

*На правах рукописи*



**КОРНИЛОВА НАДЕЖДА АЛЕКСАНДРОВНА**

**ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ АППРЕТОВ  
НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

**05.19.02 - Технология и первичная обработка текстильных  
материалов и сырья**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Иваново – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН (г. Иваново)

Научный руководитель:

доктор химических наук, ст.н.с.

**Липатова Ирина Михайловна**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

**Калинников Юрий Александрович**

кандидат химических наук

**Акопова Татьяна Анатольевна**

Ведущая организация:

ГОУВПО «Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина»

Защита состоится «    » октября 2010 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел. (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «    » сентября 2010 г.

Ученый секретарь  
совета Д 212.063.03



Шарнина Л.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Хитозан – биологически активный полисахарид природного происхождения, обладающий комплексом ценных в практическом отношении свойств и привлекающий все возрастающее внимание исследователей во всем мире. Интерес специалистов, работающих в области текстильной химии, к хитозану обусловлен такими его свойствами как водорастворимость, нетоксичность, хорошие пленкообразующие свойства и способность безреагентно закрепляться на натуральных волокнах. Благодаря этим свойствам хитозан можно считать перспективным отделочным материалом для облагораживания текстильных изделий и придания им новых специальных свойств. Для промышленных целей наиболее целесообразно использовать более дешевые марки хитозана технического назначения, однако при этом сталкиваются с проблемой структурной неоднородности растворов и необходимостью их фильтрации. Эффективным способом структурной гомогенизации растворов полимеров и улучшения их технологических свойств является использование гидроакустического воздействия (ГА-воздействия), реализуемого в роторно-импульсных аппаратах (РИА). Учитывая экономическую ситуацию в отечественной текстильной промышленности, наиболее близкую перспективу реального промышленного использования могут иметь функционализированные аппреты на основе хитозана, получаемые введением активных аддитивов и позволяющие производить текстильные изделия узкого специального (медицинского, защитного, фильтрующего и др.) назначения. Использование гидроакустической техники (ГА-техники) для механоакустического инкорпорирования водонерастворимых аддитивов в растворы хитозана позволяет получать высокодисперсные отделочные препараты с улучшенными технологическими свойствами. Для грамотного использования РИА при получении отделочных аппретов на основе хитозана необходимо располагать данными по влиянию ГА-воздействия на состояние растворов хитозана и дисперсий на его основе. В доступной научной литературе такие данные отсутствуют. Поэтому задача комплексного исследования механоиницируемых структурных и химических превращений в растворах хитозана и дисперсиях на его основе является **актуальной**.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Учреждения Российской академии наук ИХР РАН на 2006-2008 г.г. (№01.2.006 05652), на 2009-2011г.г. (№01.2.00950828), при поддержке грантов РФФИ на 2006-2007г.г. (№06-08-96506), программы ОХНМ №5 на 2009-2010г.г., фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («У.М.Н.И.К.», 2007-2008 г.г., № 6347р/8476).

**Цель работы.** Разработка научно обоснованных приемов регулирования свойств хитозановых текстильных аппретов при механическом способе их получения на основе выявления закономерностей протекания механоиницируемых структурных и химических процессов в растворах хитозана и дисперсиях на его основе.

Достижение поставленной в диссертационной работе цели предполагало решение следующих задач:

- выявление закономерностей протекания в растворах хитозана механоиницируемых процессов, определяющих их реологические и пленкообразующие свойства;
- оценка степени протекания деструктивных процессов в растворах хитозана при их механической обработке в РИА;
- определение влияния параметров механической обработки растворов хитозана на основные технологические показатели аппретирования;
- обоснование эффективности использования ГА-воздействия при получении хитозановых аппретов, содержащих нерастворимый наполнитель;
- оценка влияния механической обработки хитозановых аппретов, нанесенных на текстильный материал, на пролонгацию действия лекарственных препаратов;
- оценка возможности получения устойчивых коллоидов хитозана с использованием РИА для дискретного аппретирования.

**Общая характеристика объектов и методов исследования.** В качестве основного объекта исследования были использованы 8 образцов хитозана (ХЗ) различной молекулярной массы (ММ) и степени деацетилирования (СД), предоставленные ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково Московской обл.). В работе использовались лекарственные препараты – левомицетин, хлоргексидин биглюконат, фурагин, фурацилин, а также активный краситель (активный бирюзовый 23Т).

Для реализации ГА-воздействия был использован лабораторный роторно-импульсный аппарат.

Экспериментальные исследования проводили с привлечением широкого спектра методов физико-химического анализа: вискозиметрического; спектрофотометрического; сорбционного; электронно-микроскопического; кинетического; электрокинетического; рентгенофазового; ИК-спектроскопии.

Оценку погрешностей измерения при проведении экспериментов проводили с использованием методов математической статистики.

