

СОЗДАНИЕ БИОСТОЙКОЙ ЗАМАСЛИВАЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ

CREATING BIOLOGICAL STABILITY OF THE SIZING COMPOSITION

**А.А. Арашкова^{1*}, И.А. Гончарова¹,
Е.С. Посканная², В.Н. Сакевич³,
А.М. Тригубович¹, Т.В. Шарич¹**

¹ Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси

² Витебское отделение филиала «Энергосбыт» РУП «Витебскэнерго»

³ Витебский государственный технологический университет

УДК 677.042.23

**A. Arashkova^{1*}, I. Goncharova¹,
E. Poskannaja², V. Sakevich³,
A. Trigubovich¹, T. Sharich¹**

¹ Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus

² Vitebsk office of «Energosbyt» Affiliate of RUE «Vitebskenergo»

³ Vitebsk State Technological University

РЕФЕРАТ

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА, ЗАМАСЛИВАТЕЛЬ, БИОПОВРЕЖДЕНИЕ, МИКРОМИЦЕТЫ

Работа посвящена созданию биостойкой безжировой замасливающей композиции IS-2 для химических волокон.

Цель работы – обеспечение длительного защитного эффекта химических волокон от плесневого поражения.

*Изучение закономерностей роста микромицетов, принадлежащих различным родам среде Чапека-Докса с 1 % замасливающей композиции IS-2 в качестве единственного источника углерода показало, что в составе замасливателя есть компоненты, которые могут служить питательным субстратом для развития плесневых грибов *Aspergillus niger*, *aureobasidium pullulance*, *penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*.*

*При выборе фунгицидной добавки для придания композиции замасливателя способности подавлять жизнедеятельность плесневых грибов выявлена высокая стабильность эмульсии после испытания согласно ГОСТ 29188.3 при добавлении четвертичных аммониевых соединений и эфиров *p*-оксибензойной кислоты.*

Установлено, что высокую грибостойкость

ABSTRACT

SYNTHETIC FIBRES, SIZE, BIODETERIORATION, MICROMYCETE

Work is devoted to creation of the biostable, fat-free sizing composition IS-2 for chemical fibers.

The aim is to ensure long-term protective effect of chemical fibers from the mold defeat.

*The study of behavior of micromycete growth which belong to different species in medium of Czapek-Dox with 1 % of sizing composition IS-2 as the sole carbon source showed that there are components in the sizing that can serve as nutrient substrate for the development of fungi *Aspergillus niger*, *aureobasidium pullulance*, *penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*.*

*When choosing a fungicide additive in order to give the composition a lubricant's ability to suppress the vital activity of fungi a high stability of the emulsion was revealed during the testing in accordance with GOST 29188.3 by adding quaternary ammonium compounds and esters of *p*-hydroxybenzoic acid.*

*It is found that propyl *p*-hydroxybenzoate in a concentration of 0,2 % provides a high fungal resistance of 10 % to aqueous sizing solution IS-2 according to the results of testing by the method 4 of GOST 9.052.*

* E-mail: sorbic@bio.bas-net.by (A. Arashkova)

10 % водному раствору замазливателя IS-2, согласно результатам тестирования по методу 4 ГОСТ 9.052, придает пропиловый эфир п-оксibenзойной кислоты в концентрации 0,2 %.

ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения технологических процессов как производства химических волокон, так и выработки нетканого полотна необходимо применять замазливатели и антистатики различной химической природы. В текстильном производстве используются замазливатели как в концентрированном виде, так и в виде эмульсий [1].

Адсорбционный слой замазливателя, образующийся на поверхности химических волокон, обеспечивает способность текстильного материала к переработке, в частности, снижает коэффициент трения и электризацию. Замазливатели оказывают существенное влияние на скорости проведения технологических процессов и потребительские свойства химических волокон [2].

По назначению замазливатели для производства, в частности, синтетических волокон можно разделить на два основных вида: замазливатели для формования нитей и расплава полимера (прядельные замазливатели) и финишные замазливатели, наносимые на готовую нить. Основное назначение прядельных замазливателей – обеспечить безобрывное протекание процесса формования, вытягивания и текстурирования нити, качественную и устойчивую намотку невытянутой нити, а основное назначение финишных замазливателей – обеспечить оптимальную перерабатывающую способность готовых нитей у потребителей [3].

