионизация (реакция 3).

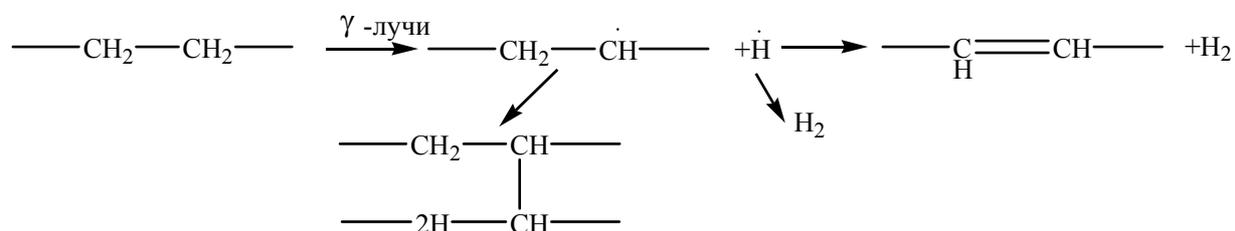
Положительно заряженные полимерные ион-радикалы реагируют затем со свободными электронами с регенерацией возбужденной молекулы (реакция 4) или распадаются, образуя радикал и положительно заряженный ион (реакция 5). Электроны взаимодействуют со следующими молекулами полимера с образованием отрицательных ион-радикалов (реакция 6), распадающихся в свою очередь на радикал и отрицательный ион (реакция 7). Представленная схема, безусловно, упрощена; в действительности картина значительно сложнее. Например, протекают процессы переноса заряда и энергии, а ионы распадаются в результате ион-ионных и ион-электронных взаимодействий.

При этом, однако, наиболее важным и наиболее очевидным эффектом действия на волокна излучений высокой энергии является инициирование радикальных реакций.

Основными химическими изменениями, происходящими в полимерах под действием излучений высокой энергии, является образование летучих продуктов, появление ненасыщенных структур, разрыв цепи и образование поперечных связей («сшивка»). К летучим продуктам относится обычно водород и продукты разложения боковых цепей. Например, при облучении полиэтиленового волокна при 196°C, по данным ЭПР, возникает радикал  $\text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH}_2\text{—}$ . При более высоких температурах образуется двойная связь в аллильном

( $\text{—CH=CH—}\dot{\text{C}}\text{H—}$ ) и полиенильном ( $\text{—(CH=CH)}_n\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—}$ ) радикалах, выделяется водород, а в результате образования «сшивок» быстро снижается растворимость и плавкость волокна. Очевидно, что сначала происхо-

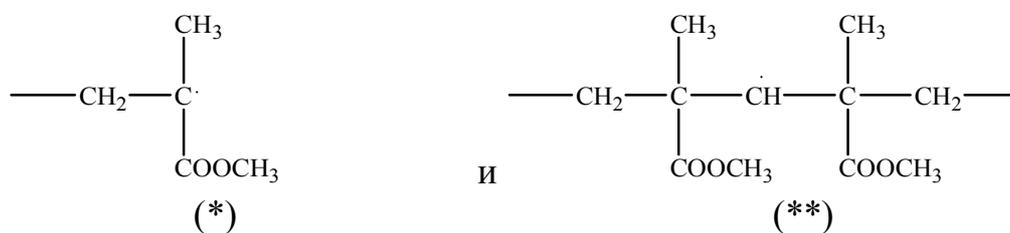
дит разрыв связи С—Н, а возникающие при этом полимерные радикалы рекомбинируют, образуя поперечные связи. Атомы водорода также способны рекомбинировать, однако значительная доля этих атомов отрывает водород от соседнего атома углерода, что приводит к образованию двойной связи. Суммарно процесс можно представить следующим образом:



Рекомбинация полимерных радикалов с образованием поперечных связей очень схожа с процессом, протекающим при фотодеструкции полиэтилена.

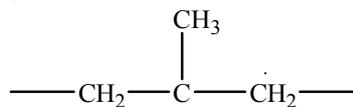
Неожиданным является факт, что при действии излучения высокой энергии разрыв цепи в полиэтиленовых радикалах протекает в меньшей степени, чем при УФ-облучении. Это, видимо, связано с тем, что природа инициирования излучениями высокой энергии такова, что полимерные радикалы образуются в больших концентрациях и реакция второго порядка – образование поперечных связей становится более предпочтительной, чем реакция первого порядка – разрыв цепи. Разрыв связи С—Н доминирует над процессом разрыва связи С—С, хотя последняя по энергии слабее, чем С—Н связь, а действие излучений высокой энергии обычно не является специфическим. Это связывают с относительно свободным диффундированием атомов водорода при удалении от полимерного радикала, тогда как радикалы основной углеродной цепи мало подвижны, остаются на близком расстоянии и с высокой вероятностью могут снова рекомбинировать.

При действии на полиметилметакрилат излучений высокой энергии или УФ, а также механической нагрузки – во всех этих случаях наблюдается один и тот же спектр ЭПР, соответствующий радикалам:

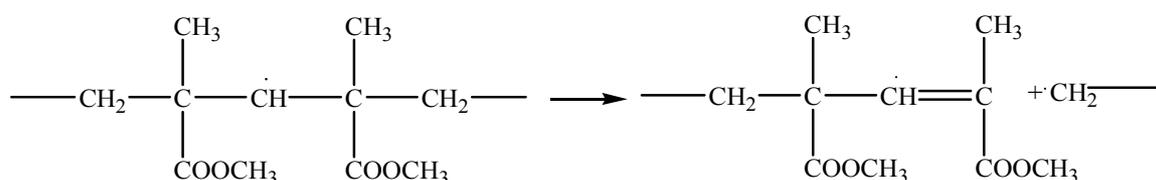


При действии излучений высокой энергии происходит разрыв полимерной цепи и не образуется поперечных связей. В состав летучих продуктов входят оксид и диоксид углерода, метилформиат, метан и метанол, представляющие собой продукты разложения радикала  $\cdot\text{COOCH}_3$ , а также небольшое количество водорода.

По-видимому, так же как и при фотодеструкции, первичный разрыв связи происходит в основном у сложноэфирной группы, в результате чего образуется



радикал  $\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{---}$ , а затем быстро разрывается основная цепь, что дает радикал (\*). Если первоначально образовался радикал (\*\*), то вероятность рекомбинации и поперечного связывания еще меньше, чем в случае радикала (\*\*\*) из-за стерических затруднений, создаваемых двумя заместителями у соседних атомов углерода. Можно ожидать, что в этом радикале будет происходить дальнейший разрыв цепи:



В некоторых волокнах (полиэтиленовом, поливинилхлоридном) образуются поперечные связи практически без разрыва цепи, но в большинстве полимеров разрыв цепи и образование поперечных связей происходит одновременно.

Количество энергии, поглощенной облучаемым материалом, обычно измеряется в радах; величина 1 рад соответствует поглощению 100 эрг/г. Часто полезной оказывается величина радиационно-химического выхода G, представляющая собой число химических превращений (число образовавшихся поперечных связей или разрывов, полученных молекул продукта и т.п.), происшедших в результате воздействия 100 Эв. Значения G для реакций, протекающих в волокнах, приведены в табл. 2.3.

Выше было показано, что эффективным методом стабилизации волокон при действии УФ-излучения является использование УФ-экранов, поглощающих это излучение. Такой принцип стабилизации не пригоден для защиты от излучений высокой энергии, поскольку количество поглощенной энергии пропорционально числу электронов и в присутствии небольших количеств добавок основная часть энергии всегда будет поглощаться самим полимером. Таким образом, защита должна быть основана на воздействии защищающего агента (антирада) на реакции, которые протекают после возбуждения электронов. При этом основное внимание должно быть уделено возможности переноса энергии возбуждения еще до того, как произошла химическая реакция, либо улавливания свободных радикалов, которые участвуют в таких химических реакциях. Методы защиты можно разделить на внутренние и внешние в зависимости от того, встроен защитный агент в структуру полимерного волокна или он вводится в виде добавки.

Таблица 2.3

Значения радиационно-химического выхода G для реакций, протекающих  
в волокнах

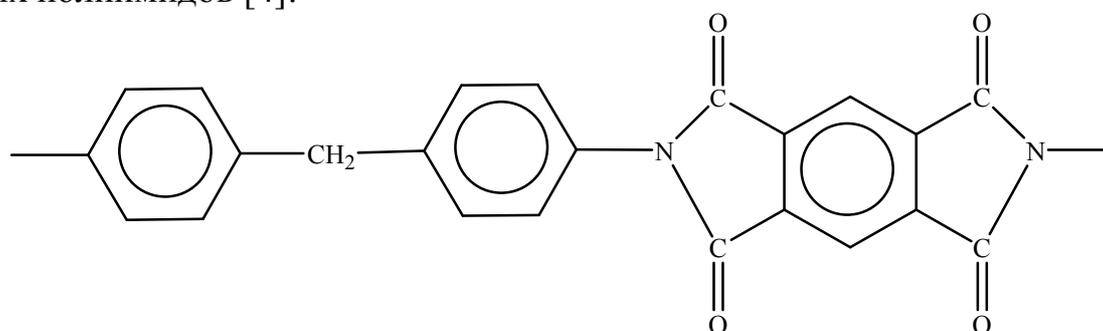
№ п/п	Волокно	G (x)*	G(s)**	G (продукты)
1	Полиэтиленовое	3,5	-	4,0(H <sub>2</sub> ); 2,4(ненасыщенность)
2	Полипропиленовое	0,9	0,6	2,5(H <sub>2</sub> ); 0,1(CH <sub>4</sub> )
3	Поливинилхлоридное	2,15	-	0,4(H <sub>2</sub> ); 13 (HCl)
4	Найлон-6,6	0,7	2,4	0,035(H <sub>2</sub> ); 0,035(CH <sub>4</sub> )
5	Полиэфирное	2,3	0,07	0,25(по суммарному газовыделению CO <sub>2</sub> ; CO; H <sub>2</sub> ; CH <sub>4</sub> )

\* - G (x) – значения G для реакции разрыва цепи; \*\* G(s) – значения G для реакции образования поперечных связей.

Так, полистирол относительно устойчив к действию излучений высокой энергии почти исключительно благодаря тому, что ароматические кольца выполняют роль «энергоотвода». где энергия возбуждения превращается в тепловую. Поэтому определенная степень внутренней защиты может быть достигнута в результате сополимеризации со стиролом. Различные ароматические соединения проявляют некоторую эффективность в качестве внешних защитных агентов.

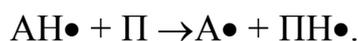
Их действие также основано на процессах переноса и рассеяния энергии. Так, например, антрацен, дифенил, бензойная кислота, бензофенон и дифениламин оказывают защитное действие, например, в полиметилметакрилате. Другой тип внешних защитных агентов работает благодаря взаимодействию со свободными радикалами. К ним относятся, в частности, пространственно-затрудненные фенолы и другие типы антиоксидантов. Их эффективность значительно ниже, чем при термическом окислении и фотоокислении, а их дополнительный недостаток заключается в том, что они способны разрушаться при действии излучения.

Из сказанного можно сделать вывод, что устойчивости к излучению следует прежде всего ожидать у полимеров с высокой концентрацией ароматических структур в основной полимерной цепи, например, ароматических полиимидов [4]:

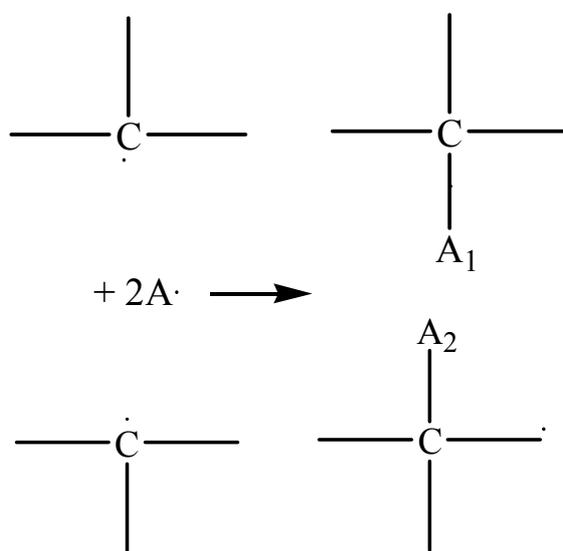


По механизму действия антирадные добавки можно разделить на две группы. При использовании добавок первой группы осуществляется пере-

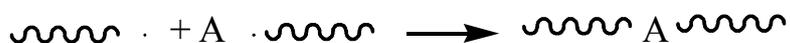
нос энергии от полимера к добавке без химических изменений в полимере. При этом добавка либо рассеивает энергию (если это активный диссипирующий агент), либо сама изменяется или разрушается. Антирадные добавки второй группы могут «залечивать» дефект. Если образуется полимерный радикал П·, то антирадная добавка АН может отдавать водород, превращаясь в малоактивный радикал А:



Если из полимера возникает радикал, добавка может реагировать с ним раньше, чем он вступит в другие реакции. Например, с радикалами сшивающихся полимеров молекулы добавки могут реагировать с образованием стабильных боковых групп:



В случае деструктурирующих полимеров добавка А может соединить (сшить) два концевых макрорадикала и таким образом «залечить» повреждение, вызванное излучением:



Если при ионизации от макромолекулы оторван электрон, добавка может служить электронодонором и т. п. Антирадные добавки имеют свою специфику по сравнению с обычными стабилизаторами. Ниже приведены типичные стабилизаторы (ПЭНП):

- не активные как антирады:  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  дифинил-п-фенилендиамин, дибутиловый эфир малеиновой кислоты;
- активные как антирады: оловоорганические соединения;
- весьма активные как антирады: динафтилметан,  $\beta$ -нафтол, фенил- $\alpha$ -нафтиламин.

Для обеспечения внешней радиационной защиты требуется введение

небольших количеств антирадов. Такое неаддитивное действие антирада связывают с переносом заряда или энергии возбуждения. В качестве антирадных добавок используют соединения, имеющие один или более подвижных атомов водорода, которые после передачи этого атома образуют неактивный радикал. Это обычно ароматические амины, хиноны, ароматические азот-, гидроксил- и серосодержащие соединения.

Действие антирадных добавок в большей степени сказывается на защите полимера от деструкции, чем от сшивания, причем на воздухе это проявляется сильнее, чем в инертной среде.

