

На правах рукописи



ДМИТРИЕВА
Мария Борисовна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЗАЩИТЫ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ МУЗЕЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
И МЕТОДОВ ЕЕ ОЦЕНКИ**

Специальность 05.19.02 - Технология и первичная обработка текстильных
материалов и сырья

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Научный руководитель: **Сафонов Валентин Владимирович** доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии волокнистых материалов ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина»

Официальные оппоненты:

Киселев Александр Михайлович доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой «Химическая технология и дизайна текстиля», г. Санкт-Петербург

Пехташева Елена Леонидовна доктор технических наук, профессор кафедры «Товароведения и товарной экспертизы» ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», г. Москва

Ведущая организация:

Открытое акционерное общество «Инновационный научно-производственный центр текстильной и легкой промышленности» (ОАО «ИНПЦ ТЛП»), г. Москва

Защита состоится «16» марта 2017 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.144.06 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1, ауд. 156.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1, и на сайте университета <http://www.mgudt.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь совета Д 212.144.06
д.т.н., профессор

 Е.А.Кирсанова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Проблема обеспечения биостойкости волокнистых материалов, несмотря на большой объем научных исследований, посвященных биоповреждениям, до сих пор остается не решенной. Особенно остро она стоит в реставрационной и музейной практике, поскольку способы антимикробной обработки, которые могут быть применены к промышленным тканям, в силу санитарных, экологических и ряда других причин не подходят для обработки тканей музейного или реставрационного назначения.

Задача еще больше осложняется из-за способности микроорганизмов быстро адаптироваться к биоцидным препаратам.

По этим причинам синтез новых биоцидов и поиск природных биоцидов щадящего действия, как и внедрение новых технологий биоцидной обработки, остаются крайне актуальными направлениями в разработке методов борьбы с биоповреждениями волокнистых материалов.

Цели и задачи. Цель настоящей работы заключалась в разработке эффективных технологических способов фунгицидной обработки волокнистых материалов, имеющих применение в реставрационной и музейной практике, и сравнении эффективности биозащиты с помощью разных методов оценки биостойкости материалов. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- провести антимикробную обработку материалов с помощью разных методов включения в материал биоцидных препаратов (окрашивание, поверхностное нанесение, присоединение к волокну биоцидных групп синтетических композитов);

- провести сравнение разных методов оценки биостойкости материалов, определить объективные критерии такой оценки;

- разработать экспресс-метод оценки биостойкости материалов;

- установить характер зависимости биостойкости материалов разной природы и физико-химических свойств от способа биоцидной обработки и вида препарата;

Общая характеристика объектов и методов исследования. Объектами исследования служили образцы тканей и нетканых материалов (хлопок, шелк, шерсть, полиамид), а также бумаги, как материала, часто используемого в реставрационной и музейной практике. Для оценки биоцидных свойств испытывали синтетические красители, традиционные биоциды, а также новые препараты на основе наночастиц металлов.

В условиях музейного хранения и реставрационных мастерских преимущества перед другими микроорганизмами в плане заселения субстрата имеют плесневые грибы (*Deuteromycetes*). Их, в основном, и использовали для тестирования. В некоторых случаях тест-культурами служили представители класса сумчатых микромицетов (*Ascomycetes*), которые известны как опасные деструкторы целлюлозных волокон. Все виды тест-культур были в свое время выделены с поврежденных участков различных тканей и бумаги.

В настоящей работе не исследовали влияние различных эксплуатационных факторов на биостойкость материалов, поскольку реставрационные и музейные объекты не подвергаются частым стиркам, воздействию света, трению и пр.

Научная новизна.

- предложены **новые** способы антимикробной защиты и **новые** препараты для повышения микробиологической стойкости текстильных материалов;

- **впервые** разработан и апробирован новый способ повышения биостойкости нетканого полотна путем прививки биоцидной группы к целлюлозному волокну;

- **впервые** изучено влияние последовательности технологических процессов крашения и обработки солями металлов на фунгицидные свойства текстильных материалов;

- **впервые** предложены способы повышения устойчивости волокнистых материалов музейного назначения к плесневым грибам с помощью препарата AgБион-2 на основе наночастиц серебра;

- **разработан** экспресс-метод оценки фунгицидной активности препаратов и материалов;

- **впервые** применен модифицированный диско-диффузионный метод оценки фунгицидной активности препаратов и материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

- данные о фунгицидной активности большого количества новых синтезированных препаратов, относящихся к разным группам химических веществ следует применять в технологических процессах по отделке волокнистых материалов;

- технология защиты нетканого целлюлозного полотна фильтров музейных увлажнителей, которая уже успешно применяется в музейной практике, рекомендована для более широкого применения;

- определены препараты, которые могут быть использованы для защиты материалов в музейной и реставрационной практике в условиях, благоприятных для биоповреждений;

- разработан эффективный способ защиты текстильных и бумажных материалов от плесневых повреждений с помощью препарата AgБион-2;

- результаты исследований биоцидного действия препарата AgБион-2 были использованы при получении сертификата соответствия данного биоцида;

- разработан экспресс-метод определения фунгицидной активности препаратов и образцов материалов, который рекомендовано применять для оценки антимикробной устойчивости тканей;

- теоретические положения, экспериментальные результаты и предложенные в работе методы повышения биостойкости материалов были проверены в ряде технологических процессов при окончательной отделке тканей; при защите музейного текстиля от плесневого заражения; включены в материалы лекций и практических занятий по дисциплине «Биология в реставрационной и музейной практике» для студентов МГАХИ им. В.И. Сурикова и МГХПА им. С.Г. Строганова.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, могут быть использованы в текстильной и легкой промышленности для придания антимикробных свойств текстильным материалам бытового и медицинского назначения.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные материалы диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на 18 региональных, всероссийских и международных конференциях, в частности, на следующих: III Конгресс химиков-текстильщиков и колористов. (Москва, 2000); III Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение». (Пенза, 2000); IV конгресс химиков-текстильщиков и колористов. (М., 2002); Всероссийская научно-техническая конференция «Текстиль-2003». (М., 2003); Diagnostica e Conservazione Esperienze e Proposte per una Carta del Rischio. (Palermo, 2007); 14th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium IBBS-14. (Messina, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008); VI Міжнародна науково-практична конференція. (Київ, 2008); 1-й международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2009); VI Международная научно-практическая конференция «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы». (С-Петербург, 2010); Международная научно-практическая конференция «Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности» (Иваново, 2011); Международная научно-техническая конференция «Современные технологии и оборудование в текстильной промышленности» (М., 2011); Межвузовская научно-техническая конференция «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности». (Иваново, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 27 статей (из них 15 в научных журналах из перечня ВАК), 13 тезисов докладов на различных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа содержит введение, обзор литературы, методическую часть, экспериментальную часть с обсуждением результатов, выводы, список использованной литературы (211 источников, из них 59 на иностранных языках) и 1 приложения. Научная работа изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков и 23 таблицы. Приложения к диссертации выполнены на 2 страницах.