Для достижения наилучшего результата при обработке волокон используют замазливатели, представляющие собой многокомпонентные системы, включающие натуральные и искусственные масла, эмульгаторы и антистатические вещества, а также эффективные добавки, улучшающие свойства волокон и обеспечивающие удаление вышеперечисленных веществ перед отделкой [4].

Большинство используемых на практике текстильных вспомогательных веществ пред-

ставляют собой не индивидуальные ПАВ, а композиционные препараты на их основе. Необходимость создания таких препаратов обусловлена сложной физико-химической природой и многостадийностью отделочных процессов. В состав таких композиций входят хорошо сочетающиеся друг с другом компоненты, которые либо действуют аддитивно или синергически на одной стадии процесса, либо активизируются на различных его стадиях [5].

В связи с совершенствованием производства волокон, появлением новых видов оборудования для выработки нетканых полотен, производители предъявляют к замазливателям повышенные требования. Замазливатель должен равномерно покрывать поверхность пряжи и частично проникать в глубь нити, не снижать разрывной нагрузки волокна и не затруднять отбелку и крашение, легко удаляться из ткани промывкой водой без применения специальных растворителей, а материалы для приготовления замазливателей должны быть дешевыми и недефицитными, не быть токсичными и не вызывать коррозии металлических деталей текстильных машин, не застывать, не быть липкими и вязкими, не давать осадка и не сыпаться в процессе ткачества, не изменять окраску цветных основ [6].

Химические волокна в отличие от натуральных не имеют своей постоянной и определенной микрофлоры, но при определенных условиях эксплуатации способны подвергаться воздействию микроорганизмов. В биодеструкции текстильных материалов основное участие могут принимать наиболее распространенные виды микроорганизмов, отличающиеся повышенной адаптивностью [7].

Особое место в процессах биоповреждения занимают грибы и грибообразные организмы микроскопических размеров (микромитеты), для которых характерна высокая адаптационная способность, широкая амплитуда их измен-

чивости, возникновение новых форм (мутации) и приспособление к экстремальным условиям среды. Микромицеты-деструкторы, образуя очаги плесневого поражения, воздействуя на структуру волокон, снижают их свойства. На процесс биоповреждения определенное влияние оказывают красители, присутствующие в текстильном материале, снижая или повышая скорость биодеструкции волокнообразующего полимера [8].

Для эффективной борьбы с плесневым поражением разработана целая система мероприятий, включающая применение химических средств защиты. Для борьбы с плесневыми грибами чаще всего используется термин «фунгициды» – средства для уничтожения грибов. Большинство фунгицидов изначально действуют фунгистатично (то есть останавливают либо притормаживают рост грибов), и только после стабильного воздействия на гриб эффект становится фунгицидным (то есть грибы полностью уничтожаются). Тип воздействия препарата – фунгицидный либо фунгистатический, зависит от концентрации. Для обеспечения длительного защитного эффекта биоциды добавляют непосредственно в материалы [9].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основой для замасливающей композиции служил замасливатель **IS-2**, включающий метиловый эфир жирных кислот; неолон АФ 9-12; олеиновую кислоту. При смешении указанных компонентов посредством ультразвуковой обработки до достижения однородной массы образуется эмульсол, при растворении которого в воде образуются устойчивые прямые микроэмульсии (типа «масло в воде»).

Задача исследований заключается в подборе средства для уничтожения грибов и его концентрации для добавления в эмульсол с целью получения защитного эффекта от биоповреждений химических волокон и сохранения устойчивости эмульсии (замасливателя).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования подверженности замасливателя **IS-2** плесневому поражению использовали микромицеты *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *aureobasidium pullulans*, *penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*, выделенные ранее из очагов плесневого пораже-

ния современных строительных материалов и поддерживаемые в коллекции группы по биоповреждениям Института микробиологии НАН Беларуси на стандартных средах с глюкозой или сахарозой.

Споры грибов брали с поверхности колоний чистых культур стерильными гигиеническими ватными палочками и высевали на поверхность питательной среды четырьмя диаметральными штрихами.