Дисульфиды при воздействии радиации распадаются на два радикала. Далее эти радикалы рекомбинируют (или диспропорционируют) с макромолекулярным радикалом, «залечивая» дефект. Таким образом, действуя по разным механизмам, эти добавки приводят примерно к одинаковым результатам.

Полная защита органических систем от радиации невозможна, но радиационная чувствительность их может быть ослаблена по крайней мере на два порядка. В качестве антирадов для рассеивания энергии электронного возбуждения рекомендуются соединения, содержащие ароматические фрагменты, преимущественно углеводороды; для обеспечения передачи электрона макромолекулярному иону – электронодонорные соединения: ароматические амины и диамины, полизамещенные фенолы и полифенолы; в качестве электроноакцепторных добавок – нитро- и галогенорганические соединения, хиноны, хинонимины, а в качестве добавок, обеспечивающих перенос водорода, реакции со свободными радикалами, – ароматические амины, фенолы, серосодержащие соединения, фосфиты, производные стерически затрудненного пиперидина, спиновые ловушки.

## **2.6. Структура и свойства поверхности наполнителей на основе полиолефиновых, арамидных, углеродных волокон для радиационной защиты**

*Полиолефиновые волокна.* Поверхность их достаточно инертна, что ограничивает традиционные методики. Несмотря на уникальность свойств полиэтиленовых волокон и интерес, проявляемый к ним во всем мире, материалы на их основе не смогли получить достаточно широкого распространения.

В процессе создания композиционного материала используют как дискретные волокна конечной длины, так и непрерывные. Наполнение дискретными волокнами используется чаще, чем непрерывными. В процессе создания материала должна осуществляться подготовка наполнителя – предварительная обработка (промывка в воде с последующей сушкой, травление кислотой, плазменная обработка). Обработка способствует улучшению адгезии между волокнами и полимером, приводит к увеличе-

нию межслойной сдвиговой прочности, но не меняет других механических характеристик материала.

Композит на основе высокомодульного полиолефинового волокна имеет малое влагопоглощение и хорошую стойкость к воздействию окружающей среды, кроме того, материал обладает очень высокой ударной вязкостью благодаря большой пластичности полиолефиновых волокон. Основным недостатком – низкая прочность при сжатии, что характерно почти для всех композиционных материалов на основе непрерывных органических волокон.

*Арамидные волокна.* Сам факт проникновения компонентов внутрь органических волокон имеет принципиальное значение, так как образующийся на основе таких волокон (композиционный материал КМ)) существенно отличается от композитов с непроницаемым для связующего волокнистыми наполнителями. Это отличие заключается, прежде всего, в том, что в рассматриваемом случае элементарной армирующей единицей является фибрилла, а не моноволокно. В подобном КМ в зависимости от условий его получения будет иметь место различное соотношение фибрилл, связанных между собой нарушенными межмолекулярными связями, и фибрилл, связанных между собой прослойкой связующего.

Чем лучше проникающая способность связующего в волокно, тем выше прочность органопластиков, полученных на основе эпоксидных связующих. Если учесть, что волокна на основе полигетероариленов состоят из линейных макромолекул, упакованных в виде фибриллярных образований, имеют ярко выраженную анизотропию свойств и полностью аморфны, можно сделать вывод, что связующее, способное проникать внутрь моноволокон, скрепляет фибриллы между собой и тем самым повышает прочность как самого волокна, так и органопластика в целом.

В отличие от структуры КМ, армированных неорганическими волокнами, особенностью органокомпозитов является наличие размытого переходного слоя между волокном и матрицей. В результате влияния перечисленных факторов релаксационные свойства КМ, их предельная прочность и проницаемость могут значительно отклоняться от рассчитанных в предположении резкой границы раздела между наполнителем и матрицей. Ориентированные структурные элементы органического волокна, по-видимому, могут «наводить» ориентацию в переходном слое матрицы, что может проявляться в более согласованном восприятии нагрузки обоими компонентами КМ. Фактически полимер – полимерные КМ в отличие от бинарной смеси полимерное связующее минеральный наполнитель являются трехкомпонентными системами.

*Углеродные волокна.* Разработка прочных и жестких углеродных волокон и использование их в качестве армирующего наполнителя в композитах конструкционного назначения является одним из крупнейших технических достижений последнего десятилетия. Использование различных

типов углеродных волокон приводит к накоплению сведений о тех их свойствах, которые необходимы для создания композитов с повышенными характеристиками.

Свойства композитов зависят от степени адгезии между волокнами и матрицей, которая, в свою очередь, определяется состоянием поверхности волокон. Необходима обработка поверхности, повышающая адгезионную прочность между волокнами и матрицей. Поверхностные атомы основных плоскостей, образующие структуру идеальной решетки графита, взаимодействуют за счет более слабых  $\pi$ -связей и обладают значительно меньшей поверхностной активностью. Кроме того, на поверхности волокна могут быть обнаружены фибриллярная микроструктура, микропоры, границы кристаллов, посторонние включения, трещины на границе соседних кристаллов и трещины, являющиеся зародышами разрушения.

Полная характеристика поверхности углеродного волокна включает следующие свойства:

- состав поверхностного слоя, т.е. концентрация и тип атомов поверхностного слоя и их химическая активность;

- поверхностная энергия, ее изменения при адсорбции газообразных и жидких веществ;

- удельная площадь поверхности, ее шероховатость и микропористость;

- количество поверхностных трещин и их распределение по размерам; форма и размер волокна, структура и анизотропия свойств поверхности.

Очевидно, большинство поверхностных углеродных атомов должно взаимодействовать с полимером посредством относительно слабых дисперсионных сил, диполь - дипольного,  $\pi$ -связывания или образовать водородные и донорно-акцепторные связи, однако применительно к углеродным волокнам вклад такого типа взаимодействий исследован недостаточно. Методом измерения краевого угла смачивания между твердой поверхностью и рядом жидкостей можно определить вклад полярных и неполярных взаимодействий в полную поверхностную энергию.

Углеродные волокна обладают развитой поверхностной и внутренней пористой структурой. Они также характеризуются наличием множества поверхностных дефектов в виде протяженных микротрещин. Таким образом, реакционная способность УВ зависит от элементного химического состава, кристаллографической структуры, морфологических особенностей поверхности, наличия слабосвязанных слоев и кислородных комплексов. Все эти факторы определяют прочность адгезионной связи УВ – полимерная матрица. Взаимодействие УВ с полимерной матрицей может осуществляться в результате физико-химических и термомеханических взаимодействий компонентов материала. Однако только физико-химическое взаимодействие позволяет добиться того, чтобы прочность

сцепления фаз по границе раздела стала соизмеримой с прочностью матрицы на сдвиг.

Имея различную структуру (фибрилярную, кристаллическую, смешанную), волокна обладают различной поверхностной активностью, в результате чего не удается получить хороших адгезионных свойств по отношению к различным полимерным матрицам, в то время как силы адгезии на поверхности раздела волокно – матрица являются чрезвычайно важной характеристикой реализации высоких значений прочности и упругости армирующих волокон. В силу этого задача повышения адгезионной прочности в органопластиках представляется весьма важной и может быть решена только методом специальной обработки поверхности, включающим увеличение количества активных центров, создание и закрепление барьерных и промежуточных слоев на поверхности волокна [6].

Использование металлических порошков в качестве наполнителей полимеров обуславливается возможностью получения композиционных материалов с заранее заданными свойствами. Однако при переработке металлонаполненных полимерных композиций (МПК) традиционными методами возникают определенные трудности, связанные с низкой текучестью подобных композиций и неоднородностью готовых МПК ввиду значительного разброса плотности полимера и металла.

В связи с этим ведется создание высокодисперсных гидрофобных металлонаполнителей, совместимых с полимерами, с целью создания высокоэффективных однородных радиационно-защитных полимерных композитов с заданными свойствами. Разрабатываемые высокодисперсные порошки должны быть универсальными, т. е. быть эффективными наполнителями для термопластов, а также быть пригодными при создании новых видов материалов специального назначения. Для решения поставленной задачи наиболее перспективным является использование химически активных органосилоксанов и на их основе получение металлоолигомеров.

Важной задачей при создании наполненных полимеров является возможность регулирования адгезионного взаимодействия с целью улучшения свойств композиционных материалов. Один из наиболее эффективных методов усиления межфазной адгезии в наполненных полимерах – создание химической связи полимер-наполнитель за счет использования полифункциональных низкомолекулярных соединений – аппретов, способных к химическому взаимодействию как с активными центрами поверхности наполнителя, так и с реакционно-способными группами полимерной матрицы. Олигомеры, введенные в полимерные композиции, выполняют и роль сенсибилизаторов, позволяя значительно снизить дозу облучения с вытекающими отсюда положительными эффектами.

Как правило, олигомер, введенный в полимер, снижает температуру размягчения, а полимер, со своей стороны, повышает скорость полимеризации олигомера. Таким образом, в основе полимеролигомерной техноло-

гии заложена принципиальная возможность одновременно ускорить переработку и улучшить качество полимерных композиций [7].

Была проведена научно-исследовательская работа, цель которой попытка введения радиационно-защитных веществ, таких как свинец и железо, в углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ) (табл.2.4), путем пропитки с последующей инкапсуляцией пироуглеродом во время газофазного уплотнения. Введение свинца и железа должно обеспечить ему радиационно-защитные свойства, а углеродная основа – прочность при высоких температурах, термостабильность, низкий коэффициент термического расширения.

Таблица 2.4

Характеристика углерод-углеродных композиционных материалов

Показатели	УУКМ со свинцом	УУКМ с железом	Чистый УУКМ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,46	1,58	1,41
Открытая пористость, %	11,96	8,7	8,9
Предел прочности при сжатии, МПа	83,54	74,38	93,85
Содержание металла, %	18	7	-
Масса металла в 1 см <sup>3</sup> композита, г	0,17	0,6	-

Чтобы равномерно распределить частицы металла в объеме материала, их вводили с помощью пропитки. Образцы пропитывались водными растворами солей свинца и железа. Эти соли хорошо растворимы в воде, что позволило получить нанодисперсные частицы металла.

Пропитка осуществлялась погружением образцов в кювету с соответствующим раствором. Образцы в растворе выдерживались в течение 3 ч, после чего сушились при температуре 80-90°C до постоянной массы. Во время уплотнения частицы металла, находящиеся в материале, были закапсулированы пироуглеродом.

В результате взаимодействия с природным газом при температуре 1150°C в УУКМ, пропитанном азотнокислым свинцом, остался чистый свинец, а в УУКМ, пропитанном сульфатом железа 7-водным, – чистое железо и карбид железа (цементит).

При исследовании защитных свойств полученных образцов использовались источники гамма-излучения из Am-241 ( $E_{\gamma} = 60$  кэВ) и Co-57 ( $E_{\gamma} = 122$  и  $136$  кэВ). Исследования показали, что массовые коэффициенты ослабления образцов, содержащих добавки Pb и Fe, в области низких энергий существенно выше, чем образцов, не содержащих добавок. Для гамма-излучения более высоких энергий, например Cs-136 ( $E_{\gamma} = 660$  кэВ) или Co-60 ( $E_{\gamma} = 1,2$  и  $1,3$  МэВ), образцы становятся практически прозрачными. Высокотемпературная обработка подтвердила, что введенные в УУКМ

вещества удерживаются внутри материала даже при температуре выше их температуры кипения [8].

В Федеральном Государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий» разработана радиационно-защитная композиция на основе латекса. Она обеспечивает защиту от радиации в той же степени, что и листовой свинец при равной толщине слоя. При свинцовом эквиваленте защитных свойств от 0,10 до 1,00 мм Рв расход композиции составляет от 1,65 до 13,58 кг/м<sup>2</sup>.

Композиция, готовая к нанесению на материал-подложку, представляет собой вязкую жидкость на основе полимерного связующего, не содержит токсичных, пожаро- и взрывоопасных растворителей [9].

В НИИ текстильных материалов совместно с институтами ядерных исследований и общей генетики РАН, ВНИИ противопожарной обороны, Военно-медицинской академии создан специальный, насыщенный солями тяжелых металлов предельно гибкий материал, из которого изготавливают радиационно-защитный скафандр. Сама композиционная ткань абсолютно безвредна для человека, ослабляет гамма-излучение практически вдвое.

В результате был разработан комплект, прикрывающий в первую очередь «критические», наиболее подверженные радиации органы. Помимо комбинезона и шлема в него вошли защищающие от радиации трусы и сапоги. Поверх 20-килограммового антирадиационного костюма необходимо надеть специальный герметичный скафандр наподобие космического. Обзорное стекло также содержит соли твердых металлов, в комбинации со шлемом оно полностью защищает голову. Сам скафандр предохраняет человека от контакта с зараженным воздухом, пылью, водой, он устойчив к действию языков пламени, нефти, кислоты, перегретого пара [10].

Сущность изобретения: композиционный материал включает в качестве армирующего наполнителя стеклоткань, связующее с порошкообразным наполнителем. В качестве связующего используют эпоксидный компаунд при следующем соотношении компонентов: эпоксидная смола ЭН-6 – 100 частей, фурфурилглицидиловый эфир – 20,4 частей, катализатор УП-605/3 – 3,6 частей, смола-отвердитель – 6,0 частей. При этом связующее содержит на 130 весовых частей смоляной части 1300 весовых частей порошкообразного наполнителя – тонкодисперсного порошкообразного вольфрама. В качестве связующего может использоваться также фенолоформальдегидное связующее – лак СКС-1 – спиртовой раствор резольной фенолоформальдегидной смолы. При этом связующее содержит на 100 весовых частей смоляной части 1000 весовых частей тонкодисперсного порошкообразного вольфрама. Для изготовления композиционного материала армирующий наполнитель пропитывают связующим, пропитанные слои армирующего наполнителя собирают в пакеты и укладывают на формующую оправку. Полученную заготовку формуют по температурно-

временному режиму термореактивного связующего. Преимущества изготовления заключаются в повышении радиационно-защитных свойств и конструкционной прочности композиционного материала [11].

*Материалы для защиты от воздействия излучений.* Радиозащитная одежда с усиленной парциальной защитой включает комбинезон, шлем, перчатки, бахилы, изготовленные из радиоотражающих материалов. Одежда предназначена для защиты от переоблучения электромагнитной энергией людей, профессионально связанных с интенсивными высокочастотными (ВЧ) и сверхвысокочастотными (СВЧ) излучениями.