Основное содержание работы

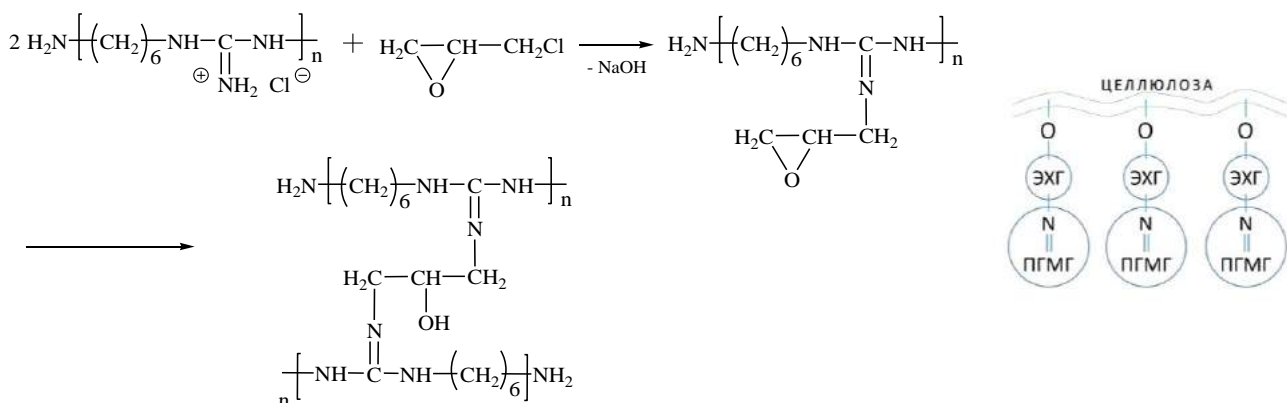
Во **введении** обоснована актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость. Определены объекты исследования, к которым относятся волокнистые материалы музейного назначения (льняные, хлопчатобумажные и шерстяные ткани, шелковый газ, сукна и войлок, натуральные и синтетические ткани и нетканый материал для оформления витрин и стендов, а также различные виды бумаги).

В **главе 1** проанализированы современные представления о биоповреждениях волокнистых материалов микроорганизмами, описаны принципы и методы их биоцидной защиты. Особое внимание уделено проблеме

антимикробной защиты волокнистых материалов музейного и реставрационного назначения. Изучен отечественный и зарубежный опыт применения в качестве антимикробной обработки четвертичных аммонийных соединений, гуанидиновых препаратов, красителей с биоцидными свойствами, а также препаратов на основе наночастиц металлов. Рассмотрены вопросы экологической и токсикологической безопасности биоцидной обработки. Приведен анализ существующих методов оценки биостойкости тканей.

Глава 2 содержит характеристику объектов, методов проведения исследований и методик оценки устойчивости волокнистых материалов к плесневому заражению. Предложен способ ускоренных испытаний при помощи диско-диффузионного метода. Обосновано применение нового метода «агаровых сеток» для оценки фунгистойкости материалов. Предложен сокращенный по сравнению с ГОСТом набор тест-культур плесневых грибов.

Глава 3 посвящена разработке технологии антимикробной защиты целлюлозных полотен музейных увлажнителей, выполненных из нетканого полотна сетчатой структуры. Изучена возможность применения полисепта (ПГМГ-гидрохлорида) для подавления плесневого заражения. Проведена серия экспериментов по прививке водорастворимого полисепта к целлюлозному волокну с помощью реакции поперечного сшивания ПГМГ-Cl с участием эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии щелочи. ЭХГ – высокореакционное эпоксидное соединение, особенностью которого является возможность образования вторичной эпоксидной группы в результате процесса дегидрохлорирования. Последовательное оксиалкилирование гуанидиновых групп (см. схему реакции внизу слева) позволило из линейного полимера получить пространственно разветвленный сополимер. Схематичное изображение закрепления на волокне целлюлозы ПГМГ-Cl через ЭХГ мостик показано на схеме внизу справа. Прочная ковалентная связь образуется между атомами кислорода гидроксигруппы целлюлозы и атомом углерода эпоксигруппы сополимера.



Технология прививки биоцида к волокну и условия проведения реакции были разработаны на модельных образцах в модульной ванне с раствором полисепта при 60⁰С, куда добавляли эквимольные количества щелочи и эпихлоргидрина.

Фунгистойкость образцов полотна с привитым биоцидом тестировали методом искусственного заражения культурами плесневых грибов.

Отработанная технология нанесения биоцида на многослойное сетчатое целлюлозное полотно позволила избежать образования барьера из гелеобразного сополимера, затрудняющего проникновение реагентов к глубинным слоям полотна.

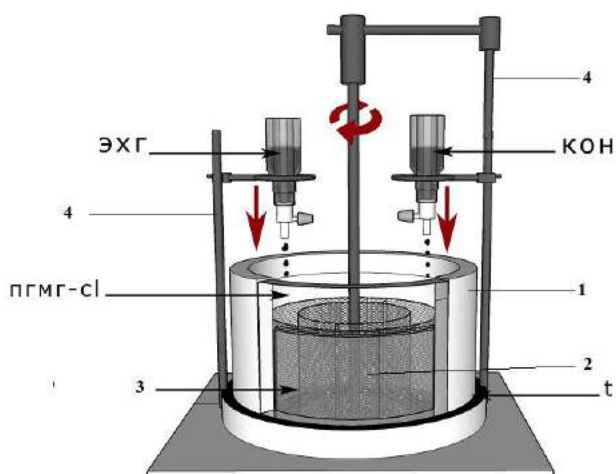


Рис. 1 – Установка для проведения реакции: в эмалированный бак (1) на 100 л, помещена специально сконструированная пластиковая мешалка (2) с ручкой. Внутри бака вложены свернутые в рулоны полотна увлажнителя (3), бак заполнен р-ром полисепта (ПГМГ-Cl). Из двух сосудов, закрепленных на штативе (4) в бак через капельницу подавали щелочь (KOH) и эпихлоргидрин (ЭХГ).