Для приготовления агаризованной питательной среды, содержащей замасливатель **IS-2** в качестве единственного источника углерода за основу взят минеральный комплекс среды Чапека-Докса (ЧДА) следующего состава ($г/л$): KH_2PO_4 – 0,7, K_2HPO_4 – 0,3, $NaNO_3$ – 2,0, $MgSO_4$ – 0,5, KCl – 0,5, $FeSO_4$ – 0,01, агар-агар – 15,0. Замасливатель в количестве 1 % добавляли в расплавленную среду непосредственно перед разливом в чашки Петри и тщательно перемешивали. Для сравнения использовали ЧДА с 1 % глюкозы.

Стабильность замасливателя с биоцидными добавками оценивали согласно ГОСТ 29188.3-91 «Изделия косметические. Методы определения стабильности эмульсии» по наличию или отсутствию расслоения после 5 минут центрифугирования при частоте вращения 100 с^{-1} . [10].

Оценка грибостойкости замасливателя проводилась согласно ГОСТ 9.052-88 «Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов», метод 4 [11].

Перед испытаниями в 5 чашек Петри заливали по 30 мл расплавленной агаризованной среды Чапека-Докса с сахарозой в качестве источника углерода. После застывания в среде было сделано по 5 лунок глубиной около 5 мм с помощью стерильного сверла. В лунки заливали 0,2 мл замасливателя и опрыскивали суспензией спор следующих грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium verruculosum*.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из предоставленного для исследования 10 % водного раствора замасливателя **IS-2** выделялись бактерии и микроскопические мицелиальные грибы рода *Penicillium*.

Для первичного анализа подверженности плесневому поражению 10 % раствор замазливателя помещали в лунки, сделанные в агаризованной среде Чапека-Докса с глюкозой, засеянной газонем спорами грибов, выделенных из очагов плесневого поражения в монокультуре и смеси.

Через 7 суток культивирования в варианте с грибом *P.chrysogenum* лунки оказались свободными от замазливателя, а газон вокруг лунок имел более светлую окраску, вероятно, вследствие присутствия продуктов частичного расщепления компонентов эмульсии (рисунок 1).

В других вариантах такого явления не наблюдалось. Интересно отметить, что у гриба *T.viride* на среде с глюкозой был едва заметный паутинистый мицелий, а в лунках и вокруг их интенсивное спороношение. Хорошо развивался по краям лунки и *A. niger* (рисунок 1).

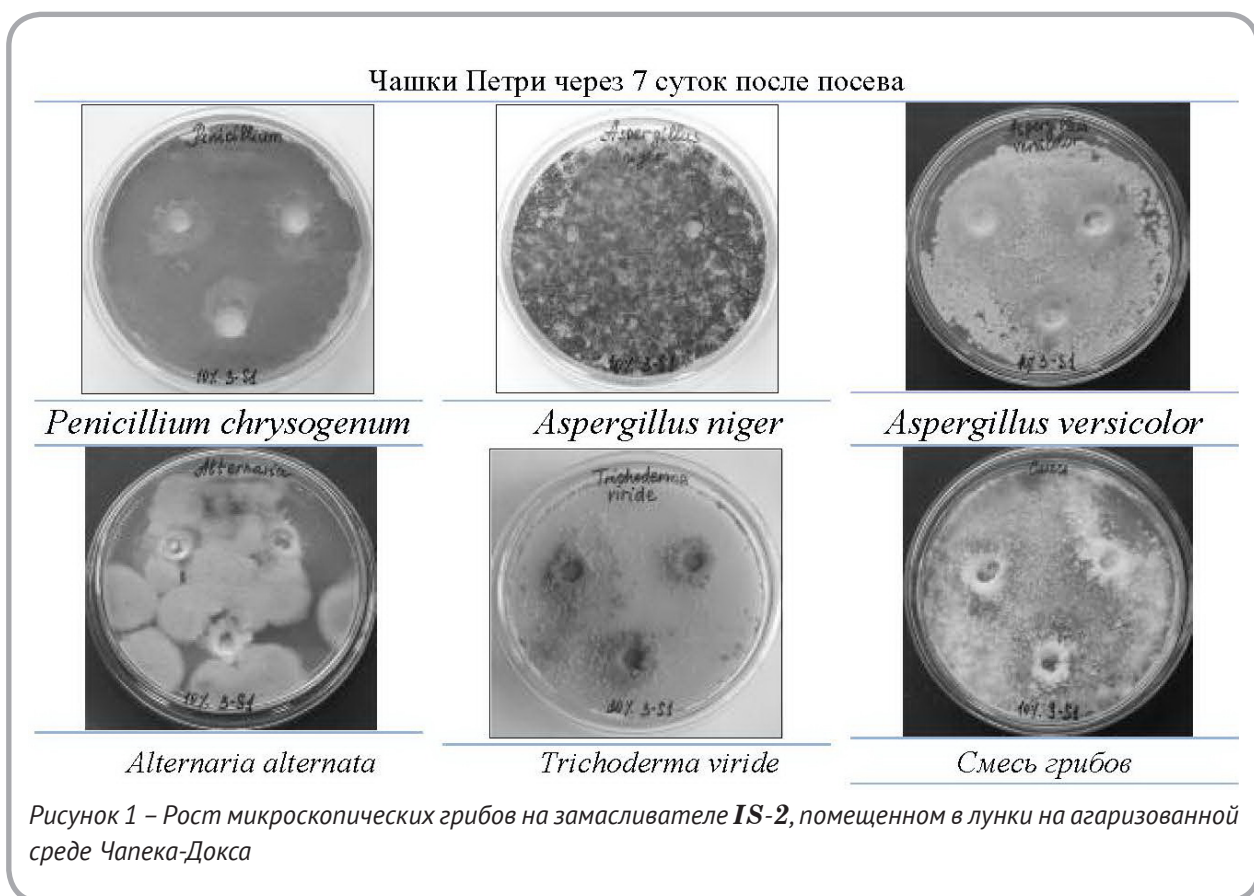
Высев грибных спор диаметральными штрихами на агаризованную питательную среду с замазливателем в качестве единственного источника углерода показал, что кроме выше-