В конструкциях известных средств индивидуальной защиты [12, 13] обычно не учитывается естественная неравномерность поглощения электромагнитной энергии в различных участках тела человека. Факт неравномерности распределения удельной поглощаемой мощности (УПМ) в теле человека - параметра, характеризующего интенсивность поглощения энергии ЭМИ в биотканях, известен по результатам многочисленных исследований, полученных теоретически и экспериментально, в том числе и при электромагнитном облучении людей.

Гипоталамус, гипофиз, щитовидная железа, тимус, репродуктивные органы, лимфатические железы во многом определяют психическое и соматическое состояние организма. Нарушения в их работе, которые наступают при переоблучении ЭМИ, пагубно отражаются на здоровье и могут приводить к различным функциональным расстройствам, острым и/или хроническим аномалиям. Поэтому СИЗ от электромагнитного переоблучения должны обеспечивать снижение интенсивности поля СВЧ до предельно допустимого уровня (ПДУ) именно в этих областях тела.

В радиозащитной одежде, с усиленной парциальной защитой, включающей комбинезон, шлем, перчатки и бахилы, изготовленные из радиоотражающих материалов, участки экранирующей оболочки комбинезона в области шеи и паха изготовлены из текстильных тканей или их пакета с повышенной эффективностью экранирования, при этом электрическое расстояние между экранирующими слоями, образующими пакет, выполнено кратным нечетному числу четвертей средней длины волны рабочего диапазона частот.

Полученные результаты подтвердили возможность выравнивания величины УПМ в теле и повышения эффективности СИЗ, выполненных в виде радиозащитной одежды с усиленной парциальной защитой [14].

Качественное покрытие должно обеспечивать сочетание его высокой прочности с основой и более высоких характеристик защиты от электромагнитных излучений при минимальной массе покрытия за счет создания высокой электропроводности первого от основы слоя.

Материал для защиты от воздействия излучений, содержащий неметаллическую основу с нанесенным на нее электропроводным покрытием, включающим неметаллические слои с низкой электропроводностью, и ме-

таллические слои с высокой электропроводностью дополнительно содержит первый от основы слой со средней электропроводностью, представляющий собой композицию, состоящую из неметаллических соединений и металлов.

Использование в покрытии первого от основы электропроводного слоя со средней электропроводностью позволяет повысить прочность сцепления покрытия с основой, благодаря большей площади сцепления из-за более глубокого проникновения в материал, и защитные свойства от электромагнитных излучений в частотах до 100 кГц. Получение слоя со средней электропроводностью достигается за счет создания композиции, состоящей из неметаллических электропроводных соединений сульфидов, оксидов металлов, коллоидных частиц графита и металлов.

Материал для защиты от воздействия излучения содержит неметаллическую основу и нанесенное на нее электропроводное покрытие, состоящее, например, из первого слоя со средней электропроводностью, представленного в виде композиции соединений сульфида меди, железа, олова, и металлического висмута, причем соотношение неметаллической составляющей к висмуту составляет около 70:30, второго слоя с высокой электропроводностью, состоящего из сплава никеля с кобальтом, железом и самарием, и третьего слоя - с высокой электропроводностью, например, медного, серебряного или золотого.

Первый слой наносят, последовательно обрабатывая неметаллическую основу сначала в аммиачном растворе солей указанных металлов до полного намочания, затем последовательно в воде, в растворе сульфида натрия, в воде, в тартратном растворе соли висмута и снова в воде. Количество металлического висмута регулируется количеством его соли в растворе и временем обработки.

Второй металлический слой наносится гальваническим методом из электролита, содержащего серноокислый никель 200 г/л, хлористый кобальт 40 г/л, борную кислоту 30 г/л, сахарин 0,5 г/л, при температуре 40°C и плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

Третий слой может быть также нанесен гальваническим методом из известных растворов омеднения, серебрения или золочения. Он может быть осажден также и другими методами, например, химическим осаждением из растворов, металлизацией в вакууме и так далее.

Внешний слой металла целесообразно в зависимости от условий эксплуатации и назначения материала выполнять из необходимого вещества, например: для повышения коррозионной стойкости наносят покрытие: полиэтиленовое, резиновое, оксидное, сульфидное, хроматное, алюминиевое и другие; для повышения электропроводности и теплоотражательных показателей наносят покрытие медью, серебром, золотом, алюминием; для улучшения паяемости наносят слой из сплава олова со свинцом или висмутом; для придания светопоглощаемых свойств наносят покрытия: оксид-

ное, черное хромовое, сульфидное и другие.

В качестве материала основы может быть использована ткань, бумага, пленка, губчатые и нетканые синтетические и графированные материалы.

Ослабление электрического поля достигается свыше 90 дБ, ослабление СВЧ до 80 дБ. Нанесение металлического покрытия на неметаллическую основу позволяет существенно изменить коэффициент теплового экранирования: он изменяется при 50°С от 0,5 до 0,75.

Толщина покрытия может изменяться в широком диапазоне от 0,5 до 100 мкм и более, однако наибольшее применение находит материал с покрытием толщиной от 2 до 15 мкм ввиду его достаточной экранирующей эффективности в сочетании с гибкостью, воздухопроницаемостью, прозрачностью, низкой материалоемкостью и технологичностью [15].

Предлагаемый материал отличают:

- высокие характеристики защиты от электропроводных полей в широком диапазоне частот от 50 Гц до 30 ГГц, причем особенно отличается защитная характеристика в диапазоне частот до 100 кГц;

- высокая отражательная способность радиочастот широкого диапазона на уровне 99%;

- высокая электропроводимость, позволяющая использовать материал в конструкциях и изделиях, связанных с решением проблем устранения статического электричества;

- высокая тепловая защита от инфракрасных излучений;

- высокая технологичность и малая материалоемкость и конструктивность, благодаря присущим ему гибкости, легкости, воздухопроницаемости, механической прочности, прочности сцепления с различными неметаллическими основами (резина, полимерные материалы и другие);

- возможность его применения в труднодоступных местах конструкций;

- возможность использования в медицине, благодаря отражению теплового излучения тела человека или животных (мягкое прогревание органов), а также защита от электромагнитных излучений в физиотерапевтических кабинетах и других;

- возможность использования в смотровых окнах, щитках, фильтрах, экранах видеотерминалов при одновременной защите от тепловых и электромагнитных излучений. Поток электромагнитных излучений от экранов видеотерминалов на частоте 60 Гц ослабляется более чем в 20 раз при прозрачности 42-43%;

- возможность экранирования геопатогенных зон;

- возможность сшивания, пайки, склеивания.

Большой интерес представляют разрабатываемые в настоящее время методы синтеза толстослойных металлических покрытий на основе висмута, сурьмы и сплавов висмут-сурьма, а также многослойных покрытий на

основе висмута с чередующимися слоями меди, которые должны успешно заменить покрытия из свинца и найти практическое применение в качестве радиационных экранов для защиты изделий микроэлектронной техники от воздействия электронного излучения.

Разработан защитный материал, содержащий матрицу и поглощающий наполнитель при следующем соотношении компонентов, мас. %: матрица - смесь каучуков общего назначения 24,0-26,9, металлосодержащий наполнитель: оксид висмута - 22,8-14,6 и сложный оксид редкоземельных элементов легкой и средней группы - 53,2-58,5.

Материал может применяться для изготовления защитных элементов рентгеновских аппаратов, защитной одежды персонала и пациентов медицинских рентгеновских кабинетов, а также для изготовления защитной одежды персонала, работающего в поле источников гамма-излучения или радиоактивно зараженной местности.

Повышены характеристики материала по защите от рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения, снижена его токсичность при изготовлении и эксплуатации и сохранены другие характеристики материала [16].

Материал изготавливается путем смешения на вальцах или резино-месителе. В смеситель вначале вводится каучук, затем вулканизирующий агент и последним вводится поглощающий металлосодержащий наполнитель. Полученную смесь смешивают до получения гомогенной массы. Затем полученный материал может каландроваться и вулканизуется при температуре 150°C в течение 20 - 30 мин.

Воздействие электромагнитного излучения (ЭМИ) различной природы на технические и биологические объекты является существенным фактором, влияющим на их функционирование. Поскольку в настоящее время значительно возросло количество разнообразных источников ЭМИ (информационные системы, системы связи, навигации) и расширяется используемый частотный диапазон, то весьма актуальными являются проблемы защиты от воздействия электромагнитных сигналов в широкой полосе частот.

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к физико-механическим, коррозионно-химическим и электромагнитным свойствам тканей. Для успешного решения комплексной задачи защиты от воздействия ЭМИ необходимо проведение теоретических и экспериментальных исследований экранирующих и поглощающих свойств различных текстильных материалов.

Одной из технологий придания материалам защитных свойств является металлизация - покрытие поверхности изделия металлами и сплавами для сообщения физико-химических и механических свойств, отличных от свойств металлируемого (исходного) материала.

Использование современных технологий позволяет получать материалы для защиты от излучения, которые могут применяться в различных сферах.

Разработана радиозащитная одежда с усиленной парциальной защитой, включающая комбинезон, шлем, перчатки, бахилы, изготовленные из радиоотражающих материалов, в которой участки экранирующей оболочки комбинезона в областях шеи и паха изготовлены из текстильных тканей или их пакета с повышенной эффективностью экранирования.

Известно о создании материала для защиты от воздействия излучений, содержащего неметаллическую основу с нанесенным на нее электропроводным покрытием, состоящем из слоев, причем первый от основы слой выполнен в виде композиции, состоящей из неметаллических электропроводных соединений и металлов, а остальные слои - из электропроводных неметаллических соединений и металлов. Для улучшения паяемости внешнего слоя металла наносят слой из сплава олова с висмутом.

Разработан защитный материал, содержащий матрицу и поглощающий наполнитель, в состав которого входит соединение висмута. Материал может использоваться при разработке защитной одежды.

## **2.7. Применение наночастиц висмута в текстильных материалах для защиты от излучения**

Наночастицы оксида висмута в текстильном материале могут обеспечить защиту от вредной радиации рентгеновских лучей, незначительно воздействуя на механические свойства ткани.

Этот тип защиты является давней проблемой, так как использование наполнителей обычного размера для ослабления рентгеновских лучей может значительно ухудшить механическую целостность волокон. Наночастицы оксида висмута могут также обеспечить увеличенную непрозрачность для полимерных медицинских устройств в естественных условиях.

Висмут является относительно безопасным для окружающей среды. ПДК в воздухе рабочей зоны составляет  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , относится ко 2-му классу опасности. Несмотря на то, что висмут относится к категории тяжелых металлов, он является умеренно токсичным элементом. Некоторые источники даже называют висмут «самым безобидным» тяжелым металлом. Будучи очень близок по своим свойствам к свинцу, висмут намного менее ядовит. В связи с этим экологи считают необходимым постепенную замену свинца в промышленных и производственных процессах на висмут.

Все вышесказанное, тем не менее, не означает, что висмут совершенно безопасен. Например, растворимые соли висмута ядовиты и по характеру своего воздействия (хотя и в меньшей степени) аналогичны солям ртути. Вместе с тем, водорастворимых солей висмута очень мало и соответственно вероятность встречи с ними невелика. Используемые в меди-

цине соли висмута, о которых шла речь ранее, фактически нерастворимы в воде, применяются в виде коллоидных растворов и не имеют высокой токсичности. Однако при длительном или интенсивном приеме содержащих висмут препаратов возможно возникновение осложнений. Одно из основных проявлений – так называемая «висмутовая кайма» – воспаление, возникающее из-за отложения сернистого висмута по краям десен. Возможны нарушения и со стороны мочевыводящих путей.

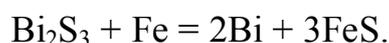
Висмут в организме человека депонируется в почках, печени, селезенке, костной ткани. Выводится висмут через желудочно-кишечный тракт, с мочой и потом. Процесс выведения очень длительный. Канцерогенность висмута не установлена [17].

Профессиональные отравления или кожные заболевания при работе с висмутом почти не отмечаются. Однако хроническое отравление висмутом может привести к изменению белкового, углеводного и липидного обменов, снижению содержания гемоглобина в крови и другим нарушениям [18].

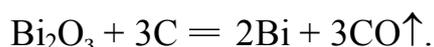
Инттоксикация, вызванная повышенным содержанием висмута в организме, обычно наблюдается лишь при длительном воздействии на организм солей висмута в больших дозах. Тем не менее встречаются случаи профессиональных и бытовых отравлений.

Механизм токсического действия висмута изучен мало. Установлено, что при отравлении солями висмута поражаются почки, ЦНС, печень, кожа и слизистые оболочки. Длительный прием препаратов висмута в больших дозах может вызвать симптомы «висмутовой» энцефалопатии (особенно у больных с нарушением функции почек). Опасным считается хроническое поступление висмута в количествах 1-1,5 г в день [19].

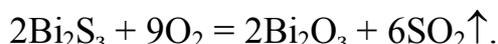
*Способы получения висмута и его наночастиц.* Получение висмута основано на переработке полиметаллических медных и свинцовых концентратов и висмутовых руд методами пирометаллургии и гидрометаллургии. Для получения висмута из сульфидных соединений висмута, получаемых при попутной переработке медных концентратов, используют осадительную плавку с железным скрапом и флюсом. Процесс идет по реакции



В случае использования окисленных руд висмут восстанавливают углеродом под слоем легкоплавкого флюса при температурах 900-1000°C:



Сульфидные руды могут быть переведены в оксидные по реакции

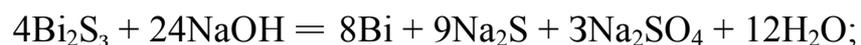
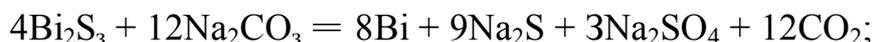


Взамен углероду может быть использован сульфит натрия, который

восстанавливает оксид висмута при температуре 800°C по реакции



Сульфид висмута может быть восстановлен до висмута с помощью соды при температуре около 950°C или с помощью гидроксида натрия при температуре 500-600°C. Реакции этих процессов имеют следующий вид:



Получение висмута из черного свинца, который образуется при переработке свинцовых концентратов, заключается в выделении висмута с помощью магния или кальция. При этом висмут скапливается в верхних слоях в виде соединения  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$ . Дальнейшая очистка от Ca и Mg происходит при переплаве под слоем щелочи с добавкой окислителя (нитрат натрия). Полученный продукт подвергают электролизу с получением шлама, который переплавляют в черновой висмут.