Разработанная технология предусматривает прививку полисепта на полотна музейных увлажнителей путем постепенного (в течение 2,5 часов) добавления реагентов в модульную ванну при постоянном и интенсивном перемешивании при 60°C. Концентрация полисепта 5% обеспечивает эффективную биоцидную защиту полотен. Для обработки партии целлюлозных сетчатых полотен сконструирована специальная установка (рис. 1). Обработанные полотна показали абсолютную биостойкость на протяжении более двух лет (рис. 2).



Рис. 2 - Полотна после прививки биоцида через год эксплуатации и до биоцидной защиты (рядом с музейным увлажнителем)

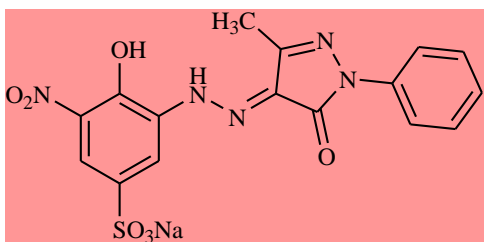
Таким образом, в результате экспериментальных работ была разработана технология антимикробной обработки нетканого полотна музейных увлажнителей,

были подобраны режимы проведения реакции присоединения ПГМГ-гидрохлорида к целлюлозному волокну. При этом срок эксплуатации увлажнителей увеличился более, чем в 20 раз.

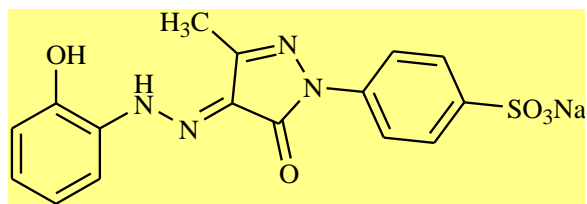
Глава 4 посвящена изучению фунгицидной активности (ФА) различных красителей и технологии их нанесения на текстильные материалы для придания биоцидных свойств текстильным материалам.

В разделе 4.1 оценивали фунгистойкость тканей, обработанных солями металлов и красителями с хелатообразующими группами. Два пиразолсодержащих красителя (Кр. 1, Кр. 2, см. формулы внизу) наносили на полиамид до обработки ткани солями и после. Фунгицидные свойства окрашенных образцов сравнивали с неокрашенными, но обработанными солями. В работе использовали 6 солей $MeCl_x$ (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}),

две тест-культуры (*Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*), тестирование проводили методом «агаровых сеток». По коэффициенту торможения роста тест-культур была получена оценка ФА красителей, нанесенных на ткань разными технологическими способами.



Кр. 1



Кр. 2

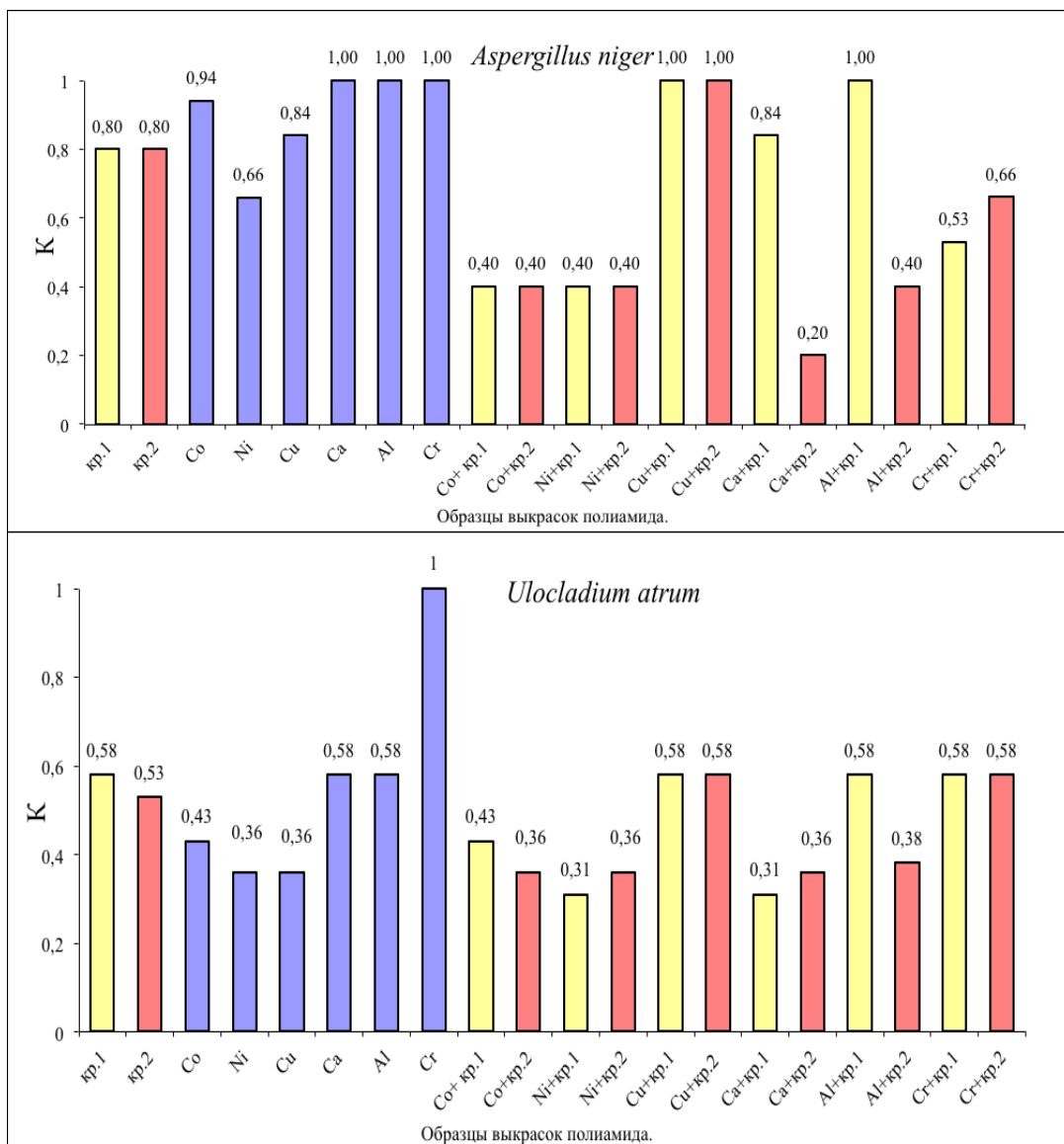


Рис. 3 - Коэффициент торможения роста *Aspergillus niger* (вверху) и *Ulocladium atrum* (внизу) на образцах капрона (окрашенных; обработанных солями Me; сначала окрашенных и потом обработанных солями).