**Научная новизна.** Впервые дано экспериментальное обоснование возможности целенаправленного изменения свойств растворов хитозана и дисперсий на их основе путем использования ГА-воздействия, реализуемого в роторно-импульсных аппаратах. При этом получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- выявлены закономерности влияния ГА-воздействия на реологические и пленкообразующие свойства растворов хитозана, а также на сорбционные свойства сформованных из них пленок;
- установлены кинетические закономерности протекания механодеструкции макромолекулярных цепей хитозана в водных растворах, инициируемой ГА-воздействием;
- экспериментально доказано влияние гидроакустической обработки растворов хитозана на его способность закрепляться на хлопчатобумажной ткани;
- установлены закономерности гидроакустического диспергирования кристаллических наполнителей в водных растворах хитозана различной концентрации и молекулярной массы;

- определено влияние параметров гидроакустической обработки растворов хитозана на транспортные свойства получаемых на их основе аппретов.

Полученные закономерности являются вкладом в развитие теории механохимии растворов и гелей полисахаридов.

**Практическая значимость.** Показана возможность и эффективность получения текстильных аппретов на основе хитозана с улучшенными технологическими свойствами с использованием ГА-техники.

Обоснована целесообразность использования ГА-воздействия для приготовления хитозановых аппретов, содержащих лекарственный препарат. Для образцов текстильных салфеток, обработанных хитозановыми аппретами с механоакустически инкорпорированными противомикробными препаратами, в условиях предприятия ООО «Колетекс» (г. Москва) были проведены испытания, в ходе которых подтверждена применимость данного вида отделки для получения изделий медицинского назначения.

Выявленные экспериментальные закономерности по влиянию ГА-воздействия на состояние растворов и дисперсий хитозана могут быть использованы при разработке механохимических технологий получения препаратов на основе хитозана для применения и в других отраслях промышленности (пищевой, косметической, фармацевтической).

**Автор защищает:**

- экспериментально установленные и научно обоснованные закономерности влияния ГА-воздействия, реализуемого в РИА, на реологические и пленкообразующие свойства уксуснокислых растворов хитозанов;
- экспериментально выявленное повышение реакционной способности хитозана в химических процессах, ответственных за его закрепление на хлопчатобумажной ткани, в результате механической обработки в РИА;
- экспериментально установленную эффективность использования РИА для получения высокодисперсных хитозановых аппретов, содержащих водонерастворимый функциональный наполнитель;
- экспериментально выявленные закономерности изменения скорости выхода лекарственных препаратов из механически активированных хитозановых аппретов.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в разработке ряда методик исследования, в получении, математической обработке и анализе экспериментальных данных, оформлении результатов эксперимента и в подборе библиографических источников.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на:

- III Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров», г. Иваново, 2006 г.;
- XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007), Suzdal, 2007;
- Научной конференции фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете», г. Иваново, 2007 г.;

- Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» («Прогресс-2007»), г. Иваново, 2007 г.;
- Conference (With International Invitation) «Compounds and Materials with Specific Properties», Tbilisi, 2007 г.;
- III Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии - в производство» («Текстильная химия – 2008»), г. Иваново, 2008 г.;
- III и IV региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), г. Иваново, 2008-2009 г.г.;
- Международной научно-методической конференции с элементами научной школы для молодежи «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей», г. Санкт-Петербург, 2009 г.

**Публикации.** Основные теоретические положения работы, ее практические результаты опубликованы в 16 печатных работах, в том числе в 7 статьях в научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, а также в 9 тезисах докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части с обсуждением результатов, выводов, списка использованной литературы, включающего 206 источников, и приложений. Основная часть диссертационной работы содержит 164 страницы машинописного текста, в число которых входят 10 схем, 46 рисунков и 15 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Во введении обоснована актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость.

### **1. Литературный обзор**

Состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен обзору и анализу литературной информации по теории и практике гидроакустического воздействия как одного из наиболее эффективных методов интенсификации технологических процессов. Обсуждены наиболее важные проблемы, которые в настоящее время привлекают внимание сформировавшихся в России научных школ, занимающихся теорией и практикой ГА-техники и технологии. Во втором разделе описаны работы, касающиеся влияния интенсивных механических воздействий на состояние растворов и гидрогелей полисахаридов. Отмечено, что данные по влиянию интенсивных механических воздействий на состояние растворов хитозана отсутствуют. В третьем разделе рассмотрены основные тенденции применения хитозана в отделке текстильных материалов в отечественной и зарубежной текстильной промышленности.

## 2. Методическая часть

Методическая часть содержит характеристику объектов исследования и описание методик проведения экспериментов.