Гидрометаллургический способ получения висмута характеризуется более высокими экономическими показателями и чистотой полученного продукта при переработке бедных полиметаллических концентратов. В основе способа лежит процесс растворения висмутосодержащих руд, продуктов, сплавов азотной и соляной кислотами и последующего выщелачивания образовавшихся растворов. Выщелачивание проводят с помощью серной кислоты или электрохимическим выщелачиванием растворами хлорида натрия. Дальнейшее извлечение и очистка висмута проводится методами экстракции.

Получение висмута высокой чистоты основано на методах гидрометаллургического рафинирования, зонной плавки и двухстадийной перегонки.

Наночастицы висмута получают химическим восстановлением раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  четырехкратным мольным избытком  $\text{NaBH}_4$ . Электродный потенциал  $\text{Bi} \leftarrow \text{Bi}^{3+}$  0,23 В. Полученные частицы отмывают деионизированной водой от реакционной среды и высушивают при температуре 75°C в течение 12 ч. Для приготовления модифицирующего золя навеску нанопорошка висмута помещают в стеклянный стакан и добавляют 50 мл воды, затем суспензию обрабатывали на УЗ диспергаторе в течение 30 с при мощности 300 Вт. В результате получают частицы размером  $30 \pm 5$  нм. Полученную суспензию наносят на поверхность ТГЭ капельным способом. После высушивания на поверхности ТГЭ наблюдали формирование агломератов наночастиц висмута размером  $380 \pm 76$  нм [20].

В исследовании использовали наночастицы висмута, полученные физическим, химическим и электрохимическим способами. Наночастицы висмута, полученные методом газофазной конденсации, по электронно-

микроскопическим данным, имеют размер 20 нм. Электрохимически наночастицы висмута осаждали из 0,1 mM раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в 0,1 mM, при потенциале -1,2 В в течение 120 с. Средний размер таких частиц составляет 45 нм. Наночастицы висмута третьего типа получали восстановлением  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (1 mM раствор) раствором  $\text{NaBH}_4$  (1 mM) при постоянном нагревании и перемешивании [21].

Наночастицы висмута получены путем восстановления солей и оксидных соединений висмута, находящихся в межсферических пустотах опаловой матрицы, сверхкритическим изопропанолом. По данным просвечивающей электронной микроскопии, диаметр глобул  $\text{SiO}_2$  опаловой матрицы составлял около 260 нм, а размеры наночастиц  $\text{Bi}$  не превышали 80 нм [22].

*Получение наночастиц оксида висмута и их свойства.* Наночастицы оксида висмута (NanoArc® Bismuth Oxide) использовались в качестве порошка, состоящего из 100% кристаллических, непористых и несомкнутых частиц. Минимальный размер частиц составлял 38 нм, обрабатываемая площадь поверхности  $-18 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Физические свойства препарата:

- химическая формула  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ;
- цвет – желтый;
- плотность  $8,9 \text{ г}/\text{см}^3$  ;
- кристаллическая фаза – четырехугольная;
- морфология – равносокращенная, грани;
- чистота 99,5 %.

Дисперсии наночастиц висмута могут существовать как концентраты (более 50 масс. %) в полярных углеводородных растворителях, таких как NMP (N-метилпирролидинон) и PMA (пропиленгликоль метилэтерацетата), а также в неполярных растворителях: минеральных спиртах и протеиновых растворителях (алкоксиэфиры).

Показано использование дисперсии в технологии поверхностной обработки, специально разработанной для класса растворителей и созданной, чтобы быть совместимой с широким диапазоном прикладного применения в областях, использующих растворители в этих классах. Кроме того, полученная дисперсия может быть применена для определенных типов растворителей или прикладных потребностей (энергонезависимые жидкости, пластификаторы).

Наночастицы окиси висмута доступны во многих сконцентрированных формах дисперсии, каждая из которых позволяет создать уникальную технологию поверхностной обработки, чтобы обеспечить образование полной дисперсии частиц и предотвратить любое их скопление после объединения в используемые системы.

*Обработка поверхности текстильного материала наночастицами оксида висмута.* В большинстве случаев необходимо достичь границы

раздела фаз между поверхностью и прикладной матрицей, в которой должны быть использованы наночастицы висмута. Например, для естественных гидрофильных наночастиц, которые будут использоваться эффективно в неполярных соединениях, таких как косметические масла, поверхность частицы должна быть гидрофобной для однородной дисперсии.

Используется технология покрытия наночастицы, чтобы уменьшить поверхность, осторожно заключая в капсулу отдельные частицы. Этот процесс может использоваться, чтобы передать широкий диапазон функциональности к частицам, которые позволяют добиться успеха в их применении. Методы поверхностной обработки и процессы покрытия могут обеспечить сохранность продукта в сухом порошке или в предварительно рассеянных форматах.

*Технология производства наночастиц оксида висмута.* Используется множество испытанных, доступных и защищенных технологий для производства наночастиц висмута. Определенные производственные технологии выбираются таким образом, чтобы предоставить каждому наноматериалу желаемые свойства для использования в окружающей среде. Традиционным и наиболее часто используемым методом является использование плазмы. В методах парового синтеза (PVS) и синтеза наночастиц (NAS) используют электрические дуги с целью выпарить исходные вещества, молекулы которых сжаты, чтобы получить наночастицы с желаемыми свойствами. Эти методы использовались, для получения и простых, и сложных, многокомпонентных смешанных окисей висмута.

Благодаря этим производственным технологиям создаются дискретные и несоединенные частицы, полностью прозрачные и полностью плотные. Частицы, произведенные этими методами, также, как правило, имеют низкие форматы изображения.

Также производятся частицы, имеющие полностью реакционноспособную поверхность, которые имеют очень высокое значение  $\xi$ -потенциала и высокую дисперсию. Это предоставляет возможность использовать данные технологии, поскольку они учитывают производство материалов, которые могут быть рассеяны в большом разнообразии очень устойчивых твердых веществ для потребительского использования, как, например, текстильные материалы.

*Дисперсионная технология.* Создаются рассеянные частицы продукта в котором стабилизируются наночастицы окиси висмута. Эта сконцентрированная дисперсия производится с использованием многих полярных и неполярных органических растворителей, воды и мономеров как непрерывной фазы. Химическая технология процесса позволяет приготовить дисперсию, представляющую собой готовый к использованию продукт, в котором наночастицы окиси висмута стабилизированы в их основном размере без вторичной структуры или скопления. Помимо этого рассеянный формат продукта позволяет создать продукт, удовлетворяющий эксплуата-

ционными требованиям текстильного материала, управляя гранулометрическим составом, гарантируя совместимость с волокном или включая дополнительные вещества для управления рН- фактором или реологией. Наконец, рассеянные продукты удобны и безопасны в использовании, так как все порошковые остатки в них удалены. Производится жидкая дисперсия в определенных размерах. Этот продукт создается последовательно и однородно, независимо от его применения.

*Измерение размеров наночастиц.* При использовании нанопорошка применяется адсорбция газа азота, чтобы определить площадь поверхности ( $m^2/g$ ). С помощью формулы необходимо преобразовать это значение в средний диаметр частицы (APD) в миллимикронах. APD и APS (средний размер частицы) используются попеременно. Этот метод не дает информации о гранулометрическом составе (PSD).

Если применяется дисперсия, то для большей ее части используется средний размер частицы сухого порошка. Иногда измерение проводится в рассеянной форме, чтобы коррелировать с измерениями лаборатории клиента на полученном продукте или предоставить информацию о PSD. Эти измерения (например, на приборе Horiba LA-910) могут быть очень точными и показать изменения от партии к партии, но они всегда показывают намного большую абсолютную величину даже при том, что частицы фактически рассеяны отдельно [23].

*Защита от радиоактивных излучений.* Малое сечение захвата висмутом тепловых нейтронов и значительная способность к растворению урана вместе со значительной температурой кипения и невысокой агрессивностью к конструкционным материалам позволяют использовать висмут в материалах для защиты от излучения.

Материал включает пластическую синтетическую массу, наполнитель, пластификатор и поверхностно-активные вещества. В качестве пластификатора используют бутадиеновый, бутадиен-нитрильный, бутилнитрильный каучуки, бутилкаучук, дивинилстирольный каучук. В качестве наполнителя применяют окись висмута. В качестве пластификатора используют дибутилфталат трансформаторное масло, промышленное масла, дибутилсебацинат, диоктилсебацинат. В качестве поверхностно- активных веществ используют катионат-7 или лецитин. Технический результат – создание пастообразных материалов для защиты различных видов излучений с заданной степенью наполнения целевым компонентом, в том числе до 96 мас. %.

Было проведено исследование влияние висмута на люминесценцию европия. В отличие от редкоземельных со-активаторов ионы висмута при возбуждении светом с длиной волны в 365 нм оказывают сенсбилизирующее влияние на излучение европия. Однако при длине волны в 253,7 нм присутствие в решетке ортованадата примеси висмута уменьшает интенсивность люминесценции европия [24].

Известно, что европий, как и другие лантаноиды в силу своих химических свойств может замещать в биологических системах кальций и магний, что приводит к ухудшению здоровья. В связи с этим особую важность приобретают свойства висмута, оказывающего воздействие на европий.

Разработана методика получения изолированных висмут(III)содержащих (оксид, хлорид, оксохлорид) наночастиц при термораспаде соответствующих солей в раствор-расплаве полиэтилена высокого давления. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определены размер и состав синтезированных наночастиц. На примере хорошо изученных реакций (взаимодействие с КОН, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>), а также реакции взаимодействия изопропанола в сверхкритическом состоянии с висмутсодержащими наночастицами показана возможность изменения состава модифицируемых наночастиц, стабилизированных в объеме полиэтиленовой матрицы. Наночастицы, стабилизированные таким способом, сохраняют химическую активность, что позволяет модифицировать их состав [25].

Наноматериалы становятся все более и более важными в развитии новых молекулярных исследований, у проводимых в естественных условиях отображения и в экспериментальном, и в клиническом плане. Исследования отображения наночастиц включали квантовые точки полупроводника, магнитные и магнитофлуоресцентные наночастицы, золотые наночастицы. Однако возможность использования наноматериалов для одного из наиболее распространенных методов отображения, компьютерной томографии (СТ), осталась неисследованной. Текущие СТ контрастируют, агенты основаны на маленьких иодных молекулах. Они эффективны при поглощении рентгена, но неопределенное распределение и быстрая фармакинетика ограничили их капиллярные свойства. В качестве агента отображения СТ используется покрытый полимером висмута (2) S (3) в виде наночастиц. Эта подготовка демонстрирует превосходную стабильность указанных агентов отображения при высоких концентрациях (висмут, 0,25 М (3<sup>+</sup>)), высокий уровень рентгенопоглощения (в пять раз лучше, чем у иода), очень продолжительное время обращения (2 ч) в естественных условиях по эффективности и безопасности, что сопоставимы с иодными агентами или лучше, чем они. Демонстрируется качество полимера, покрытого наночастицами висмута (2) S (3). Для расширенного в естественных условиях отображения мускулатуры, печени и лимфатических узлов у мышей. Эти наночастицы, как ожидается, станут важным дополнением в естественных условиях к отображению патологических состояний [26].

Стивен Д. Джонсоном (США) была разработана стойкая к радиации защитная одежда и описаны методы обработки непрозрачных элементов одежды и волокна. Цель – произвести предметы одежды, которые особенно необходимы для военных, медицинских нужд для защиты от рентгеновского и других видов радиации. В одном из методов текстильный мате-

риал обрабатывался цитратом висмута, а затем подвергался облучению. В других методах по аналогичной технологии применялся сульфид висмута, который наносился на окрашенный волокнистый материал.

Защитная одежда – необходимый атрибут для рабочих или персонала, подвергаемого опасной электромагнитной радиации, которая распространена в окружающей среде. Окружающая среда, в которой рабочие, пациенты или другой персонал подвергнуты радиации, включает стоматологические кабинеты и кабинеты радиологии, оборудованные рентгеновскими установками, аэропорты или области перехода границы, где технический персонал использует радиационные приборы, чтобы просмотреть содержание пакетов и контейнеров. Кроме того, область, где возможно воздействие радиации, включает лаборатории или подобные отделения, где происходит производство и тестирование радиационных устройств. Также среди источников воздействия особую роль играет разрушительное оружие, использующие радиацию как намеренное средство нанесения вреда людям.

В работе подчеркивается необходимость и полезность радиационной защиты общей одежды, которую обычно носят ежедневно. Одежда стойкая к радиации, для медицинского применения, должна быть удобна в носке, легко производиться и не требовать дополнительных усилий, для достижения радиационной защиты.

В работе приведен метод обработки волокнистого материала с противорадиационными свойствами. Данный метод включает: обеспечение растворимости в воде непрозрачной соли; распад непрозрачной соли в воде; подготовка волокнистого материала; погружение волокнистого материала в раствор и диффузия соли в структуру волокнистого материала; облучение волокнистого материала.

В целом технология включает в себя обработку текстильных волокон с химическими соединениями, внедренными в структуру этих волокон. В работе используются «радиационно непроницаемые» вещества. Значение термина в данном случае зависит от природы радиации. Например, если причиной радиации является действие УФ (ультрафиолетового) света, то это - преимущественно радиация данной части электромагнитного спектра. Именно к такому излучению «радиационно непроницаемое» вещество должно быть устойчиво. В то же время данное вещество может пропускать радиацию с длиной волны, отличающейся от длины волны блокируемой радиации. Предполагается, что не больше чем 5% и предпочтительно не больше, чем 3% используемой радиации (например, рентген) от радиационной области пройдут через вещество.

Изобретение предполагает излучение любых непроницаемых элементов, в частности металлов, обладающих большой атомной массой. Проведенные эксперименты показали, что особенно полезным в данном отношении является висмут. Данный элемент имеет атомный номер 83.

Соединения висмута используются в косметике и лекарственных средствах. Тяжелое ядро висмута не является радиоактивным, а напротив, поглощает излучение. Висмут также доступен в экономическом плане. Наиболее применимой формой висмута являются его водорастворимые соли или соли, которые растворяются путем добавления органических растворителей, полярных растворителей или поверхностно-активных веществ. Кроме того, можно использовать органический растворитель вместо воды. Также используют металлоорганические соединения, в которых висмут соединен с органическим лигандом. Эти вещества растворяются в воде или в другом растворителе и диффундируют к текстильному материалу в виде дисперсии. В качестве реагентов используются следующие соли висмута: хлорид, иодид, бромид, ацетат, цитрат, нитрат, фосфат, тартрат калия, сульфоидид, неодеканат.