Использование в технологическом цикле отделки тканей комбинированного процесса крашения и обработки растворами солей повышает устойчивость материала к плесневому заражению; выкраски, обработанные растворами солей кобальта и никеля, становятся более устойчивыми к заражению тест-культур *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*. Наблюдаемая закономерность обусловлена синергическим действием хелатообразующих групп красителя и солей металлов. Первые связывают жизненно важные микроэлементы грибной клетки, а вторые, помимо способности вызвать у микроорганизмов клеточный стресс, еще и увеличивают количество закрепленного красителя на волокне.

В разделе 4.2. была исследована ФА 15-ти азосоединений, синтезированных на кафедре ОК МГУДТ с использованием МФГ и солей диазония разной структуры. Тестирование проводили на образцах шерстяной и полиамидной ткани диско-диффузионным методом с использованием пяти видов тест-культур плесневых грибов (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Ulocladium atrum*, *Chaetomium globosum*). В результате испытаний ФА азосоединений установлено, что на фунгицидные свойства влияют хелатирующие фрагменты в структуре молекулы: ОН-группы в орто, орто'-положениях к азогруппе. На подвижность электронов в группе ОН в бензольном кольце, возможно, влияет группа NO₂, находящаяся в пара-положении, а также атом Cl в орто-положении. При замене группы ОН на группу CH₃O происходит снижение хелатирующей способности и это, в свою очередь, заметно ослабляет фунгицидную активность. Азосоединения, имеющие атомы серы в орто-положении к азогруппе, участвуют в комплексообразовании. На фунгицидную активность оказывают влияние и другие группы радикалов, меняющие свойства азосоединений. Высокую ФА проявило соединение с нафтильным радикалом, повышающим липофильность молекулы, что повышает ее способность проникать в клетку через билипидный слой мембраны клетки микроорганизмов.

Исследование фунгистойкости образцов шерсти, окрашенных этими соединениями, показало снижение фунгицидной активности на 10-15%.

В разделе 4.3 были исследованы 18 новых красителей (гетарилазосоединений), производных пиразолона, где диазокомпоненты представлены полифункциональными ароматическими аминами. Диско-диффузионным методом определяли ФА красителей и выкрасок. Анализ ФА соединений показал связь между наличием функциональных групп и ингибированием роста микромицетов: высокое подавляющее действие отмечено у соединений, где в диазокомпоненте отсутствует сульфогруппа, а нитрогруппа находится в пара-положении (а не в орто-) относительно ОН группы. При замене нитрогруппы в азокомпоненте на метоксигруппу происходит ослабление ФА. Наличие пиразольного цикла в структуре диазокомпоненты обеспечивает высокую ФА. Замена пиразольного цикла на барбитуровый фрагмент снижает подавляющее действие. Почти все азосоединения, содержащие ОН-группы в орто-, орто'-положениях к азогруппе, оказывали подавляющее действие на тест-культуры, что связано со способностью этих красителей к хелатообразованию. В таблице 1 приведены

результаты тестирования образцов тканей, окрашенных красителями, которые в чистом виде проявили умеренную и хорошую ФА (по бальной системе).

Таблица 1. Фунгицидная активность окрашенных текстильных материалов

Соединение/ волокно	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
6/капрон*	5	5	5	2	-
8/капрон	5	5	5	4	-
9/шерсть	4	3	2	3	3
10/капрон	3	4	3	5	5
11/х/б ткань	3	3	4	3	3
12/капрон	4	5	3	4	5
13/шерсть	5	2	2	3	5
14/капрон	3	5	5	4	3
15/капрон	3	5	4	4	5
16/шерсть	3	3	3	3	1
17/капрон	3	5	3	4	1
18/капрон	5	5	5	5	5

*Цифрами указаны номера соединений, которые в чистом виде проявили умеренную и хорошую ФА.

При сравнении ФА соединений и выкрасок отмечено, что азосоединения, в молекуле которых присутствуют две сульфогруппы, имеют умеренную или низкую активность. Но эти же соединения на окрашенном материале – на шерсти - проявляют хорошую фунгицидную активность. Функциональные группы, увеличивающие растворимость соединения, снижают ФА, а группы, увеличивающие гидрофобность, такие как метил, ион галогена, бензольное кольцо, повышают устойчивость к плесневым грибам.

Глава 5 посвящена разработке технологии придания фунгицидных свойств волокнистым материалам с помощью препаратов на основе наночастиц металлов (серебра, меди, железа).

В **разделе 5.1** приведены экспериментальные работы по исследованию ФА препаратов коллоидного серебра (серии AgБион), меди и железа (табл. 2), содержащих наночастицы Me, по отношению к пяти тест-культурам плесневых грибов. На первом этапе были определены наиболее эффективные препараты и концентрации, вызывающие ингибирование развития микромицетов.

Таблица 2. Состав коллоидных растворов наночастиц Me

Фунгицид	Массовая доля, (%)	Содержание ПАВ (%)	Растворитель, содержание (%)
AgБион 1	Ag - 0,045	2,10	изооктан - 97,855
AgБион 2	Ag - 0,045	2,10	вода - 97,855
AgБион 3	Ag - 0,045	2,10	вода:спирт = 1:1 - 97,855
Cu(pure)*	Cu - 0,040	2,10	изооктан - 97,86
Cu(titr)	Cu - 0,040	2,10	изооктан - 97,86
Fe	Fe - 0,040	2,10	изооктан - 97,86

На следующем этапе были протестированы материалы, обработанные этими препаратами: – хлопчатобумажная ткань, шелк, шерсть, капрон. В данной серии

экспериментов для определения ФА препаратов применяли метод определения линейной скорости роста, для обработанных ими материалов - диско-диффузионный метод и метод «агаровых сеток». Для каждой тест-культуры были получены кривые зависимости скорости роста микромицетов от присутствия в питательной среде разных препаратов (рис. 4). По формуле Эббота были получены для каждого препарата и каждой тест-культуры коэффициенты подавления роста (рис.5). Препараты AgБион-1 и AgБион-2, были определены как самые эффективные.