### 3. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

#### 3.1. Влияние гидроакустического воздействия на структурно-чувствительные свойства растворов хитозанов

В данном разделе работы были исследованы закономерности протекания механоиницируемых структурных процессов в растворах хитозана. Экспе-

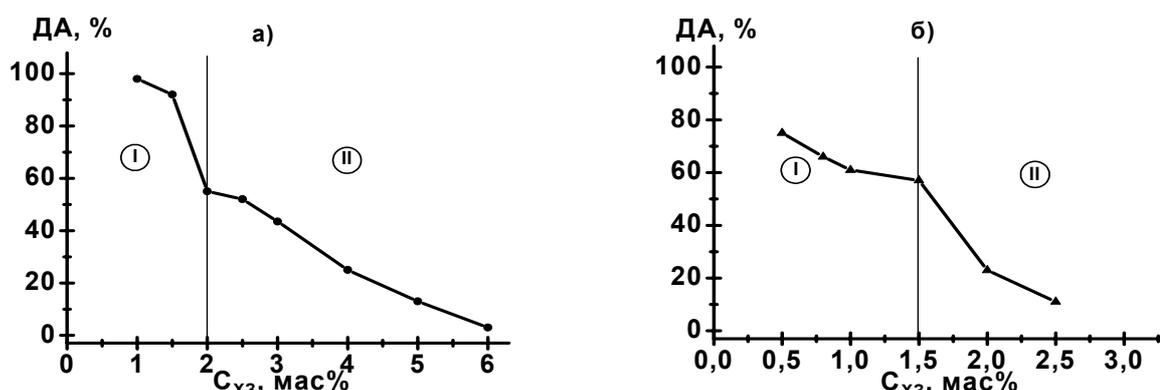


Рис. 1. Влияние концентрации растворов хитозана на величину относительной диспергирующей активности кавитации, генерируемой в них при гидроакустическом воздействии: а) - XZ-120; б) - XZ-550.

риментально установлено существование двух областей (обл. I и II) концентрации хитозана, которым соответствуют растворы, отличающиеся откликом на ГА-воздействие. Условная граница между двумя областями соответствует излому на кривой зависимости относительной диспергирующей активности кавитации, генерируемой в растворах хитозана, от их концентрации (рис. 1).

Таблица 1

Влияние гидроакустического воздействия на свойства растворов хитозанов в 2%-ной уксусной кислоте и пленок из них ( $\tau_A = 4$  с,  $n = 5000$  об/мин)

Характеристики		ММ 120 000				ММ 410 000			
		Концентрация хитозана в растворах							
		1.5 мас% (обл. I)		6 мас% (обл. II)		1 мас% (обл. I)		4 мас% (обл. II)	
		Исх.	А	Исх.	А	Исх.	А	Исх.	А
р а с т в о р ы	Динамическая вязкость $\mu$ , Па·с	0.15	0.13	26.13	22.74	0.32	0.25	11.12	9.23
	ДУС	15.81	33.72	2.32	2.77	6.86	10.18	1.88	1.73
	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	4.5	4.0	4.8	5.2	8.2	7.6	8.4	9.4
	Объемная доля гелевой фракции $\phi$ , об%	2.0	0	4.3	0	8.7	0	11.0	0.5
П л е н к и	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.55	1.64	1.40	1.50	1.13	1.43	1.22	1.40
	Влагопоглощение $W$ , %	91	61	119	131	171	140	105	113

Сделано предположение, что наличие двух областей связано с затуханием кавитации в области относительно высоких концентраций полимера (обл. II). В табл. 1 приведены характеристики исходных и механически обработанных (А) растворов хитозана для концентрационных областей I и II. Из данных таблицы видно, что кратковременная механическая обработка растворов хитозана независимо от концентрационной области вызывает снижение динамической вязкости растворов и доли микрогелевой фракции, а также повышение массовой плотности сформованных из них пленок. Для области I наблюдалось снижение характеристической вязкости растворов хитозана, а также снижение влагопоглощающей способности формируемых из них пленок. При механической обработке более концентрированных растворов, соответствующих области II, было получено увеличение характеристической вязкости полимера и некоторое увеличение влагопоглощения пленок.

При обработке в РИА растворов хитозана любой концентрации было зафиксировано увеличение разрывной нагрузки формируемых из них пленок в среднем на 25-40 %. Установлено, что прочность пленок из механически обработанных растворов экстремально зависит от концентрации полимера в растворе и интенсивности обработки в РИА (рис. 2). При экстремальном сочетании параметров механической обработки растворов прирост прочности пленок может достигать 65 %. Было высказано предположение, что причиной достижения экстремальных значений прочности пленок может быть механоиницированное образование зародышей новой кристаллической фазы. Сделанное предположение подтверждается снижением концентрации доступных аминогрупп, измеренных методом комплексообразования хитозана с нингидрином. При исследовании влияния параметров механической обработки на реологические свойства растворов хитозана было установлено, что параллельно с целевыми процессами их структурной гомогенизации при определенных условиях могут протекать побочные процессы реструктурирования, обусловленные действием высоких сдвиговых напряжений и сопровождающиеся обратимым повышением вязкости. Склонность к сдвиговому структурированию снижается с уменьшением ММ образца хитозана, что можно объяснить снижением вероятности постсдвиговой фиксации ориентированного состояния макромолекул.