Технология химического процесса облучения радиацией волокнистого материала с непрозрачной солью в водной окружающей среде включает в себя: обеспечение растворимости в воде непрозрачной соли; распад непрозрачной соли в воде с помощью или без помощи модификаторов растворимости произвести радиацию непрозрачное решение; добавление ПАВ (сурфактанта) для смягчения волокна; обработка текстильного материала раствором; облучение волокон допустимым уровнем радиации; добавление реактива фиксации; и воздействие радиацией на непрозрачные волокна с нерастворимой в воде солью путем химических или физических реакций.

Особенно эффективный метод фиксации включает использование металлоорганических радионепроницаемых составов, органические компоненты которых обнаруживают сродство к таким веществам, как амины, алкилированные амины и полимерные амины. Когда этот металлоорганический состав растворяется, добавляется функциональный амин, сопровождаемый использованием серы. Сера обнаруживает сродство к висмуту, и в случае применения металлоорганического состава висмута висмут далее преобразуется в сульфид висмута, и алкилированная группа заменяется аминами. Фикация системы завершается после ее высыхания. Это выгодно, так как одним раствором можно обрабатывать несколько партий текстильных материалов, без необходимости изменять состав. Возможно использование следующих агентов фиксации: аммиак, 1,4- диоксан, этиламин, диэтиловый амин, тетрагидрофуран, триэтиламин, триэтанолламин, N-циклогексил-2-пирролидон, N-метил-2-пирролидон, пиридин, бензиламин, сера, кислород, озон, селен, фосфористые и другие амины и нерастворимые анионные соли.

Рональд Де Мео и Джозеф Кучеровски (США) разработали текстильные материалы, которые могут защитить человека от многих опасных факторов, включая радиацию, химическое, биологическое воздействие, металлические снаряды и пожароопасность [27]. В частности, материалы используются, для изготовления предметов одежды, имеющих защиту от

многократных опасных воздействий. Радиационно-защитный состав создан, в основном, с использованием радиационно непроницаемого материала, такого как барий, висмут, вольфрам или их смеси с порошкообразным полимером, гранулированным полимером или жидким раствором, эмульсией в растворителе или воде. Защитная смесь может быть слоистой и использоваться для разных типов защитных материалов, используемых для химической одежды и биоцидной защиты, создания пуленепробиваемых жилетов или негорючих предметов одежды. Принципы этого изобретения могут также быть применены в широком диапазоне природных и синтетических текстильных материалов.

Также актуальной является разработка технологии отделки текстильных материалов с целью создания комплексной защиты с помощью одновременного использования наночастиц серебра и висмута.

Обработка текстильных поверхностей серебром или серебросодержащими составами позволяет исцелять раны и другие повреждения [28]. Кроме того, обработка различных поверхностей серебром и медью придает материалам бактериальные свойства для предотвращения многих заболеваний. В данной работе были изучены физико-химические и антибактериальные свойства материалов, включая марлю, покрытую серебром, медью,  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  (оксисоль серебра) или окисью висмута. С этой целью марлевые материалы были покрыты металлической серебряной или металлической медью, путем электросмещения или простого погружения в водные жидкие растворы.

Содержание синтезированных частиц  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  описано в запатентованной литературе. Аналогичные частицы окисей висмута синтезировались, используя  $\text{BiCl}_3$  как источник ионов висмута.

Образцы, покрытые серебром, медью,  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  или окиси висмута были проанализированы SEM и XRD методами. Были также исследованы бактериостатические и противобактерицидные действия композиционных материалов, произведенных в данной работе.

Таким образом, нанесение наночастиц серебра на ткани придало им качественно новые свойства, такие как бактерицидность, антигрибковый эффект, гигиеничность. Текстильные материалы, модифицированные наночастицами висмута, устойчивы к воздействию излучения. Исследования показали возможность использования этих технологий в медицинской, военной, космической областях деятельности человека, а также в быту. Очевидно, что потребность общества, промышленности и науки в нанотехнологии велика. Область применения наночастиц и наноматериалов из серебра и висмута охватывает многие отрасли, вызывая необходимость их интеграции и кооперации усилий специалистов различного профиля. Многие отрасли нуждаются в функциональном текстиле, созданном с применением наночастиц серебра, но в свою очередь, текстильная промышленность нуждается в новых технологиях, научных подходах и медицинских

исследованиях.

Формы реализации защитных мероприятий от источников ВЧ различны:

- экранирование ВЧ – установки или отдельных ее блоков;
- использование поглотителей мощности, например, СВЧ-генераторов смеси цемента, песка, резины; для средней и высокой мощности – водяные поглотители;
- использование отражающих или поглощающих экранов в качестве которых применяют заземленные сплошные или перфорированные листы и сетки;
- для защиты человека – специальные защитные иллюминаторные стекла с пленкой из диоксида олова, обеспечивающие ослабление электромагнитной энергии до 30 дБ ткани с микропроводом;
- вещества, поглощающие электромагнитную энергию (пенопласты, компаунды и др.);
- капюшоны, халаты, комбинезоны из металлизированной ткани, где расстояние между металлическими нитями – проволоками не более 0,5 мм. Такая ткань способна ослабить излучение волны 3,2 см и выше на 1 дБ и более. Одежда, содержащая в своей структуре металлический провод, может использоваться только в условиях, исключающих возможное прикосновение к открытым токоведущим частям установок.

## **2.8. Защита материалов и конструкций от электромагнитного излучения**

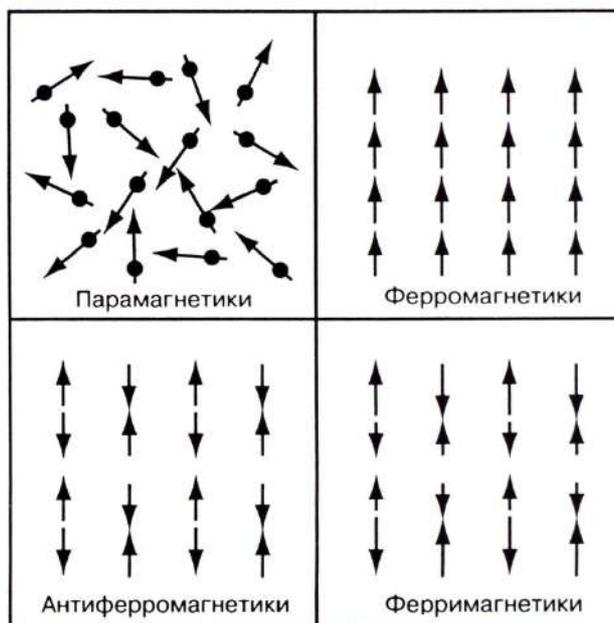
Принцип работы экранирующих и поглощающих электромагнитную энергию (ЭМЭ) материалов заключается в том, что имеют место явления отражения, рассеяния, поглощения, интерференции, дифракции электромагнитных волн. Для поглощения ЭМЭ используются полимерные и керамические материалы, покрытия с токопроводящими (металлы, углеродные материалы, токопроводящие полимеры) и магнитными (магнитомягкие ферриты, стеклообразные металлы и др.) компонентами. В них действие изменяющегося магнитного поля поглощения электромагнитной индукции (ЭМИ) приводит к возникновению вихревого электрического поля, вихревых токов, уменьшающих энергию ЭМИ.

В электропроводящих материалах возникают токи Фуко, нагревающие материал.

Поглощение ферритами ЭМИ СВЧ-диапазона основано на эффекте Фарадея и ферромагнитного резонанса (рис. 2.2). [29]. Магнитнодиэлектрические материалы поглощают ЭМЭ за счет наведения слабых токов, а также за счет магнитогистерезисных, диэлектрических потерь, определяющих значениями  $\operatorname{tg} \delta_{\epsilon}$  и магнитных потерь  $\operatorname{tg} \delta_{\mu}$ .

Дифракция волн – отклонение волн, возникающее при их распро-

странении в средах с разными неоднородностями (например, с препятствиями). Дифракция имеет место, когда размеры неоднородностей порядка длины волны или больше. Дифракционная картина является результатом интерференции. Для поглощающих ЭМЭ материалов используют физические принципы, обеспечивающие максимальное поглощение ЭМЭ и минимальное отражение от защищающего объекта (технология Stealth).

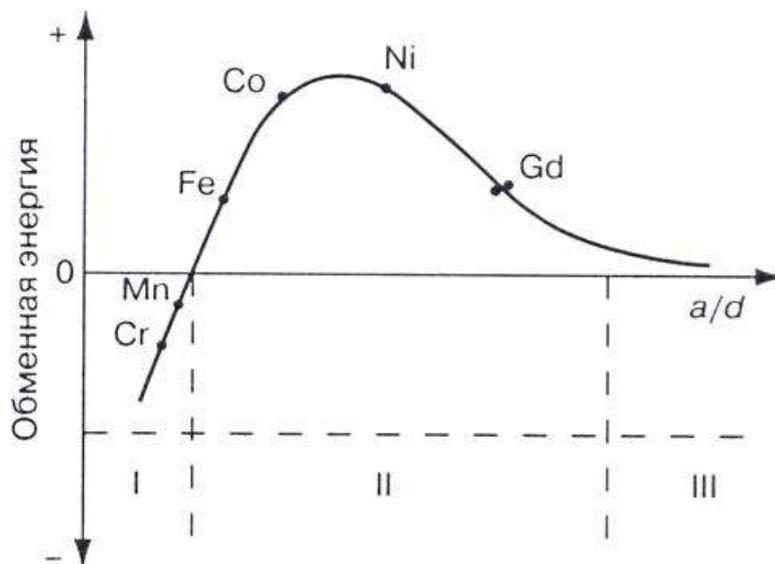


**Рис. 2.2. Ориентация магнитных моментов атомов в различных материалах**

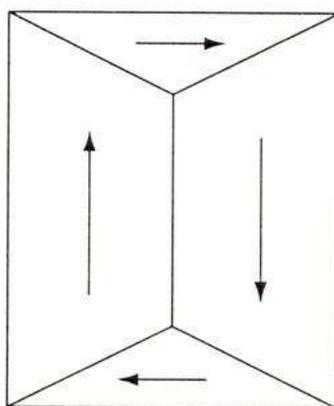
Диэлектрическая проницаемость полимера связана с диэлектрическими потенциалами ( $\text{tg } \delta$ ) вследствие релаксационных явлений. Парамагнетики - материалы, слабо намагничиваемые внешним полем, обладающие некомпенсированными электронами – нечетным числом валентных электронов (K, Na, Al, Mo, W, Ti, Pt и др.). Парамагнитными свойствами обладают Fe и его окислы  $\gamma$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ni, Co РЗМ, у которых могут складываться магнитные моменты и которые могут превращаться в ферромагнетики (рис. 2.3, 2.4) [29].

*Ферромагнетики* характеризуются большим значением магнитной восприимчивости ( $k \gg 1$ ): Fe, Ni, Co и гадолиний ( $k \sim 10^6$ ), что вызвано доменной структурой кристаллита.

Для них характерен резонанс – избирательное поглощение энергии ЭМП при частотах радиодиапазона, совпадающих с собственной частотой прецессии  $\sim 10^{11}$  Гц, 1 ТГц =  $10^{12}$  Гц). Проблема экранирования и поглощения ЭМИ предполагает комплексный подход с использованием электрофизических и геометрических параметров материалов, покрытий и конструкций за счет поглощения, отражения, рассеивания и интерференции электромагнитных волн [30].



**Рис. 2.3. Обменная энергия ферромагнитных методов: I – антиферромагнетики; II – ферромагнетики; III – парамагнетики**



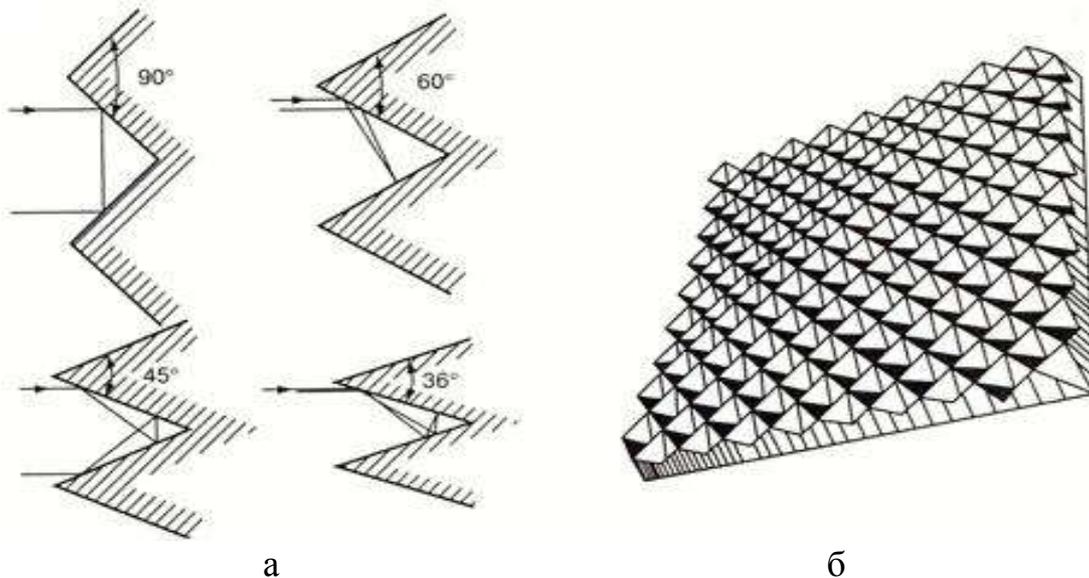
**Рис. 2.4. Энергетически выгодная четырехдоменная структура с замкнутым магнитным полем**

Поглощение ЭМП обуславливают электропроводные непористые полимеры и резины. Дополнительным средством является оптимизация формы поверхности: ее делают рельефной с шипами (рис. 2.5) [31]. В магнитодиэлектрическом композиционном материале в качестве связующего используется диэлектрик, а в качестве наполнителя – магнитомягкие металлические или ферритовые компоненты: карбонильное железо, сплавы альсифер и перлаллой, но могут быть и углеродные материалы (сажи, волокна, нанотрубки и др.) Для гашения ЭМВ используются узкодиапазонные интерференционные материалы, состоящие из слоя диэлектрика, наложенного на защищаемый металл.