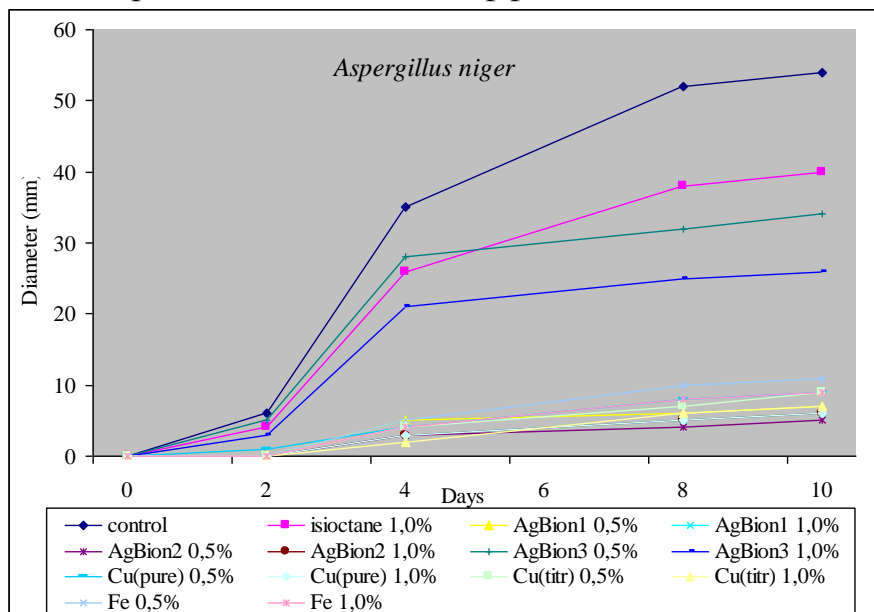


Рис. 4 - Кинетика роста *Aspergillus niger* в присутствии фунгицидов

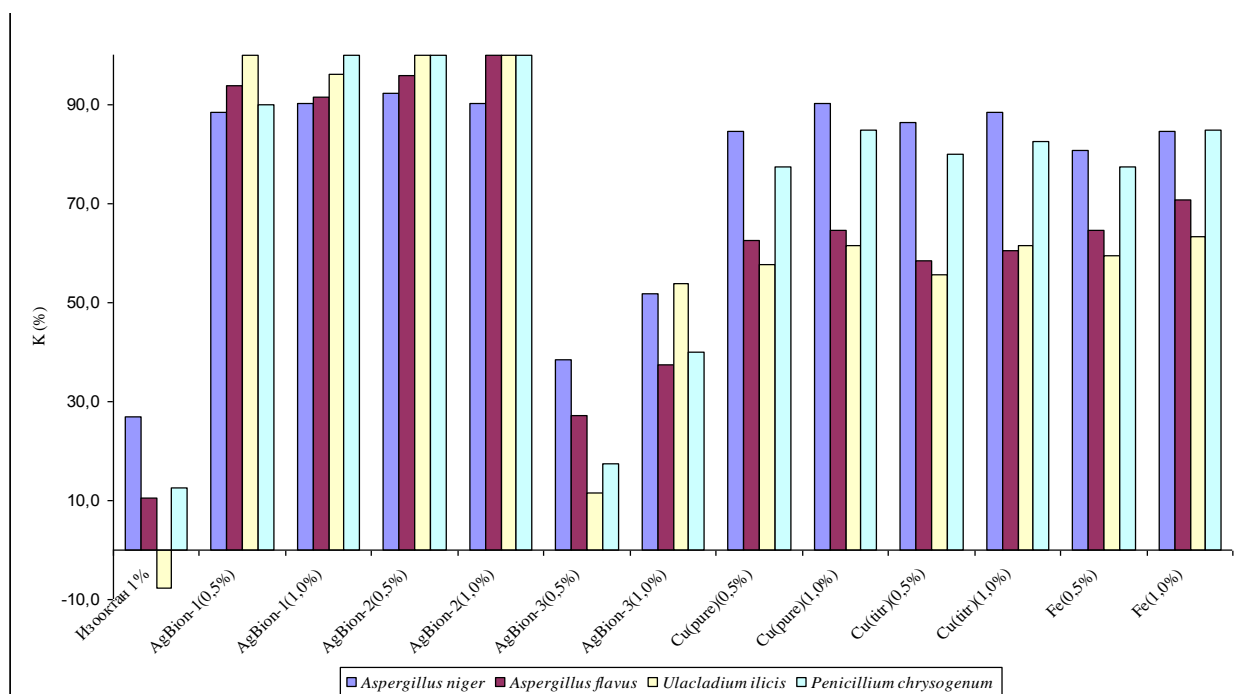


Рис. 5 - Подавление роста тест-культур в присутствии фунгицидов (суммарная диаграмма)

Обработку разных видов тканей проводили методом погружения в коллоидный раствор на разное время (от 15 мин. до 24 ч). Лучшую ФА на образцах тканей проявил препарат AgБион-2 (рис.6). Обработку разных видов тканей проводили

методом погружения в коллоидный раствор на разное время (от 15 мин. до 24 ч). Лучшую ФА на образцах тканей проявил препарат AgБион-2 (рис.6).



Рис. 6 - Защита хлопчатобумажной ткани препаратом AgБион-2 на примере плесневого гриба *Penicillium chrysogenum*. Показано отсутствие роста тест-культуры на обработанных образцах в отличие от контрольного образца.

В разделе 5.2 приведены эксперименты по сравнению действия препарата AgБион-2 и традиционных биоцидов: общеизвестного антисептика широкого спектра действия катамина АБ и сильного биоцида бипиридина.

Экспериментально подтверждено, что по ФА препарат AgБион-2 не уступает двум другим сильным антисептикам. На обработанных этими препаратами текстильных материалах (шелке, атласе и хлопчатобумажной ткани) AgБион-2 проявляет бóльшую активность, чем катамин и бипиридин.

В разделе 5.3 приведены серии экспериментов по разработке технологии биозащиты бумаги, активно используемой в музейной и реставрационной практике. Для исследования защитного действия препаратов на основе наносеребра была выбрана тест-культура *Chaetomium globosum*, как наиболее опасный гриб для целлюлозосодержащих материалов. Оценку ФА в баллах (табл.3) проводили для двух концентраций препарата AgБион-2 (1 и 5%).