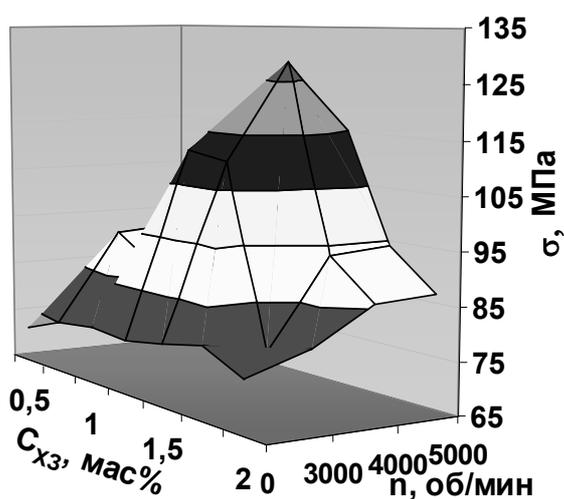


Рис. 2. Влияние концентрации растворов хитозана (ММ 410 000) и интенсивности механического воздействия на величину разрывной нагрузки сформованных из них пленок (продолжительность обработки 10 с).

Таким образом, можно заключить, что при решении технологической задачи получения пленок с максимальной прочностью или других изделий с максимальной плотностью упаковки макромолекул следует предварительно для

каждой партии хитозана экспериментально определить оптимальную концентрацию полимера в растворе на момент механической активации.

### 3.2. Исследование механодеструкции хитозана, обусловленной обработкой его растворов в РИА

При обработке растворов хитозана в РИА целевой процесс структурной гомогенизации сопровождается его механодеструкцией, о чем свидетельствует снижение характеристической вязкости ( $[\eta]$ ). Хитозан растворяется в кислых средах, поэтому было сделано предположение, что разрыв макромолекул осуществляется по механизму кислотного гидролиза. Экспериментально было установлено возрастание концентрации концевых редуцирующих групп, что подтверждает справедливость сделанного предположения. Скорость механодеструкции ( $V_{\text{мд}}$ ) хитозана оценивали по изменению значений его  $[\eta]$  во времени. Было установлено, что  $V_{\text{мд}}$  снижается с увеличением концентрации хитозана в растворе. Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют, что при низких концентрациях хитозана (0.25-0.5 мас%) эффективность механической активации возрастает с увеличением исходной ММ. При механической обработке более концентрированных растворов, вязкость которых соответствует области подавления кавитации, наблюдалось снижение  $V_{\text{мд}}$  с увеличением ММ хитозана. Для образцов хитозана с ММ 360 000 и 500 000 при концентрации полимера 2.0 мас% было зафиксировано увеличение  $[\eta]$  после обработки раствора в РИА.

Таблица 2

Влияние молекулярной массы и концентрации хитозана на скорость его механодеструкции в растворе (30 °С) ( $V_{\text{мд}}$ , дл/г·с)

$C_{\text{хз}}$ , мас%	ММ 87 000	ММ 120 000	ММ 360 000	ММ 500 000
0.25	0.184	0.234	0.293	0.368
0.5	0.159	0.201	0.242	0.284
1.0	0.125	0.159	0.146	0.092
2.0	0.100	0.088	-	-

В обычных условиях процесс гидролитической деструкции хитозана в уксуснокислых растворах идет с неизмеримо малыми скоростями (недели). Для того, чтобы оценить, в какой мере механическая активация раствора в РИА увеличивает скорость этого процесса, было рассмотрено три случая проведения указанной реакции при одинаковой температуре (60 °С): в колбе с мешалкой, в рабочей камере РИА и в колбе с мешалкой, но после предварительной обработки раствора в РИА (рис. 3). Было показано, что скорость механодеструкции хитозана в растворе для случая проведения реакции непосредственно в рабочей камере РИА при концентрации хитозана 1.0 мас% оказалась в среднем на два порядка выше, чем для случая проведения процесса в колбе с мешалкой. В случае же предварительной активации раствора скорость процесса, осуществляемого затем в обычных условиях, увеличивалась в 1.8 раз по сравнению с проведением процесса без предварительной активации. При исследовании влияния температуры на скорость механоактивированного гидролиза хитозана было установлено, что начальная скорость ак-

тивированного гидролиза не зависит от температуры при ее умеренных значениях (30-50 °С), а в области 60-80 °С влияние температуры на скорость