Поглощение ЭМЭ происходит в результате наложения несовпадающих по фазе колебаний и гашения в результате резонанса при интерференциях (рис. 2.6). [30]. Резонанс достигается благодаря интерференции волн, отраженных от внешней поверхности и поверхности, на которую нанесено

покрытие так, что бы обеспечивалось сложение отраженных волн в противофазе. Однако имеются и широкодиапазонные экранирующие и поглощающие материалы: многослойные системы из ориентированных в диэлектрике диполей, располагающихся на расстоянии  $\frac{1}{4}$  длины волны, которую необходимо поглотить («электрическое болото») (рис. 2.7) [30], а также материалы, в которых ЭМВ превращается в тепловую энергию за счет наведения рассеянных слабых токов, магнито-гистерезисных или ВЧ-диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta_\epsilon$  и  $\text{tg } \delta_\mu$ ) (магнитодиэлектрики).

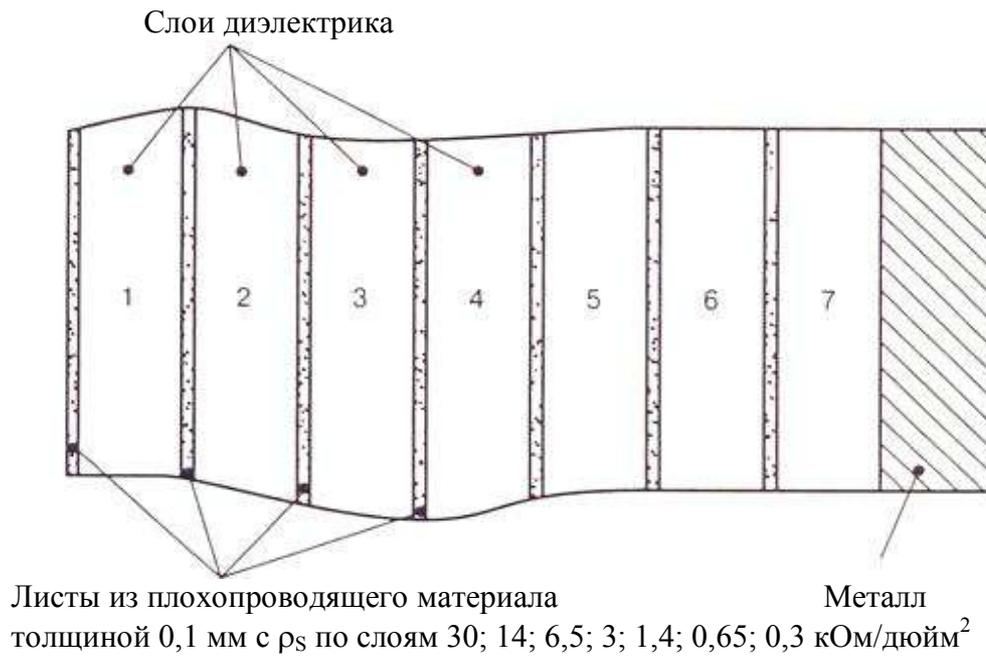
Некоторые решения таких конструкций представлены на рис. 2.8, 2.9.



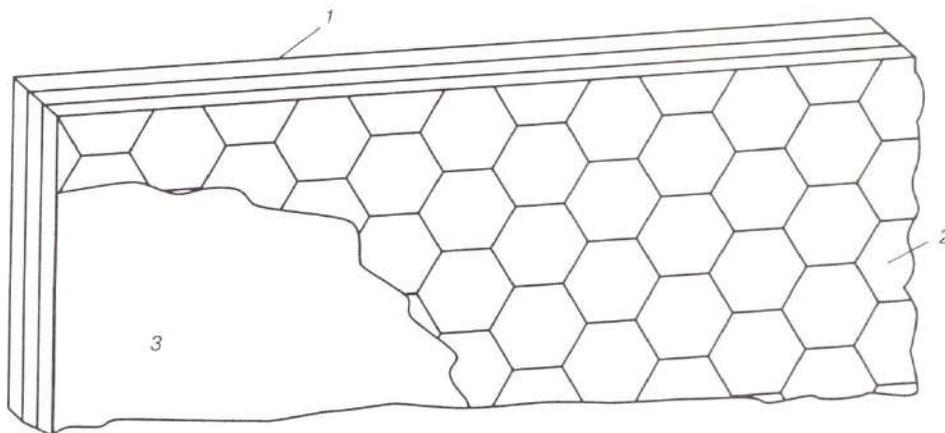
**Рис. 2.5. Влияние геометрии поверхности поглощающего материала на число отражений и поглощений (а) и «архитектура» (б) поглощающего ЭМЭ материала [31]**



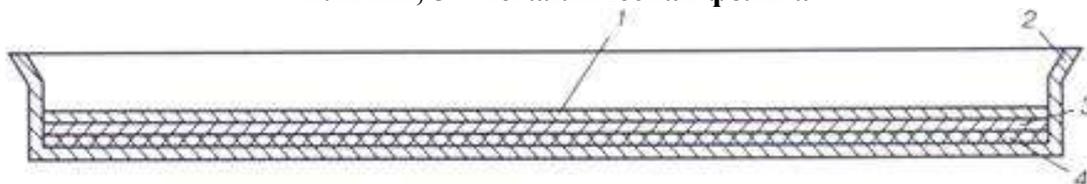
**Рис. 2.6. Принцип работы интерференционных узкодиапазонных материалов: 1 – покрытие; 2 – металл**



**Рис. 2.7. Структура поглощающего материала по принципу «электрического болота» ( $\text{tg } \delta_{\epsilon 1} < \text{tg } \delta_{\epsilon 7}$ ;  $\rho_{s1} > \rho_{s7}$ )**



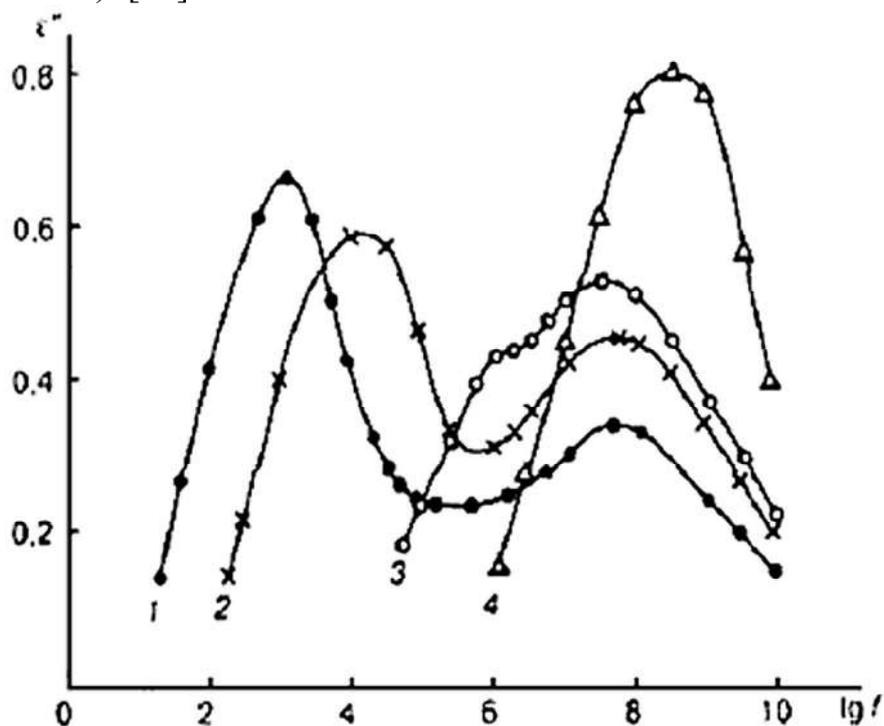
**Рис. 2.8. Модульная конструкция керамического ферритового радиопоглощающего материала: 1 - стеклоткань; 2 – керамические ферритовые гексагональные плитки; 3 - металлическая фольга**



**Рис. 2.9. Модуль керамического ферритового радиопоглощающего материала: 1 - стеклоткань; 2 – полая прямоугольная коробка; 3 – керамические ферритовые гексагональные плитки; 4 – металлический медный, серебряный или алюминиевый экран или сетка**

Они представляют собой наполненные композиции на основе диэлектрических связующих (полимеров, керамики) и магнитных компонен-

тов (наполнителей): порошки, волокна, ткани. Ферриты вводят в покрытия в виде пленок, красок. Например, слой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  толщиной 0,08 мм из частиц  $74\mu$  поглощает 70% энергии излучения при 10 ГГц, а размера 1 – 3 мм – эффективно поглощает сантиметровый и метровый диапазон ЭМЭ. При этом может происходить нагрев материала. У полимеров значения  $\text{tg } \delta$  зависит от строения как основной цепи полимера, так и заместителей. Ценным сочетанием высоких механических и диэлектрических свойств в диапазоне от  $-200$  до  $+350^\circ\text{C}$  отличаются полиимиды. На значение и характер температурно-частотных зависимостей большое влияние оказывает введение заместителей большого объема, что усиливает торможение полярных групп (рис. 2.10). [33].



**Рис. 2.10.** Зависимость коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от логарифма частоты  $\lg f$  для полиметилметакрилата при различных температурах: 1 –  $37^\circ\text{C}$ ; 2 –  $50^\circ\text{C}$ ; 3 –  $70^\circ\text{C}$ ; 4 –  $90^\circ\text{C}$

Влияние надмолекулярной структуры на диэлектрические свойства наиболее четко проявляется у кристаллизующихся полимеров. На рис. 2.11 представлена температурная зависимость  $\text{tg } \delta_\epsilon$  для полиэтилена, подвергнутого закалке и полученного медленным охлаждением образца.

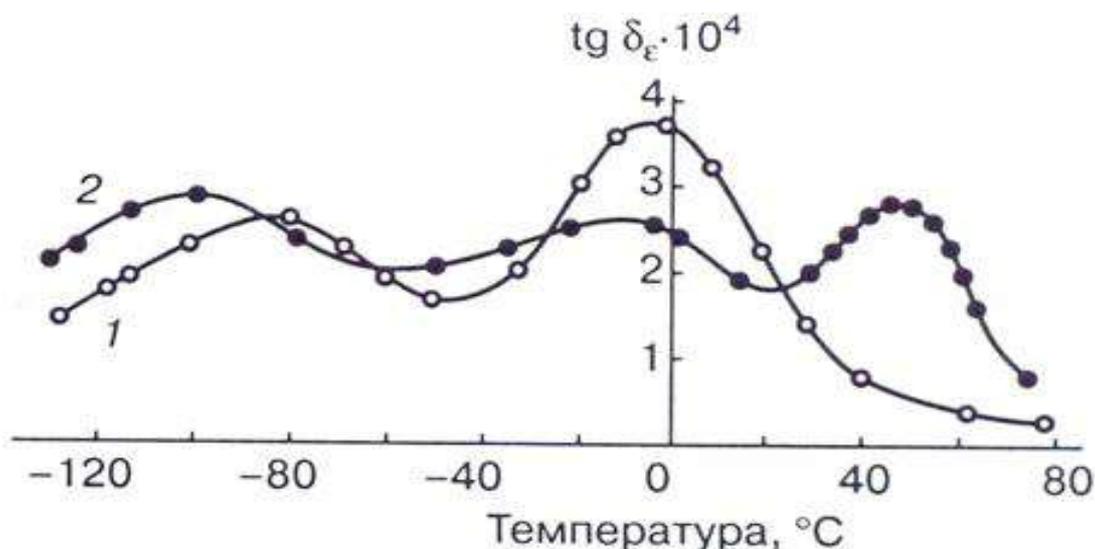
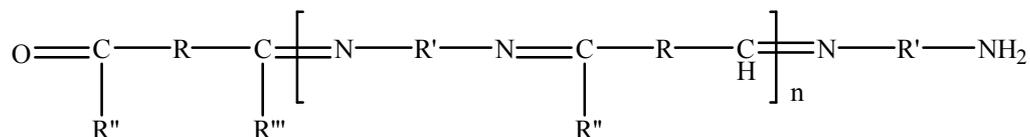
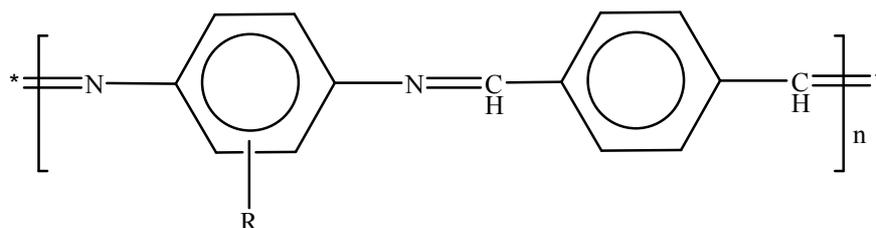


Рис. 2.11. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta_\epsilon$  ( $f=1$  кГц) для полиэтилена низкой плотности: 1 – закаленный образец; 2 – образец, полученный медленным охлаждением расплава

К эффективным, поглощающим ЭМЭ электропроводящим полимерам относятся полиазометины (полишиффовые основания) и металлокомплексные фенопласты, что вызвано у первых систем наличием сопряженных связей:



где R – алкил, арил; R', R'', R''' – H, алкил, арил.



Эти полимеры поглощают ЭМИ и могут быть использованы в качестве компоненты радиопоглощающих материалов и покрытий [34].

Допированные азометины значительно легче ферритов и могут наноситься по лакокрасочной технологии. Они превосходят феррины по способности поглощать ВЧ- и СВЧ-излучение, имеют черный цвет. Металлокомплексные композиции используют MeTMФ, где Me – Fe, Ni, Co, но возможно Cd, Tb, Pu, Ho, Er.

В качестве наполнителей материалов поглощающих и экранирующих ЭМЭ радиодиапазона, используют углеродные материалы: технический углерод, графиты, сажи, волокна и текстильные формы.

Углеродные волокна, наряду с высокими упруго-прочностными

свойствами, представляют интерес в связи с электропроводностью, радиопоглощением, химической и радиационной стойкостью, теплопроводностью, абляционными и триботехническими свойствами, адсорбционной активностью. Электроны в них преодолевают межагрегатные зазоры за счет «туннельного» эффекта.