Таблица 3 Биостойкость бумаги, обработанной растворами AgБион-2 и водой

Наименование бумаги	5 %-ный раствор	1 %-ный раствор	Вода
Японская	3	4-5	5
Реставрационная	0	4-5	5
Правдинская	0	4-5	5
Форзацная	0-1	3	5
Микалентная	2	4-5	5
Акварельная	0	4	5

По результатам исследований установлено, что японская и микалентная бумаги обладали более низкой биостойкостью к плесневым грибам р. *Chaetomium* по сравнению с другими типами реставрационной бумаги. 5 %-ный раствор на всех видах бумаги оказывал хорошее или абсолютное подавляющее действие на тест-культуры - 0-3 балла (рис. 7).

В результате проведенных исследований препараты, содержащие наночастицы металлов, можно расположить в ряд по убыванию фунгицидных свойств: AgБион-2 > AgБион-3 > Cu(pure) > AgБион-1 > Cu(titr) > Fe. Установлено, что все препараты проявляют фунгицидные свойства в низких концентрациях (10^{-4} , 10^{-3} %). AgБион-1 и AgБион-2 оказывают подавляющее действие на выбранные тест-культуры. Для достижения фунгистатического эффекта достаточно проводить обработку тканей в течение 1 часа в растворах

AgБион-1 и AgБион-2, где содержится 0,00225% металлического серебра в наноразмерной форме.



Рис. 7 - Действие AgБион-2: слева в чашках Петри образцы форзацной бумаги, обработанные раствором AgБион-2, справа – образцы бумаги, обработанные водой

Для реставрационных бумаг наибольшим фунгицидным действием обладал 5%-ный водный раствор AgБион-2 (концентрация действующего вещества 0,00225%). Обработка тканей препаратами AgБион-2 рекомендована, как завершающий этап в технологическом цикле обработки волокнистых материалов для придания им антимикробных свойств.

Глава 6 посвящена анализу и сравнению методов оценки фунгицидных свойств волокнистых материалов. Описаны преимущества и недостатки разных методов, а также показаны модифицированные методы экспресс-оценки биоцидных свойств, разработанные в ходе экспериментальных работ. Все использованные методы тестирования можно разделить на четыре категории: метод определения линейной скорости радиального роста колоний микроорганизмов на твердой питательной среде; метод определения скорости развития микроорганизмов на жидкой питательной среде по показателю мутности и поверхностному росту мицелия; диско-диффузионный метод; метод «агаровых сеток».

Метод «агаровых сеток» был модифицирован и применен впервые для определения фунгистойкости тканей. Этот метод, в отличие от всех других, лучшим образом моделирует условия органического загрязнения материала в естественных условиях эксплуатации. Этим методом можно тестировать как сами препараты, так и обработанные ими образцы материалов. Это единственный метод, позволяющий получить количественную оценку ФА обработанных волокнистых материалов. Метод «агаровых сеток» следует рассматривать как экспресс-метод предварительного тестирования образцов материалов для отсева заведомо не биостойких препаратов. Серьезным ограничением метода является необходимость в течение 2-х суток через каждые 4 часа определять под микроскопом стадию развития мицелия.

Диско-диффузионный метод, не требующий постоянного наблюдения, также рекомендован для проведения ускоренных испытаний (до 3-х суток) большого количества образцов одновременно. Модифицированный диско-диффузионный метод для оценки ФА является универсальным для тестирования любых соединений и материалов. Визуальную оценку результатов может проводить не специалист-миколог. Оба метода (модифицированный диско-диффузионный и метод «агаровых сеток») позволяют испытывать любые волокнистые материалы с несмачиваемой поверхностью (гидрофобные или ворсистые). Показано, что при изучении ФА

собственно волокон и нетканого материала лучше всего подходит метод «агаровых сеток» и диско-диффузионный метод.

По результатам серии экспериментов по оценке ФА разными методами разработаны рекомендации по тестированию фунгистойкости текстильных материалов. Так, для определения ФА препаратов (красителей) до обработки ими образцов ткани можно использовать три метода: по скорости развития микроорганизмов на жидкой питательной среде, по скорости роста колоний на твердой питательной среде и диско-диффузионным методом. Для определения фунгистойкости волокнистых материалов, обработанных различными соединениями, рекомендовано применять методы экспресс-оценки: метод «агаровых сеток» и диско-диффузионный метод.

Выводы

1. Разработана технология антимикробной обработки нетканого полотна музейных увлажнителей путем «прививки» ПГМГ-гидрохлорида к целлюлозному волокну, что позволило увеличить срок эксплуатации фильтров более, чем в 20 раз. Данную методику можно рекомендовать для антимикробной защиты целлюлозных материалов, находящихся в условиях постоянного увлажнения.
2. Установлено, что фунгистойкость капрона, окрашенного хелатообразующими красителями, содержащими пиразолоновый фрагмент, существенно повышается при дополнительной обработке ткани растворами солей после крашения. Большой фунгицидный эффект достигается при использовании солей кобальта и никеля. Подобное комбинированное крашение можно рекомендовать для придания биостойкости тканям музейного и реставрационного назначения.
3. Доказано, что синтезированные азопроизводные 2,4,6-тригидрокситолуола (МФГ) проявляют фунгицидную активность относительно плесневых грибов, развивающихся на текстильных материалах из натуральных (шерсть) и синтетических (полиамид) волокон. Выявлена взаимосвязь строения азосоединения и фунгицидной активности. Эти особенности азокрасителей следует учитывать при выборе способа и красителя для получения фунгистойких тканей. Доступный и дешевый реактив МФГ является перспективным полупродуктом в качестве азосоставляющей азокрасителей и пигментов с фунгицидными свойствами.
4. Новые экспериментальные данные подтверждают, что полиазосоединения, в которых азокомпонента это производные пиразолона, а диазокомпонента - полифункциональные ароматические амины, могут быть использованы как самостоятельные препараты для подавления роста плесневых грибов, а также в качестве красителей для текстильных материалов с выраженными биоцидными свойствами.
5. Установлено, что фунгицидная активность соединений и окрашенных ими материалов прямо зависит от наличия функциональных групп, что следует учитывать при подборе красителей для тканей специального назначения.