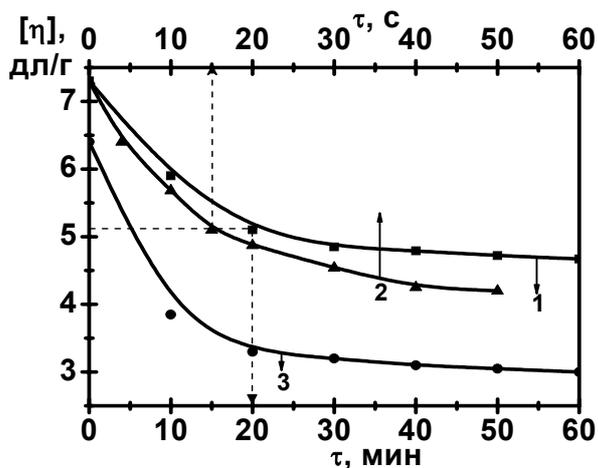


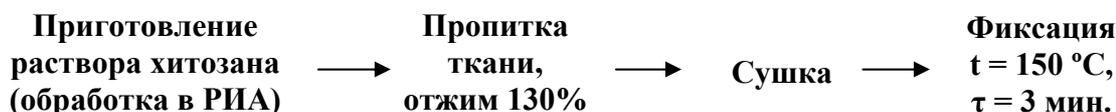
Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости хитозана (ММ 360 000) от продолжительности гидролиза в 2%-ной уксусной кислоте (60 °С): без активации (1), после предварительной активации (3) и в РИА (2) ( $C_{H3}=1 \text{ мас}\%$ ).

процесса возрастает с ее увеличением.

Полученные результаты представляют самостоятельный научный интерес. В технологическом же отношении наиболее важными являются экспериментальные результаты, подтверждающие, что при обычных температурах (не больше 30 °С) кратковременное гидроакустическое воздействие (при градиенте скорости сдвига  $1.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ) на растворы хитозана сопровождается побочным процессом механодеструкции в незначительной степени и вызывает снижение  $[\eta]$  в среднем на 10-12 %, что не отражается на пленкообразующей способности хитозана.

### 3.3. Влияние гидроакустического воздействия на технологические свойства хитозановых аппретов

Важнейшими технологическими свойствами текстильных аппретов, в роли которых могут выступать растворы хитозана, являются количество наносимого полимера и степень фиксации его на ткани. Были исследованы зависимости этих характеристик от параметров механической обработки аппрета: скорости вращения ротора, продолжительности воздействия, времени выдержки раствора после активации и ММ полимера. Операции по нанесению раствора хитозана на хлопчатобумажную ткань представлены на схеме:



На рис. 4 (кривая 2) показано влияние времени выдерживания раствора после активации на количество наносимого на ткань хитозана (П, %), из которого следует, что сухой привес аппретированной ткани увеличивается с увеличением времени выдерживания раствора после активации (в течение 20-30 мин.). Экспериментально было доказано, что механическая обработка растворов хитозана в РИА вызывает обратимое увеличение их поверхностного натяжения. После снятия нагрузки за счет релаксационных процессов поверхностное натяжение снижается, достигая уровня необработанных растворов или более низких значений (рис. 4, кривая 1), и, соответственно, увеличивается количество нанесенного аппрета.

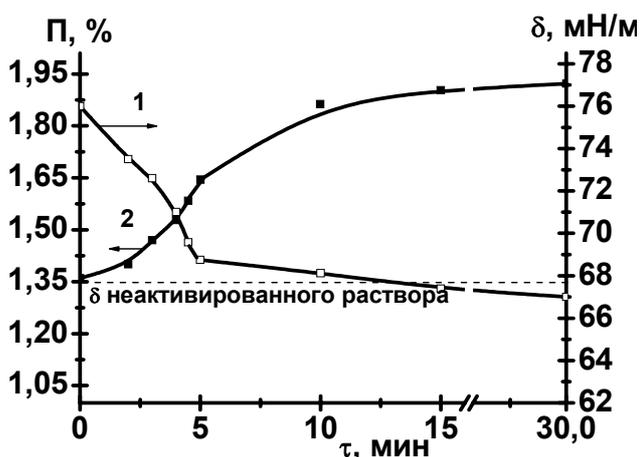


Рис. 4. Зависимости поверхностного натяжения раствора хитозана (ММ 470 000) (1) и количества нанесенного на ткань полимера (2) от продолжительности постактивационного периода. ( $\tau_A = 4$  с;  $n = 5000$  об/мин,  $C_{ХЗ} = 1.5$  мас%).

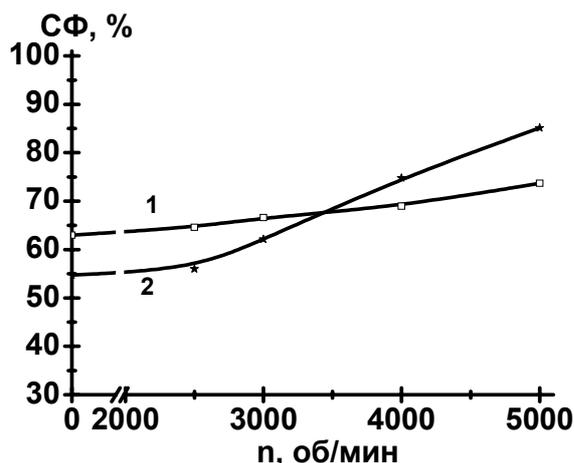


Рис. 5. Зависимости степени фиксации хитозана на ткани от интенсивности механической обработки его раствора. (1 – ММ 120 000; 2 – ММ 470 000;  $\tau_A = 4$  с; время фиксации 3 мин,  $C_{ХЗ} = 1$  мас%).