указанных грибов утилизировать компоненты композиции *IS-2* способен также гриб *A. pul-lulans*, тогда как у *A. alternata* и *A. versicolor* происходило лишь прорастание спор и формирование коротких неветвящихся гиф (рисунок 2).

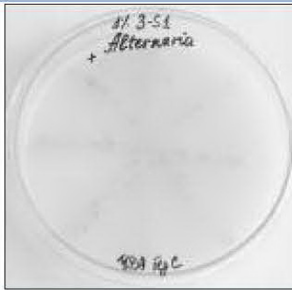
Основные культуральные признаки грибов на среде с замазливателем по сравнению с традиционной средой Чапека с 2 % глюкозы практически не изменились, но интенсивность роста по штрихам была несколько ниже (рисунок 3).

При выборе фунгицидной добавки для придания композиции замазливателя способности подавлять жизнедеятельность плесневых грибов была проведена проверка различных классов биоцидных соединений на совместимость и стабильности эмульсии. Для этого проводили оценку коллоидной стабильности согласно ГОСТ 29188.3-91 «Изделия косметические. Методы определения стабильности эмульсии», анализируя разделение эмульсии на жировую и водную часть при центрифугировании.

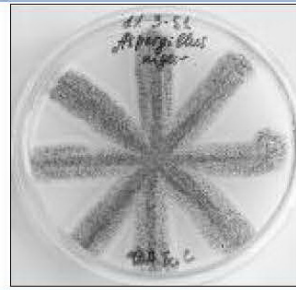
Выявлено отсутствие расслоения эмульсии



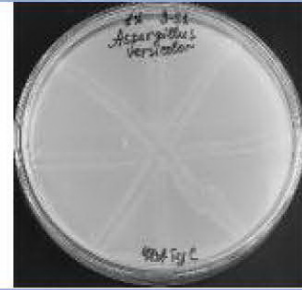
Чашки Петри через 7 суток после посева



Alternaria alternata



Aspergillus niger



Aspergillus versicolor



Aureobasidium pullulans



Penicillium chrysogenum



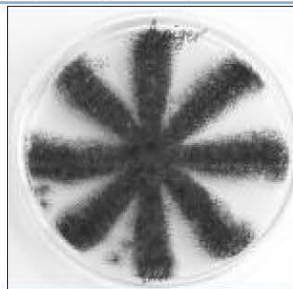
Trichoderma viride

Рисунок 2 – Рост тест-культур микроскопических грибов на агаризованной среде Чапека-Докса с 2 % замасливателя **IS-2** в качестве единственного источника углерода