Пиразольный цикл в структуре диазокомпоненты играет определяющую роль и обуславливает фунгицидные свойства.

6. Разработана технология придания фунгицидной защиты волокнистых материалов музейного и реставрационного назначения. Доказано, что препарат коллоидного серебра AgБион-2 является наиболее сильным фунгицидом в очень низких концентрациях, что позволяет рассматривать его как перспективный и конкурентоспособный биоцид для текстильных материалов широкого применения.
7. Установлено, что применение модифицированного способа крашения шерсти с одновременной обработкой препаратом наносеребра усиливает фунгицидный эффект за счет дополнительной координации наночастиц серебра по хелатирующим группам азокрасителя. Такая модифицированная обработка может быть рекомендована для защиты шерстяных тканей от плесневого заражения.
8. Модифицированный диско-диффузионный метод для оценки фунгицидной активности является универсальным для тестирования любых соединений и образцов материалов. Метод «агаровых сеток» можно рассматривать как экспресс-метод предварительного тестирования образцов материалов для отсева совершенно не биостойких препаратов.
9. Выявлено, что хлопковые ткани более устойчивы к заражению микромицетами – биодеструкторами музейного текстиля, чем белковые, что необходимо учитывать при выборе типа тканей для вспомогательных реставрационных и музейных целей.
10. По нашим экспериментальным данным наиболее устойчивым к воздействию физико-химических факторов является вид *Aspergillus niger*, наиболее уязвимым является *Ulocladium atrum*.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях из перечня ВАК:

1. Дмитриева М.Б., Сафонов В.В., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Эффективный экспресс метод тестирования препаратов для защиты текстильных материалов от биоповреждений // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №3. С.109-115.
2. Дмитриева М.Б., Сафонов В.В., Кузнецов Д.Н. Экспресс метод тестирования тканей на биостойкость // Технология текстильной промышленности. 2013. Т.4 №346. С.80-84.
3. Сафонов В.В., Дмитриева М.Б. Сравнительная оценка фунгицидного действия некоторых препаратов на текстильные материалы при их реставрации // Технология текстильной промышленности. 2012. Т.5 №341. С.89-92.
4. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Кондратков В.Т., Дмитриева М.Б. Защита текстильных материалов из волокон различных типов от биоповреждений с помощью специальных красителей // Химические волокна. 1999. №4. С.38-40.
5. Кобраков К. И., Бочарникова В.А., Дубанкова Н.П., Павлов Н.Н., Павлова В.В., Платова Т.Е., Станкевич Г.С., Дмитриева М.Б. Модифицирование свойств тканей солями металлов и красителями с хелатообразующими группами // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2003. №3. С.68-72.

6. Кобраков К. И., Дубанкова Н.П., Павлов Н.Н., Платова Т.Е., Станкевич Г.С., Дмитриева М.Б. Биозащитные свойства ткани из поликапроамида, обработанной совместно неорганическими и органическими реагентами // Химические волокна. 2003. №6. С.28-32.
 7. Dubankova N.P., Kobrakov K.I., Pavlov N.N., Platova T.E., Stankevich G.S., Terent'eva V.A., Dmitrieva M.B. Bioprotective Properties of Fabric Made of Polycaproamide Treated with Inorganic and Organic Reagents // J. Fibre Chemistry. 2003. V.35. №6. P.442-446.
 8. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Балабанова Л.В., Дмитриева М.Б. Оценка эффективности биозащитных свойств азокрасителей, содержащих 3,5-дихлорпиридильный фрагмент // Текстильная химия. 2004. №4, С.10-17.
 9. Кобраков К.И., Феоктистов М.К., Станкевич Г.С., Бродский И.И., Бегунов Р.С., Дмитриева М.Б. Синтез и исследование азокрасителей, содержащих биоферные группы // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2007. №3. С.65-69.
 10. Дмитриева М.Б., Чмутин И.А, Рыжкова Е.П. Определение фунгицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра // Нанотехника. 2009. №20. С.45-50.
 11. Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I., Glotova M.O., Dmitrieva M.B. Design, synthesis and investigation of properties of fungicidal dyes // Proceedings of higher education institutes. Textile industry technology. 2011. V.7. №336. P.86-92.
 12. Дмитриева М.Б., Линник М.А., Прохоров В.П. Биостойкость бумаги и подбор препарата с наночастицами серебра для ее защиты от поражения сумчатыми грибами // Отечественные архивы. 2011. №4. С.30-38.
 13. Кузнецов Д.Н., Агапов Г.А., Глотова М.О., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Алексанян К.Г., Дмитриева М.Б. Проектирование, синтез и свойства новых фунгицидных азокрасителей для поликапроамида // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.30. №4. С.44-50.
 14. Алафинов А.И. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Дмитриева М.Б. Синтез новых азопроизводных метилфлороглуцина – потенциальных красителей и пигментов для текстильных материалов//Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №3. С.93-99.
 15. Кобраков К.И., Дмитриева М.Б., Золина Л.И., Родионов В.И., Ручкина А.Г., Серенко О.А., Станкевич Г.С. Получение наномодифицированных биоцидных шерстяных материалов и исследование устойчивости их фунгицидных свойств к мокрым обработкам // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.37. №2. С.53-59.
- В других изданиях:**
16. Ребрикова Н.Л., Дмитриева М.Б., Капранов А.И. Полимерный биоцид для защиты текстильных материалов от повреждений микроскопическими грибами // Всероссийская научно-техническая конференция «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности». Нижний Новгород, 1991. С.9-11.
 17. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Кондратков В.Т., Дмитриева М.Б. Получение текстильных материалов, защищенных от биоповреждений с помощью гетерилзамещенных азокрасителей // Всероссийская научно-техническая конференция «Современные технологии и оборудование текстильной

промышленности. Текстиль-98». Москва. 1998. С.179.

18. Кобраков К.И., Рыбина И.И., Королев В.К., Дмитриева М.Б. Новые полупродукты и биологически активные красители на их основе // II Международная Научно-техническая конференция «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия-99». Иваново. 1999. С.129.

19. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Кондратков В.Т., Дмитриева М.Б. Исследование зависимости биоцидных свойств азокрасителей от их структуры // II Международная Научно-техническая конференция «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия-99». Иваново. 1999. С. 230.