Для обеспечения фиксации хитозана на ткани используется термообработка (3-5 мин., 150 °С), в ходе которой в пленке аппрета протекает целый ряд реакций с участием аминогрупп (амидирование, межмолекулярные сшивки, взаимодействие с функциональными группами целлюлозы), ответственных за его закрепление на ткани. Проведенные исследования показали, что предварительная механическая обработка растворов хитозана обеспечивает повышение степени фиксации его на хлопчатобумажной ткани при термообработке. Данный эффект увеличивается с увеличением скорости вращения ротора, а также с увеличением ММ хитозана (рис. 5). Методом ИК-спектроскопии доказано, что повышение степени фиксации на ткани хитозана после предварительной активации его растворов обусловлено увеличением его реакционной способности. Для оценки степени протекания процессов, обусловленных действием высоких температур на хитозановые пленки, использовали отношение интенсивности полосы амид I при  $1650 \text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы при  $1560 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{1650}/I_{1560}$ ). Было показано, что с увеличением интенсивности обработки увеличивается соотношение  $I_{1650}/I_{1560}$ , что говорит о большей степени протекания обсуждаемых реакций.

Данные, полученные при исследовании влияния продолжительности обработки на степень фиксации хитозана на ткани, согласуются с данными главы 1, свидетельствующими о возможности протекания механоиницируемых процессов реструктурирования в растворах хитозана с увеличением продолжительности обработки.

Для оценки прочности закрепления хитозанового аппрета на хлопчатобумажной ткани была проведена серия стирок полученных образцов (по ГОСТ 9733.4-83), после которых с помощью реакций комплексообразования

с нингидрином определялось присутствие хитозана на ткани. Было установлено, что образцы выдерживают не мене 10 стирок.

### **3.4. Использование гидроакустического воздействия для получения хитозановых аппретов, содержащих нерастворимый наполнитель**

В данной главе была продемонстрирована высокая эффективность использования гидроакустического воздействия при получении тонкодисперсных композиционных аппретов на основе раствора хитозана и нерастворимых наполнителей. Было показано, что использование РИА позволяет получать устойчивые во времени аппреты, которые невозможно получить обычным способом. Речь идет о плохо смачивающихся (быстро всплывающих) и быстро осаждающихся наполнителях. Анализ кинетических кривых седиментации показал, что устойчивость суспензий к расслоению после их механической обработки возрастает в несколько раз. На примере п-йоднитробензола, использованного в качестве модельного наполнителя, было показано, что эффективность механического измельчения частиц ( $D/d$ ) возрастает с увеличением продолжительности обработки, а также с увеличением размера частиц и содержания твердой фазы, и уменьшается с увеличением концентрации хитозана в дисперсионной среде. Дан анализ характера полученных графических зависимостей кратности измельчения наполнителя от перечисленных факторов.

### **3.5. Использование механической активации аппретов при получении текстильных материалов с пролонгированным лечебным действием**

Одним из перспективных направлений является использование хитозана для иммобилизации лекарственных препаратов на текстильных подложках с целью пролонгации их действия. В данном разделе исследована возможность использования механоакустического воздействия для приготовления хитозановых аппретов, содержащих лекарственный препарат (ЛП). В случае использования водорастворимых ЛП (левомецетин, хлоргексидин биглюконат и фурацилин) использовалась предварительная обработка чистого раствора хитозана. Цель такой обработки – целенаправленное изменение транспортных свойств аппретов, достигаемое варьированием параметров воздействия.

Было исследовано влияние на скорость высвобождения ЛП интенсивности и продолжительности обработки, а также концентрации полимера в растворе. В случае использования нерастворимого ЛП (фурагин) механической обработке подвергалась его суспензия в растворе хитозана. Основная цель механической обработки – достижение высокого уровня дисперсности и равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице.

Возможность придания текстильным материалам бактерицидных свойств путем нанесения хитозановых аппретов со специальными препаратами была подтверждена данными микробиологических исследований.

В табл. 3 приведены сводные данные по нанесению хитозановых аппретов, содержащих специальные препараты, на хлопчатобумажную ткань.