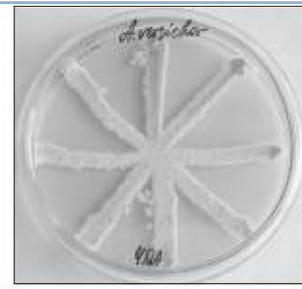
Чашки Петри через 7 суток после посева



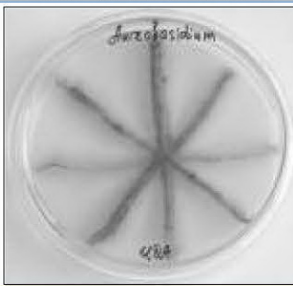
Alternaria alternata



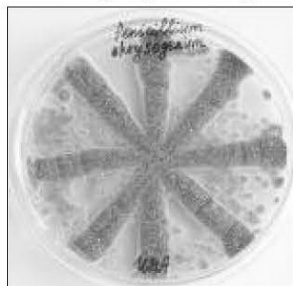
Aspergillus niger



Aspergillus versicolor



Aureobasidium pullulans



Penicillium chrysogenum



Trichoderma viride

Рисунок 3 – Рост тест-культур микроскопических грибов на агаризованной среде Чапека-Докса с 2 % глюкозы в качестве единственного источника углерода

после центрифугирования в присутствии четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) и эфиров *n*-оксибензойной кислоты.

Из группы ЧАС наиболее широкое использование в различных отраслях промышленности получил бензалконий хлорид (алкилбензилдиметиламмоний хлорид), сочетающий высокую биоцидную активность с низкой токсичностью для человека.

Однако результаты тестирования фунгитоксичности замасливателя с различным содержанием бензалконий хлорида луночным методом с использованием газонной культуры *P.chrysogenum* показали отсутствие четко выраженной зоны ингибирования тест-культуры и рост небольших колоний вокруг лунки по краю эмульсии даже при 0,5 % содержании данного препарата (рисунок 4).

Причиной этого, возможно, является хорошая растворимость ЧАС в воде и низкая в масляной основе эмульсии, которая используется грибом в качестве источника питания. Эфиры *n*-оксибензойной кислоты, широко используемые в качестве консервантов для косметических эмульсий, напротив, хорошо совмещаются с жироподобными соединениями.

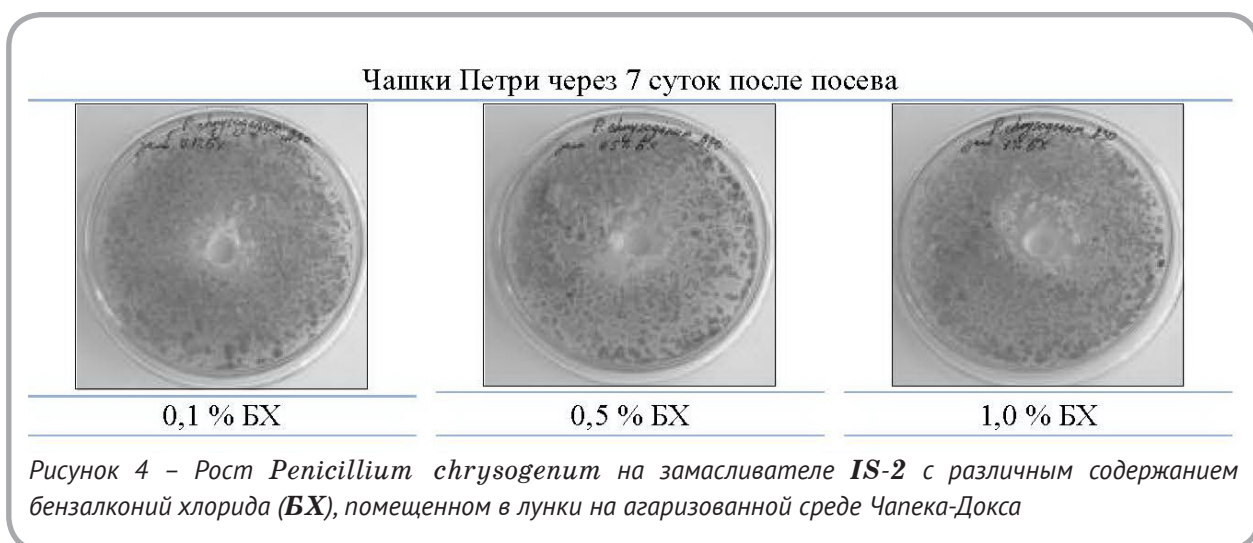
При проведении аналогичного опыта с пропазолом (пропиловый эфир *n*-оксибензойной кислоты) рост *P.chrysogenum* на замасливателе отсутствовал даже при низком содержании биоцидного препарата (0,1 %).