20. Кобраков К.И., Бочарникова В.А., Станкевич Г.С., Дмитриева М.Б., Куликова М.А. Изучение колористических характеристик и биоцидных свойств текстильных материалов, окрашенных смесями различных красителей // III Конгресс химиков-текстильщиков и колористов. Москва. 2000. С.55.

21. Рыбина И.И., Кобраков К.И., Келарев В.И., Дмитриева М.Б. Азокрасители, содержащие гетероциклический фрагмент - средства защиты текстильных материалов от биоповреждений // III Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза. 2000. С.52-55.

22. Дмитриева М.Б. Метод определения биостойкости материалов // Сб.: Микология и криптогамная ботаника в России: традиции и современность. С.-Пб. 2000. С.106-107.

23. Капранов А.И., Садова С.Ф., Ребрикова Н.Л., Дмитриева М.Б. Полимерный биоцид для защиты текстильных материалов от повреждений микроскопическими грибами // «Синтез и исследование новых органических соединений, перспективных для использования в текстильной промышленности в качестве веществ и красителей»: Сб. трудов МГТУ им. А.Н.Косыгина, М. 2001. С.73-75.

24. Kobrakov K.I., Kondratkov V.T., Bocharnikova V.A., Stankevich G.S., Rybina I.I., Kobrakov I.K., Dmitrieva M.B. Directed synthesis of biocide substances containing five- and hexatomic nitrous heterocycles - of promising bioprotectors of textile stuffs // Nitrous heterocycles and alcaloids. 2001. V.1. P. 370-375.

25. Кобраков К. И., Бочарникова В.А., Павлов И.В., Станкевич Г.С., Богза С.Л., Дмитриева М.Б. Пиразолсодержащие красители: синтез, особенности строения и свойства // Четвертый конгресс химиков-текстильщиков и колористов. Москва. 2002. С.43-44.

26. Ребрикова Н.Л., Дмитриева М.Б. Особенности роста микромицетов в условиях стресса // Художественное наследие. 2003. №20. С.78-81.

27. Кобраков К.И., Шарипова Э.А., Дмитриева М.Б. Биоцидные свойства азокрасителей различных классов, содержащих 3,5-дихлорпиридильный фрагмент // Всероссийская научно-техническая конференция «Текстиль-2003». М. 2003. С.145.

28. Кобраков К.И., Шарипова Э.А., Келарев В.И., Дмитриева М.Б. Новые ароматические производные 3,5-дихлорпиридина. Синтез и некоторые свойства // Известия Тульского Государственного университета. 2004. Вып.4. С.3-10.

29. Кобраков К.И., Шарипова Э.А., Дмитриева М.Б. Исследование зависимости

- уровня биоцидной активности от структуры молекулы азокрасителей // Межвуз. научно-техническая конференция «Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности». Иваново. 2004. Часть 1. С.144.
30. Dmitrieva M.B., Rebrikova N.L. Express-method of estimation of biocide properties of different materials and substances and application of nanotechnology in biocide treatment // Diagnostica e Conservazione Esperienze e Proposte per una Carta del Rischio. Palermo. 2007. P.333-336.
31. Dmitrieva M., Chmutin I., Ryjkova E. Investigation of fungicide activity of substances based on nanoparticles of Ag, Cu, Fe // 14th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium IBBS-14. Abstract book. 2008. P.87.
32. Дмитриева М.Б., Линник М. А., Ребрикова Н.Л., Коробов Д.Ю., Рыжкова Е.П. Определение фунгицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра // Международный форум по нанотехнологиям. Москва.2008. С.135-137.
33. Ребрикова Н.Л., Дмитриева М.Б. Проблемы диагностики микробиологических повреждений памятников искусства и культуры // «Збереження, дослідження, консервація, реставрація та експертиза музейних пам'яток». Докл. VI Міжнародної науково-практичної конференції. Київ. 2008. С.152-157.
34. Дмитриева М.Б. Фунгицидная активность иммобилизованных на целлюлозе препаратов, содержащих наночастицы Ag, Fe, Cu. // Кр. стол: «Функционально-активный текстиль, полученный с использованием нано- и биотехнологических подходов, физических полей и новых сред. Наука. Производство. Применение». 2009. Москва. С.12-14.
35. Дмитриева М.Б., Линник М.А. Комплексная диагностика биоповреждений и нетрадиционные способы защиты целлюлозосодержащих материалов // Сб. материалов VI Международной научно-практической конференции «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы» Санкт-Петербург. 2010. С.273-283.
36. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Глотова М.О., Дмитриева М.Б. Реализация стратегии синтеза биоцидных азокрасителей // Международная научно-практическая конференция «Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности. Текстильная химия – 2011». Иваново. 2011. С.38.
37. Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Глотова М.О., Дмитриева М.Б. Опыт реализации комплексного подхода к синтезу биоцидных азокрасителей // Международная научно-техническая конференция «Современные технологии и оборудование в текстильной промышленности. Текстиль – 2011». М. 2011. С.126-127.
38. Рындин А.И., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ковальчукова О.В., Дмитриева М.Б. Оценка влияния строения гетероциклического радикала на свойства гетарилазокрасителей // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.36. №12. С.115-123.
39. Дмитриева М.Б. Микроорганизмы – биодеструкторы музейных предметов // Сб.: «Актуальные проблемы безопасности музейного фонда Российской Федерации». М. 2014. С.122-150.
40. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Дмитриева М.Б., Тошходжаев Н.А. Разработка алгоритма синтеза биоцидных гетарилазосоединений и оценка их фунгицидных свойств // Вестник ПИТТУ им. акад. М. Осими. 2016. № 1. С.120-126.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Кобракову К.И., к.х.н. Кузнецову Д.Н. и к.х.н. Станкевич Г.С. за научное консультирование, помощь в постановке экспериментов с биоцидными красителями и анализе полученных результатов.

ДМИТРИЕВА МАРИЯ БОРИСОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЗАЩИТЫ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ МУЗЕЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
И МЕТОДОВ ЕЕ ОЦЕНКИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Специальность 05.19.02 - Технология и первичная обработка текстильных
материалов и сырья

Бумага офсетная. Печать цифровая

Усл.-печ. – 1,0 п.л. Тираж 80 экз. Заказ No___ Редакционно-издательский отдел

РГУ им. А.Н.Косыгина 117997, г. Москва, ул. Садовническая, дом 33, стр. 1

Тел./факс: +7 495 5067271, e-mail: rfrost@yandex.ru

Отпечатано в РИО РГУ им. А.Н.Косыгина