Таблица 3

Пролонгирующий эффект и биологическая активность хлопчатобумажной ткани с хитозановыми аппретами, содержащими различные лекарственные препараты

Лекарственный препарат (ЛП)	C <sub>хз</sub> , мас%	вид аппрета	Содержание ЛП, мас%		Кратность пролонгации ( $\tau_{\text{аппр}}/\tau_0$ *)		Зона задержки роста бактериальной культуры, мм
			в жидком аппрете	на ткани	аппрет		Staphylococcus aureus
					без активации	активация в РИА	
левомицетин	1.5	раствор	0.085	0.1	7	29	-
фурагин	4	суспензия	0.2	0.53	-	-	3.6
фурацилин	1.5	раствор	0.2	0.24	9	24	3.9
хлоргексидин биглюконат	1.5	раствор	0.05	0.065	27	80	1.9
оксид цинка	0.5	коллоид	0.8	1.18	-	-	1.8

\*)  $\tau_{\text{аппр}}$  и  $\tau_0$  времена десорбции ЛП с аппретированной и исходной ткани.

Данные проведенных исследований могут быть использованы для целенаправленного достижения скорости высвобождения ЛП, определяемой медицинскими нормами и назначением медицинского изделия для каждого конкретного препарата.

### 3.6. Нанесение на хлопчатобумажную ткань механоакустически коллоидизованных хитозановых аппретов

При нанесении на ткань хитозана из растворов методом импрегнирования сталкиваются с проблемой повышения жесткости ткани и снижения ее воздухопроницаемости. Одним из решений этой проблемы, может быть придание аппрету дискретности, за счет чего достигается нарушение сплошности покрытия. Это может быть достигнуто при переводе раствора хитозана в коллоидное состояние путем механической активации его раствора низкой концентрации в присутствии агента преципитации (высадителя), действие которого основано на образовании полиэлектролитных комплексов с хитозаном. Получены коллоидные аппреты с нано- и мезоразмерными частицами хитозана.

Положительно заряженные частицы хитозана эффективно выбираются отрицательно заряженной поверхностью ткани, что позволяет достигать такого же сухого привеса (П, %) по хитозану, как при использовании обычных растворов большей концентрации (см. табл. 4). Как видно из табл. 4, жесткость ткани (величина обратно пропорциональная углу отклонения образца

ткани от горизонтали) при использовании коллоидизованного аппрета существенно ниже, чем при аппретировании ткани из раствора.

Таблица 4

Показатели дискретного и сплошного нанесения хитозана на хлопчатобумажную ткань

№ образца	Молекулярная масса хитозана	Вид хитозанового аппрета	$C_{хз}$ , мас%	$\zeta(+)$ , мВ	П, %	Жесткость, град.
1	$0.87 \cdot 10^5$	коллоидный раствор	0.5	32	2.2	70
2	$1.2 \cdot 10^5$		0.4	34	2.8	67
3	$2.4 \cdot 10^5$		0.3	36	3.1	66
4	$0.87 \cdot 10^5$	обычный раствор	1.5	-	2.0	41
5	$1.2 \cdot 10^5$		1.5	-	2.7	36
6	$2.4 \cdot 10^5$		1.5	-	3.0	35

Установлено, что коллоидизованные аппреты сообщают ткани способность сильно адсорбировать органические молекулы, что может быть использовано для иммобилизации ЛП на текстильных изделиях медицинского назначения.

### Выводы

1. Впервые выявлены закономерности влияния гидроакустического воздействия на реологические и пленкообразующие свойства уксуснокислых растворов хитозанов, используемых в качестве текстильных аппретов. Установлено, что обработка растворов хитозана в РИА вызывает снижение степени их структурированности, а также повышение разрывной нагрузки сформированных из них пленок в среднем на 25-40 %.

2. Определены две области концентраций хитозана, отличающихся по влиянию гидроакустического воздействия на величину характеристической вязкости полимера и влагопоглощение соответствующих пленок. Условная граница между двумя областями соответствует излому на кривой зависимости относительной диспергирующей активности кавитации, генерируемой в растворах хитозана, от их концентрации.

3. Впервые установлены закономерности влияния температуры процесса, а также молекулярной массы и концентрации хитозана в растворе на скорость его механоиницируемой гидролитической деструкции. Установлено, что кратковременное гидроакустическое воздействие (при градиенте скорости сдвига  $1.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ) вызывает снижение характеристической вязкости в среднем на 10-12 %.

4. Установлено, что предварительная механическая обработка растворов хитозана в РИА обеспечивает повышение степени фиксации его на хлопчатобумажной ткани при термообработке.

5. Впервые установлено влияние различных факторов (концентрация хитозана, исходный размер частиц и содержание твердой фазы, продолжитель-

ность обработки) на эффективность гидроакустического диспергирования твердого наполнителя в растворах хитозана.

6. Продемонстрирована эффективность использования гидроакустического воздействия при получении высокоомогенных аппретов на основе хитозана, содержащих лекарственный препарат. Установлена возможность регулирования скорости высвобождения лекарственных препаратов с поверхности аппретированной ткани за счет варьирования параметров механической обработки аппретов.