Ферриты для поглощения ЭМИ радиочастот представляют собой магнитную керамику, получаемую стеканием оксида железа с оксидами других металлов, особенно марганцево-цинковые и никель-цинковые с добавками кадмия, хрома, алюминия. Ферриты для поглощения ВЧ и СВЧ-частот состоят из нескольких оксидов и их действие основано на эффекте Фарадея. Он заключается в повороте плоскости поляризации плоскополяризованной волны, распространяющейся вдоль подмагниченного постоянным полем феррита (рис.2.12-2.14) [29,35].

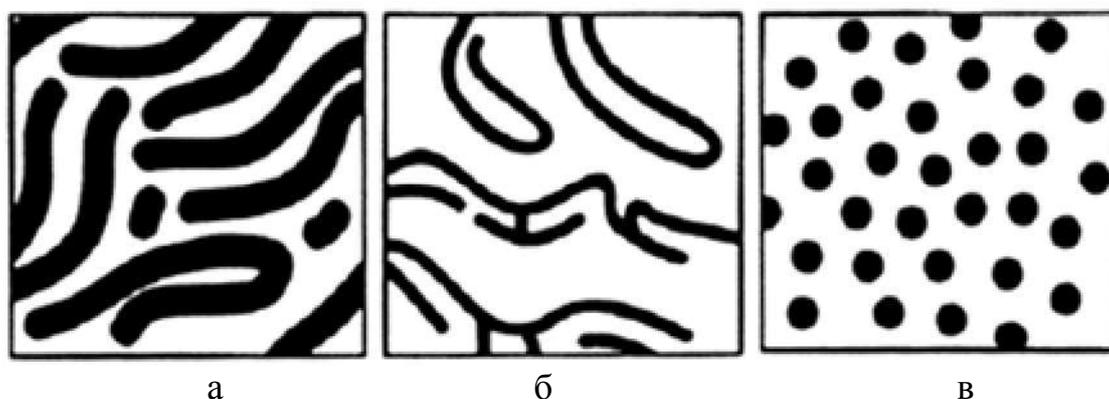


Рис. 2.12. Изменение структуры феррита-граната при намагничивании: а – лабиринтная; б – гантельная; в – цилиндрическая структура доменов

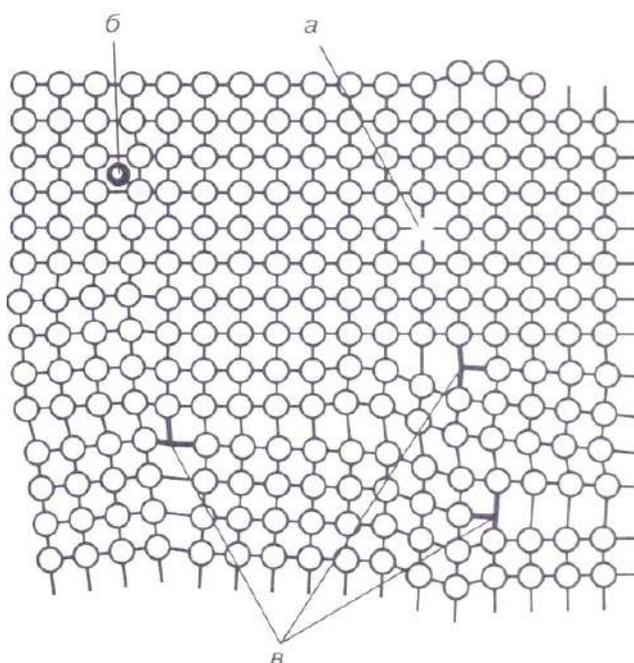
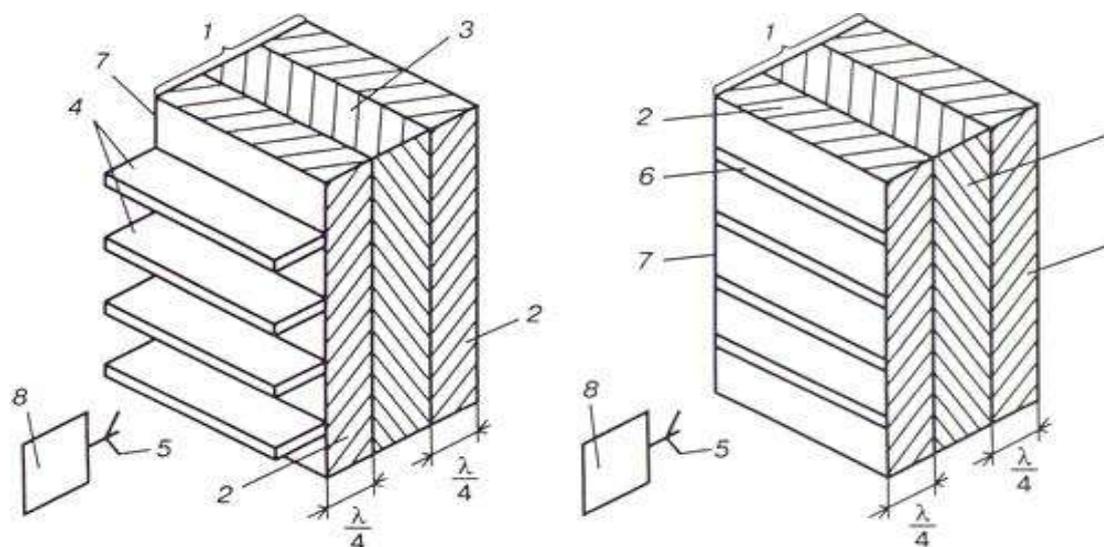


Рис. 2.13. Дефекты кристаллической решетки: а – точечные дефекты (пропущенные атомы или вакансии; б - атомы примеси; в - линейные дефекты (краевые и винтовые дислокации)

Для экранирования ЭМИ с использованием отражения и поглощения ЭМЭ используют:

- полимерные материалы (термо- и реактопласты, эластомеры) с электропроводящими и магнитными компонентами;
- полимерные электропроводящие покрытия;
- экранирующие ЭМИ конструкции с использованием отражающих и поглощающих ЭМИ полимерных материалов и покрытий (рис. 2.14, 2.15). [37,38].

Снижение заметности – это преднамеренное изменение сигнатуры цепи, направленное на уменьшение объема поступающей информации, необходимой для обнаружения цепи.



**Рис. 2.14. Конструкция стенки антенного обтекателя с экранирующим радиопоглощающим покрытием: 1 – стенка антенного обтекателя; 2 – лист диэлектрика; 3 – керамический ферритовый материал; 4 – лист радиопоглощающего материала; 5 – излучатель ЭМЭ; 6 – дипольный поглотитель, образованный параллельными металлическими проволоками; 7 – поверхность раздела; 8 – передатчик**

Под сигнатурой понимают определенную совокупность важнейших характеристик, которые могут играть роль демаскирующих факторов. Они могут быть визуальными, звуковыми и обонятельными; визуальными – в видимом, ИК, тепловом и радиолокационном диапазоне спектра.

Некоторые способы получения радиопоглощающих материалов приведены на рис. 2.16, 2.17. [38].

Например, National Research Corp. разработала радиопоглощающий материал в виде накидки для защиты танков, автомобилей и другой техники, состоящей из зеленой маскирующей хлопчатобумажной ткани, нескольких слоев белой хлопчатобумажной ткани, пластика, металлизированной (рис. 2.18, 2.19). [37], (рис. 2.20). [38].

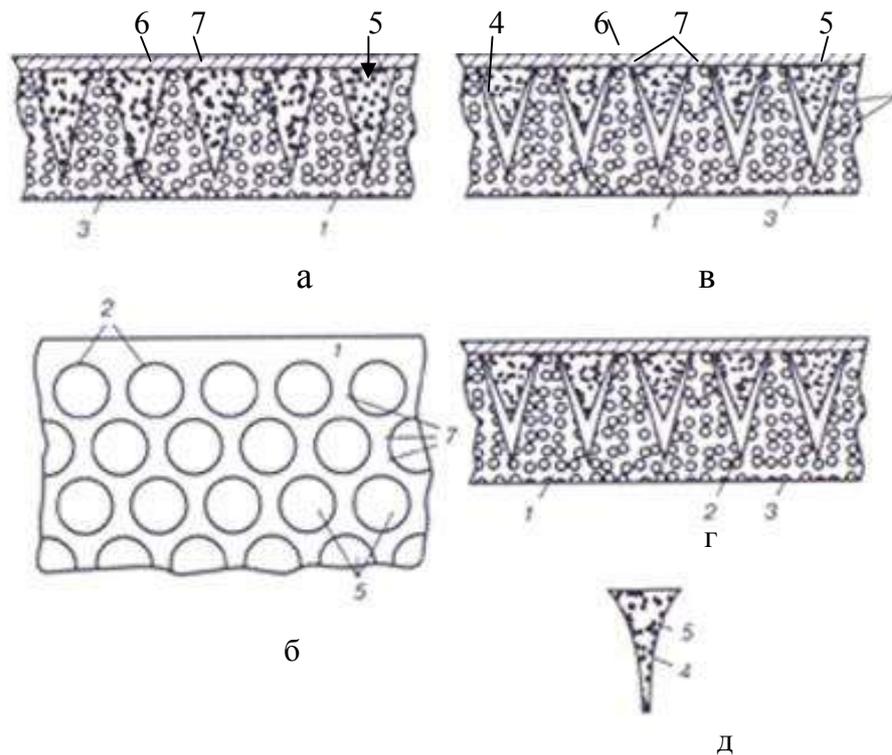


Рис. 2.15. Различные виды радиопоглощающих материалов с углублениями, заполненными диэлектрическими вставками аналогичной формы: а – материал со сплошными диэлектрическими вставками; б – вид несущего блока со сплошными вставками с обратной стороны без алюминиевого экрана; в – несущий блок с коническими вставками; д - коническая вставка с образующей, изменяющейся по экспоненте (1 – блоки; 2 – конические углубления; 3 – передняя стенка; 4 – лак с графитовым наполнителем; 5 – наполнитель из полистирола; ПТФЭ или термопласт с  $TiO_2$ ; 6 - металлический экран; 7 – свободная поверхность

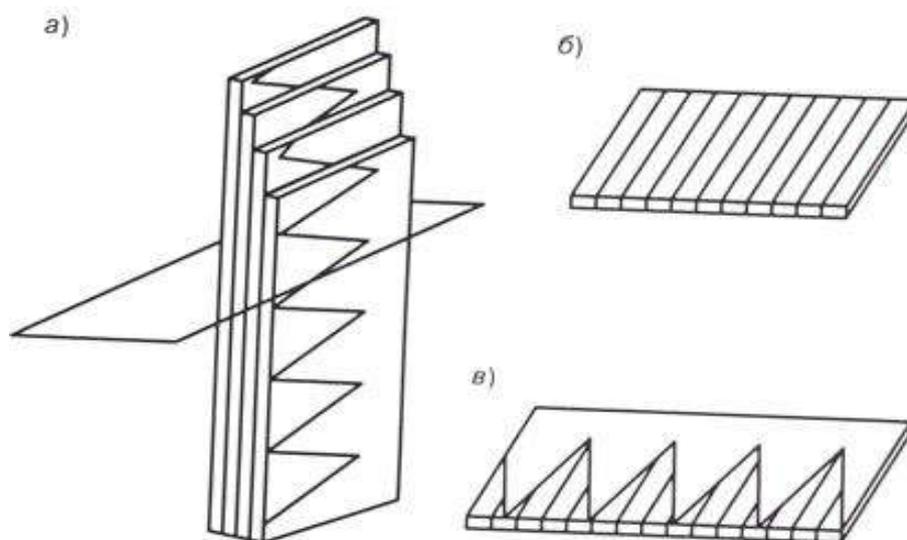


Рис. 2.16. Поляризационно-независимая структура радиопоглощающего материала:

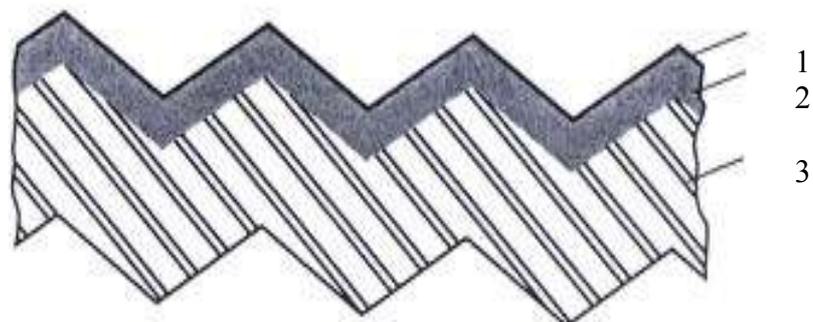


Рис. 2.17. Поглощающий материал для применения в широком диапазоне частот: 1 – подслой; 2 – ферритовый слой; 3 – диэлектрик

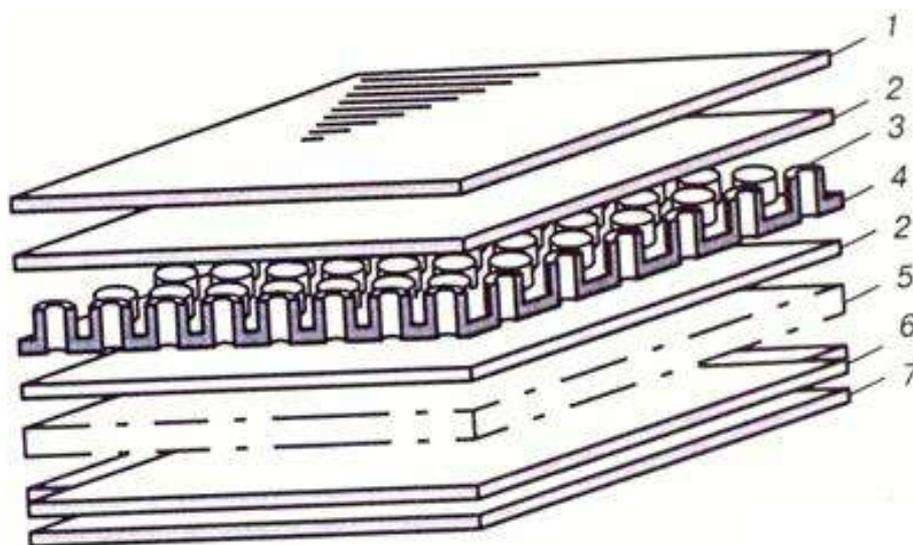


Рис. 2.18. Поперечное сечение материала куртки для защиты персонала от радиолокационного обнаружения: 1 – водонепроницаемая ткань; 2 – лист поглотителя (различный состав); 3 – выдавленные цилиндрические стаканчики; 3 – прокладка с выдавленным рельефом; 5 – прокладка; 6 – проводящий лист; 7 – хлопчатобумажная ткань