Грибостойкость замасливателя с различным содержанием бензалконий хлорида и пропа-

зола была также проверена по методу 4 ГОСТ 9.052-88. Перед испытаниями в 5 чашек Петри залили по 30 мл расплавленной агаризованной среды Чапека-Докса с сахарозой в качестве источника углерода. После застывания в среде было сделано по 5 лунок глубиной около 5 мм с помощью стерильного сверла. В лунки залили 0,2 мл замасливателя и опрыскали суспензией спор видов, рекомендуемых ГОСТ для испытания на грибостойкость косметических эмульсий: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium verruculosum*.

Через 14 суток инкубации при температуре 28 °С чашки Петри микроскопировали в отраженном свете при 60-кратном увеличении. Результаты исследования показали высокую грибостойкость замасливателя **IS-2** с 0,2 % пропазола. Во всех чашках на поверхности питательной среды был сплошной газон спорносящего мицелия, но на замасливателе ни в одной из лунок проросших спор грибов не выявлено. При более низком содержании биоцида ингибирующий эффект был менее выражен (рисунок 5).

Для более точной визуальной оценки грибостойкости замасливателя **IS-2** с 0,2 % пропазола использовали микроскопирование. Замасливатель, инокулированный спорами плесневых грибов, рекомендуемых ГОСТ 9.052-88, капнули в лунку на предметном стекле, накрыли покровным стеклом, поместили в чашки Петри с увлажненным бумажным фильтром и проинкубировали в течение 7 суток при температуре 28 °С.



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Степанова, Т.Ю. (2011), *Эмульсирование как способ модификации свойств поверхности текстильных волокон*; Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет, 118 с.
2. Работина, Н.Г., Шикова, Т.Г., Степанова, Т.Ю. (2011), Составление замасливающей композиции и ее оценка. Волокна и пленки 2011. Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волоконистых и пленочных материалов, *Материалы международной научно-практической конференции-семинара 28 октября 2011 г.*, Могилев, С. 108-111.
3. Генис, А.В. и др. (2013), Роль замасливателей в современных процессах получения химических волокон и наполненных полимерных материалов, *Пластические массы*, 2013, № 3, С. 24-30.
4. Степанова, Т.Ю., Сахарова, С.Г. (2007), Влияние оксиэтилированных ТВВ на электризуемость волокон, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2007, Т. 50., Вып. 10., С. 80–81.
5. Смирнова, О.К., Пророкова, Н.П. (2002), Вспомогательные вещества в химико-текстильных процессах. Современный ассортимент отечественных текстильных вспомогательных веществ, *Российский химический журнал*, 2002, № 1, С. 88-95.
6. Максимович, Е.С., Сакевич, В.Н. (2013), Разработка замасливателя для текстильных волокон и исследование процесса удаления его из ткани, *Вестник Витебского государственного технологического университета*, 2013, № 24, С. 107-111.
7. Пехташева, Е.Л., Неверов, А.Н., Заиков, Г.Е., Бутовецкая, В.И. (2012), Биоповреждения лубяных, искусственных и синтетических волокон,