7. Изучена возможность использования гидроакустического воздействия, реализуемого в РИА, для получения устойчивых коллоидов нано- и мезоразмерных хитозансодержащих частиц в водной среде. Показано, что нанесение коллоидизованных хитозановых аппретов на ткань позволяет существенно повысить ее сорбционную способность по отношению к органическим соединениям, имеющим отрицательный заряд в водной среде.

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. Корнилова, Н.А. Влияние интенсивных механических воздействий на состояния водных растворов хитозанов / Н.А. Корнилова, И.М. Липатова, А.П. Морыганов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, вып. 6. – С. 42-43.
2. Лосев, Н.В. Влияние гидроакустического воздействия на свойства растворов и гидрогелей природных полисахаридов / Н.В. Лосев, Н.А. Корнилова, Л.И. Макарова, И.М. Липатова, А.П. Морыганов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, вып. 3. – С. 44-48.
3. Корнилова, Н.А. Влияние гидроакустического воздействия на состояния водных растворов альгината натрия / Н.А. Корнилова, И.М. Липатова, Л.И. Макарова // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, вып. 5. – С. 774-777.
4. Липатова, И.М. Влияние гидроакустического воздействия на скорость гидролитической деструкции хитозанов в уксуснокислых растворах / И.М. Липатова, Н.А. Корнилова // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, вып. 5. – С. 778-782.
5. Корнилова, Н.А. Влияние гидроакустического воздействия на структурную организацию растворов хитозанов / Н.А. Корнилова, И.М. Липатова // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, вып. 1. – С. 142-147.
6. Корнилова, Н.А. Влияние механоактивации на скорость реакции хитозана с бензальдегидом / Н.А. Корнилова, И.М. Липатова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53, вып. 9. – С. 84-88.
7. Корнилова, Н.А. Влияние интенсивных механических воздействий на технологические свойства хитозановых аппретов / Н.А. Корнилова, И.М. Липатова // Изв. Вузов. Технология текстил. пром-сти. – 2010. – №2. – С. 68-72.
8. Механоиницируемые ориентационно-ассоциативные процессы в гидрогелях полисахаридов / Н.В. Лосев, Н.А. Корнилова, Л.И. Макарова, И.М. Липатова: сб. тез. докл. III Всерос. науч. конф. «Физико-химия процессов переработки полимеров», ИХР РАН. – Иваново, 2006. – С. 173.

9. Использование гидроакустического воздействия для приготовления аппретов специального назначения на основе полисахаридов / Н.А. Корнилова, Н.В. Лосев: сб. тез. докл. Межд. научн.-техн. конф. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» («Прогресс-2007»), ИГТА. – Иваново, 2007. – С. 91.
10. Разработка механохимического способа жидкофазной переработки и модификации хитозанов с использованием гидроакустической техники / Н.В. Лосев, Н.А. Корнилова: сб. тез. докл. науч. конф. фестив. студ., асп. и мол. уч. «Молодая наука в классическом университете», ИвГУ. – Иваново, 2007. – С. 72.
11. The application of hydroacoustic treatment for producing of multicomponent finishing materials on the base of polysaccharides / I.M. Lipatova, N.V. Losev, N.A. Kornilova: Theses of Conference (With International Invitation) «Compounds & Materials with Specific Properties». – Tbilisi, 2007. – P. 61-62.
12. Influence of hydroacoustic action on the properties alginate sodium solutions / N.A. Kornilova, N.V. Losev, I.M. Lipatova: The collection of lecture abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). – Suzdal, 2007. – P. 279.
13. Структурная модификация хитозанов при гидроакустическом воздействии / Н.А. Корнилова: сб. тез. докл. III Регион. конф. мол. уч. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», ИХР РАН. – Иваново, 2008. – С. 40.
14. Использование гидроакустического воздействия для получения специальных аппретов на основе хитозана / Н.А. Корнилова, А.А. Юсова, И.М. Липатова: сб. тез. докл. III Междунар. научн.-техн. конф. «Достижения текстильной химии - в производство» («Текстильная химия – 2008»), ИГХТУ. – Иваново, 2008. – С. 78.
15. Механоакустический метод получения хитозановых аппретов, содержащих нерастворимый наполнитель / Н.А. Корнилова: сб. тез. докл. Междунар. научн.-методич. конф. с элем. науч. шк. для молодежи «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей». – С.-Петербург, 2009. – С. 32-33.
16. Механохимический способ получения аппретов специального назначения на основе хитозана / Н.А. Корнилова: сб. тез. докл. IV Регион. конф. мол. уч. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», ИХР РАН. – Иваново, 2009. – С. 27.

*Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований методом микробиологического анализа д.б.н., проф. Кузнецову О.Ю. (ИГМА).*

Ответственный за выпуск

Корнилова Н.А.