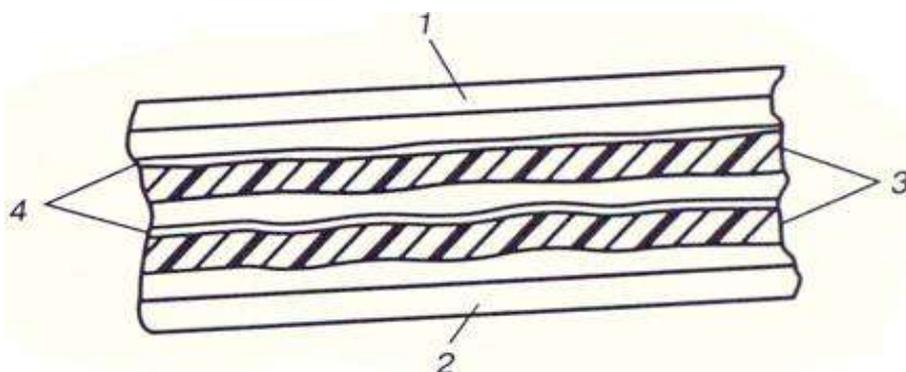
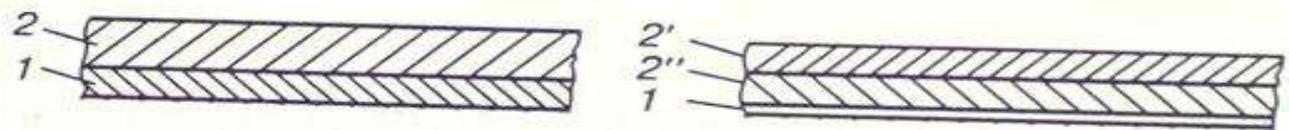


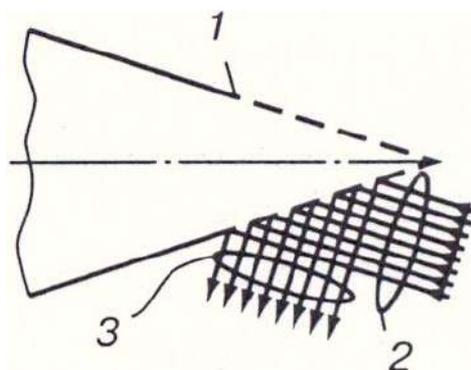
Рис. 2.19. Конструкция накидки из радиопоглощающего материала для противорадиолокационной защиты танков, грузовых автомобилей и другой техники: 1 – зеленая ткань, 2 – белая ткань; 3 – лавсановая пленка; 4 – металлические покрытия на пленке



**Рис. 2.20. Широкодиапазонный трехслойный (а) и четырехслойный (б) радиопоглощающий материал: а) 1 – отражающий слой; 2 – слой с высокой магнитной проницаемостью; б) 1 – полиэтилен (2,7 мм, 85% железа с размером частиц 2-10 мкм); 2' - эпоксидный стеклопластик (4 мм); 2'' - кремнийорганический каучук (8 мм); 3 – слой, замещающий металл (СКБ + 20% масс. сажи + 30% масс. графита)**

Одним из направлений развития радиопоглощающих материалов является использование экранов, диффузно отражающих излучение, например использование экранов с отверстиями, диаметр которых сопоставим с длиной падающего излучения (рис. 2.21). [38]. На рис. 2.22 показан конический экран 1 с малыми отверстиями, обеспечивающими отражение 3 падающего излучения 2 в направлении РЛС.

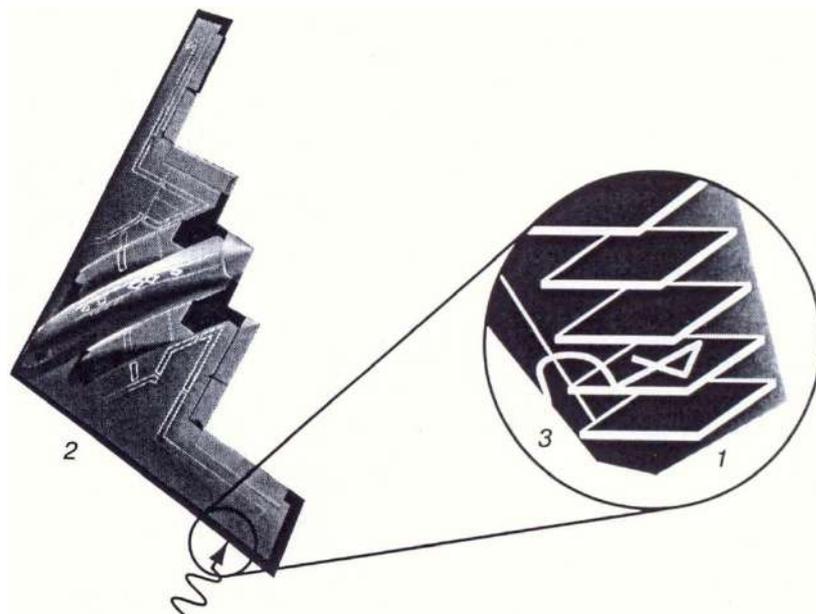
При этом конструкции реактивных двигателей могут быть различными, а передние и задние кромки крыльев, покрытые многослойным радиопоглощающим материалом, имеют сотовую конструкцию (рис. 2.22). Каждая ячейка этой конструкции представляет собой шестиугольную трубку, заполненную радиопоглощающим материалом [40, 41], плотность которого повышается в направлении от переднего среза трубки к заднему. В результате этого энергия, приходящая от РЛС электромагнитных импульсов, частично поглощается многослойным покрытием, затем наполнителем трубки и, наконец, ослабляется при многократном отражении от ее внутренних стенок и поглощении.



**Рис. 2.21. Использование экранов, диффузно отражающих радиолокационные сигналы (3) реактивного двигателя с коническим экраном (1) в концевой части, падающее излучение (2) направлено под углом к горизонтальной оси двигателя**

Другой поглотитель представляет собой краску, в которую введены волокна из электропроводящего материала длиной от 0,0001 до 3 см, диаметром  $10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-3}$  см при содержании 0,1 – 3% по массе. Радиопоглощаю-

щиеся сотовые конструкции передних кромок крыльев самолета В-2 Spirit (рис. 2.22) [40, 41].



**Рис. 2.22. Радиопоглощающие (3) сотовые конструкции (1) передних кромок крыльев самолета В-2 Spirit (2)**

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Никифорова А.А.* Разработка методики сравнительной оценки материалов для защиты от электромагнитных излучений: автореферат дис. канд. техн. наук. М., - МГУДТ, 2013.- 16 с.
2. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - /СПб.:Профессия, 2006.-624 с.
3. *Бормотов А.Н., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Данилов А.М., Соколова Ю.А.* Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография. - М.: Палеотип, 2006. - 272 с.
4. *Грасси Н.*, Дис. Скотт. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
5. Schnabel W. In Aspect of Degradation and Stabilisation of Polymers. Н.Н. Jelliner (ed), Elsevier.-1978.
6. *Головина Е.А., Маркин В.Б.* Основы радиационного материаловедения. Е.А. Головина; В.Б. Маркин. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. -145 с.
7. *Павленко В. И., Епифановский И. С., Ястребинский Р. Н., Курьева О.В.* Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. – 2010. - №6. - С. 22-28.
8. *Войчишин С.И., Борзенко А.В., Гончаров И.Г., Мазиллов А.В., Гу-*

- рин И.В.//Вопросы атомной науки и техники. -2008. - № 1. -С. 173-174.
9. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/2575.html>
  10. Талов Б. Российская газета <http://www.rg.ru/anons/arc2001/1005/2.shtm>
  11. Демичев В.И., Мелешко А.И. Патент RU 2239895 С2, 7 G21F1/10  
Дата начала отсчета срока действия патента: 2002.07.30.
  12. <http://ivtt.ru/metallizaciya/>
  13. <http://www.findpatent.ru/patent/223/2236803.html>
  14. <http://www.findpatent.ru/patent/210/2102801.html>
  15. <http://www.bntu.by/component/content/article/988.html> Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Перевозников С.С., Бекиш Ю.Н. Получение, свойства и области применения новых металлических защитных функциональных покрытий.
  16. <http://www.findpatent.ru/patent/206/2066491.html>.
  17. [protown.ru/information](http://protown.ru/information)
  18. [www.microelements.ru](http://www.microelements.ru)
  19. [survincity.ru](http://survincity.ru)
  20. [www.science-education.ru](http://www.science-education.ru).
  21. [rusnanotech09.rusnanoforum.ru](http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru).Нетоксичные электрохимические сенсоры на основе наночастиц висмута для определения тяжелых металлов. Пьянкова Л.А.
  22. *Каргин Ю.Ф. и др.* Получение наночастиц висмута в опаловой матрице восстановлением соединений висмута изопропанолом в сверхкритическом состоянии//Неорганические материалы. – 2006.
  23. [nanophase.com](http://nanophase.com)
  24. *Фотиев А.А.* «Ванадиевые кристаллофосфоры». М.: Наука. – 1976. – с. 203.
  25. *Юрков Г.Ю. и др.* Модификация состава висмутсодержащих наночастиц внутри полиэтиленовой матрицы.// Журнал прикладной химии. – 2005. – С. 1402. – 1407.
  26. An X-ray computed tomography imaging agent based on long-circulating bismuth sulphide nanoparticles. *Rabin O, Manuel Perez J, Grimm J, Wojtkiewicz G, Weissleder R.* NatMater. –2006.
  27. [www.google.com/patents/US6841791](http://www.google.com/patents/US6841791).
  28. The electrochemical society, 2012.
  29. *Арзамасов Б.Н. и др.* Материаловедение. - М.:Машиностроение, 1986.- С. 300-325.
  30. *Шнейдерман М.А.* //Зарубежная радиоэлектроника.-1965.-№4.- С.115-135.
  31. *Simon R.M.,* Modern Plastics Int.-1983.-v.13.- №9.-p.124-130.
  32. Aircraft Engineering.-1963.-v.35.- №3.-p.87.
  33. Энциклопедия полимеров.-М.:Советская энциклопедия.-1972.- Т.1.- С.740-754.

34. Saechteing Kunststoffe-Taschen Luch.- 27 Ausgabe.-Munchen-Wien.-1999.- s.495-498.
35. Арзамасов Б.Н. и др. Изд. 3-е. изд. - М.:МГТУ им. Баумана, 2001.- С. 524-557.
36. Беленький А.Я. Стеклообразные металлы. //Природа.- 1987.-№2.- С.80-88.
37. Шнейдерман М.А. //Зарубежная радиоэлектроника.-1969.-№6.- С.101-124.
38. Шнейдерман М.А. //Зарубежная радиоэлектроника.-1972.-№7.- С.103-131.
39. Шнейдерман М.А. //Зарубежная радиоэлектроника.-1967.-№2.- С.93-113, №3.- с.71-92.
40. Курсанов В.А. //Зарубежное военное обозрение.- 1989.-№3.-С.40-44.
41. Brown A.S., Aerospace America.- 1990.- march.-p.16-20, 36.
42. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. - Спб.: НОТ, 2014.- 658 с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор надеется, что приведенный анализ, (не претендующий на исчерпывающий и это не возможно), современного состояния науки и технологии защитных материалов и покрытий (в основном , на основе текстиля) доказывает научную актуальность и существенную практическую значимость затронутых проблем. Это объясняется в первую очередь, тем, что защита одежды от агрессивных внешних факторов необходима повседневно для всех людей, материалов и техники. В то же время, как видно из изложенного выше, уже сейчас можно в значительных пределах влиять на основные характеристики обработанных материалов физическими и химическими методами.

Выявлен ряд подходов, перспективных с точки зрения направленного изменения свойств материалов. В ряде случаев полезные свойства получаются за счет оптимального комбинирования составов (синергизм), например, при огнезащитной отделке. Однако, конечно, результаты представляют исследователям и широкий спектр нерешенных задач. Потребуется разработка эффективных методов организации технологии отделки на новых реагентах, в том числе наноструктурных принципах физических полей и новых сред для создания экологичных высокоэффективных технологий и материалов, обладающих улучшенными или уникальными свойствами. Сложной задачей будущих исследователей станет в частности разработка подходов к созданию многокомпонентных наноматериалов, характеризующихся набором различных полезных свойств (оптических, электриче-

ских, магнитных и др.) В монографии рассмотрен большой теоретический и экспериментальный материал, но в то же время есть разделы, которые по разным причинам не вполне проработаны. И, наконец, ведущиеся широким фронтом работы по использованию наночастиц для защиты, в частности, от электромагнитных излучений в медицине и биологии почти не затронуты, хотя их роль в этих вопросах может быть весьма интересной.

Таким образом, знание особенностей физико-химии в технологиях защиты одежды от агрессивных внешних факторов представляется необходимым для более глубокого понимания процессов, протекающих при этом; и, следовательно, создания более эффективных подходов, поскольку человечество развивается в этих условиях.

Из изложенного видно, что наступает период, когда развитые теоретические подходы становятся основой реальных практических технологических процессов и устройств. Создание технологической базы для их экономически обоснованного производства требует разработки эффективных подходов, что обуславливает необходимость развертывания работ по дальнейшему совершенствованию перспективных физико-химических методов защиты материалов от влаги, света, огня, различных излучений, микроорганизмов и насекомых, создание материалов с улучшенными баллистическими свойствами, новых медицинских материалов.

**САФОНОВ ВАЛЕНТИН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ**

**Часть 2. Защита от биоповреждений и электромагнитных излучений**

Научное издание

Редактор Златкина Г.В.

Техническое редактирование и форматирование:  
Николаева Н.А., Строганова Г.В.

Подписано в печать 06.02.15 Формат бумаги 60x84/16  
Бумага множ. Усл.печ.л. 11,0 Заказ № 205–Н Тираж 500

Редакционно-издательский отдел МГУДТ  
117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1

e-mail: [riomgudt@mail.ru](mailto:riomgudt@mail.ru)

Отпечатано в РИО МГУДТ