REFERENCES

1. Stepanova, T.Ju. (2011), *Jemul'sirovanie kak sposob modifikacii svojstv poverhnosti tekstil'nyh volokon* [Emulsifying as a way to modify the properties of the surface of textile fibers], Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 118 p.
2. Rabotina, N.G., Shikova, T.G., Stepanova, T.Ju. (2011), Preparation of the sizing composition and its evaluation [*Sostavlenie zamaslivajushhej kompozicii i ee ocenka*], The fibers and films, 2011. Advanced technologies and equipment for production and processing of fibrous and film materials, *Materials of international scientific-practical conference-seminar October 28, 2011 s.*, Mogilev, pp. 108-111.
3. Genis, A.V. etc. (2013), The role of lubricants in modern processes for the production of chemical fibers and filled polymeric materials [*Rol' zamaslivatelej v sovremennyh processah poluchenija himicheskikh volokon i napolnennyh polimernyh materialov*], *Plasticheskie massy – Plastic material*, 2013, № 3, pp. 24-30.
4. Stepanova, T.Ju., Saharova, S.G. (2007), Influence of oxyethylated TVV on electrified fibers [*Vlijanie oksijetilirovannyh TVV na jelektrizuemost' volokon*], *Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija – News of Higher Educational Institutions. Chemistry and chemical technology*, 2007, V. 50, issue 10, pp. 80-81.
5. Smirnova, O.K., Prorokova, N.P. (2002), Excipients in the chemical-textile processes. Modern range of domestic textile auxiliaries [*Vspomogatel'nye veshhestva v himiko-tekstil'nyh processah, Sovremennyj assortiment otechestvennyh tekstil'nyh vspomogatel'nyh veshhestv*], *Rossijskij himicheskij zhurnal – Russian Chemical Journal*, 2002, № 1, pp. 88-95.
6. Maksimovich, E.S., Sakevich, V.N. (2013), Development of lubricant for textile fibers and

- Вестник Казанского технологического университета*, 2012, Т. 15, № 8, С. 178-191.
8. Виноградова, А.В., Ермилова, И.А., Лебедева, Е.В. (2008), Повреждение синтетических полиэфирных материалов, Современная микология в России. Том 2, *Материалы 2-го Съезда микологов России*, Москва, Национальная академия микологии, 2008, С. 368-369.
 9. Szostak-Kotowa, J. (2004), Biodeterioration of textiles, *International J. Biodeterioration and Biodegradation*, 2004, V. 53, pp. 165 – 170.
 10. Изделия косметические. Методы определения стабильности эмульсии: ГОСТ 29188.3-91. Введ. 01.01.1993, Москва: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1993, 4 с.
 11. Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.052-88, Введ. 01.01.1989, Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1995, 34 с.
7. Pehdasheva, E.L., Neverov, A.N., Zaikov, G.E., Butoveckaja, V.I. (2012), Biodegradation Bast, artificial and synthetic fibers [Biopovrezhdenija ljubjanyh, iskusstvennyh i sinteticheskikh volokon], *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta – Bulletin of Kazan Technological University*, 2012, V. 15, № 8, pp. 178-191.
 8. Vinogradova, A.V., Ermilova, I.A., Lebedeva, E.V. (2008), Damage to synthetic polymer materials, *Modern Mycology in Russia. Volume 2* [Povrezhdenie sinteticheskikh polijefirnyh materijalov, Sovremennaja mikologija v Rossii. Tom 2], *Materials 2-go S'ezda mikologov Rossii – Proceedings of the 2nd Congress of the Russian mycologists*. Moscow, The National Academy of Mycology, 2008, pp. 368-369.
 9. Szostak-Kotowa, J. (2004), Biodeterioration of textiles, *International J. Biodeterioration and Biodegradation*, 2004, V. 53, pp. 165 – 170.
 10. *Cosmetic. Methods for determining the stability of the emulsion: GOST 29188.3-91* [Izdelija kosmeticheskie. Metody opredelenija stabil'nosti jemul'sii: GOST 29188.3-91], introduced. 01.01.1993, Moscow: Committee for Standardization and Metrology of the USSR, 1993, 4 p.
 11. *Unified system of protection from corrosion and aging. Oils and greases. Methods of laboratory tests for resistance to fungi: GOST 9.052-88* [Edinaja sistema zashhity ot korrozii i starenija. Masla i smazki. Metody laboratornyh ispytaniy na stojkost' k vozdejstviju plesnevyyh gribov: GOST 9.052-88], introduced 01.01.1989, Moscow: USSR State Committee on Standards, 1995, 34 p.

Статья поступила в редакцию 19. 12. 2016 г.