

УДК 677.027.422

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

**Кузнецова Анна Олеговна**

студент

Научный руководитель: **Скобова Наталья Викторовна**

к.т.н., доцент

УО «Витебский государственный технологический университет»

Республика Беларусь, г. Витебск

**Аннотация:** разработана технология крашения хлопчатобумажных полотен природным красителем, экстрагированным из хвоща полевого. Изучена возможность интенсификации степени окраски ткани путем предварительной подготовки растительного сырья в среде ультразвука и за счет введения этапа биоотварки целлюлозного полотна при подготовке к крашению. Установлено, что озвучивания сырья способствует увеличению выхода красящего пигмента в красильный раствор, ферментативная отварка материала приводит к увеличению выбираемости красителя из красильной ванны и повышает устойчивость окраски ткани к сухому и мокрому трению.

**Ключевые слова:** природные красители, озвучивание, крашение, ткань, экология.

## INTENSIFICATION OF THE DYE PROCESS OF CELLULOSIC MATERIALS WITH NATURAL DYES

**Kuznetsova Anna Olegovna**

Scientific adviser: **Skobova Natalya Viktorovna**

**Abstract:** a technology for dyeing cotton cloths with a natural dye extracted from field horsetail has been developed. The possibility of intensifying fabric dyeing by preliminary preparation of plant raw materials in an ultrasound environment and by introducing a stage of bio-boiling of a cellulose web in preparation for dyeing has been studied. It has been established that the sonication of raw materials contributes to an increase in the yield of the coloring pigment in

the dye solution, enzymatic decoction of the material leads to increase the selectivity of the dye from the dye bath and increases the color stability of the fabric to dry and wet friction.

**Key words:** natural dyes, sounding, dyeing, fabric, ecology.

С наращиванием объемов производства одежды увеличилась и потребность в разнообразных красителях.

При крашении целлюлозных материалов чаще всего используют прямые, активные и кубовые красители. Прямые красители используют около 75% от общего потребления красителей для окрашивания хлопковых или вискозных материалов. Прямые красители наносятся прямо из красильной ванны вместе с солью (хлорид натрия или сульфат натрия) и вспомогательными веществами, которые обеспечивают тщательное смачивание и диспергирующий эффект. Для этого используются смеси неионных и анионных ПАВ. После слива красильной ванны ткань промывают холодной водой и, как правило, подвергают дополнительной обработке.[1]

Процент нефиксированного красителя, который может быть сброшен в сточные воды: активные красители – от 5 до 50%, прямые красители – 5– 30%, кубовые – 5– 25%

Кубовые красители в сточных водах могут быть удалены с высокой эффективностью путем абсорбции на активном иле. Удаление из сточных вод активных красителей затруднено из-за низкой биоразлагаемости и или низкого уровня адсорбции красителя на активированных осадках.

Серосодержащие восстановители: сульфид иногда содержится в составе красителя, иногда его добавляют в красильную ванну перед окрашиванием. Избыток сульфида попадает в сточные воды. Сульфиды токсичны для водных организмов и способствуют увеличению ХПК. Кроме того, сульфид–анионы превращаются в сероводород в кислых условиях, тем самым вызывая проблемы запаха и коррозии. Гидросульфит натрия (серосодержащий восстановитель), в процессе окрашивания превращается в сульфит (токсичный для рыб и бактерий), а в некоторых случаях он дополнительно окисляется до сульфата (может вызвать коррозию бетонных труб) [2].

Синтетические красители наиболее востребованы по нескольким причинам. Их легко производить в больших количествах, они требуют меньше ресурсов, включая землю, рабочую силу и протравы, и, следовательно, дешевле в производстве и просты в применении. Однако

технология из применения оказывает негативное влияние на состояние водных объектов, в которые сбрасываются сточные воды красильных ванн, кроме того технология крашения материалоемкая из – за высокого потребления воды, до трех четвертей которой становится непригодной для питья – токсичной смеси красителей, щелочей, химикатов, солей, тяжелых металлов и вредных химикатов.

На сегодняшний день информация о негативном влиянии синтетических красителей на окружающую среду приводит к тому, что некоторые производители и потребители тканых материалов открывают для себя преимущества и красоту натуральных красителей. [2]

Для достижения высокой насыщенности оттенков на ткани при окрашивании природными красителями и для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик материала (устойчивости окраски к трению, стиркам) необходимо изменить традиционную технологию крашения природными красителями, включив этапы интенсификации отдельных процессов.

Для повышения насыщенности оттенков необходимо добиться максимального выхода красящего пигмента из растительного сырья. Процесс извлечения красящих пигментов из растительного сырья является сложным: извлекаемые из растительного сырья вещества заключены в клетках, через оболочки которых должен сначала проникнуть растворитель (вода), а затем вернуться обратно в образовавшийся раствор. Клеточная оболочка высушенного растения имеет свойства пористой перегородки; пропускает вещества в обе стороны, основные процессы происходят самопроизвольно и одновременно. Анализ литературных источников показал, что для достижения максимального выхода красящих пигментов из растительного сырья в фазу экстрагента, при условии сохранения ими своей нативной структуры, необходим индивидуальный подбор оптимальных условий экстрагирования. Извлечение пигмента из сухого растительного сырья сопряжено с рядом трудностей, так, например, часть веществ находится в протопласте клетки внутри нее, а часть – в клеточных стенках. В связи с этим при экстрагировании важно, чтобы экстрагент не только проникал в поры и растворял биологически активные вещества внутри клеток, но и экстрагировал их из клеточной стенки. Повысить выход активных веществ из растительного сырья в экстрагент можно, увеличивая степень измельченности растительного сырья (традиционный способ подготовки). Однако для более

полного извлечение активных веществ из сырья целесообразно применять ультразвуковой способ обработки растительного сырья. Воздействие ультразвуковых волн нарушается пограничный диффузионный слой, улучшается проникновение экстрагента в материал. В результате сырьё набухает гораздо быстрее, возникают турбулентные и вихревые потоки, способствующие переносу масс, растворению веществ. Происходит интенсивное перемешивание содержимого внутри клетки, что значительно ускоряет процесс перехода действующих веществ из сырья в экстрагент. [3]

Для повышения степени закрепления красителя на волокне, увеличения стойкости к истиранию цвета применялась технология подготовки материала к крашению – биоотварка тканых полотен ферментными препаратами целлюлолитического действия. Ферменты, вызывающие разрушение целлюлозы во внешних слоях волокна на участках с наименьшей упорядоченностью молекул, способствуют удалению с волокна нецеллюлозных примесей, изменению фрикционных и механических свойств, повышению гигроскопичности и сорбционной способности по отношению к красителям. Для биоотварки тканей из целлюлозных волокон выбраны целлюлолитические ферменты, способные катализировать реакцию на поверхности целлюлозного субстрата, не приводящую к глубокой деструкции целлюлозной матрицы – Энзитекс ЦКО (ООО «Фермент»). Материал проходил биоотварку при температуре 60<sup>0</sup>С, рН=5, в течение 40 минут, концентрация препарата 2,5% от массы материала.

Объектом исследований выбрана хлопчатобумажная ткань полотняного переплетения поверхностной плотностью 140 г/м<sup>2</sup>. В данном исследовании суровая ткань проходила подготовку к крашению по традиционной технологии, включающей расшлихтовку, щелочную отварку, беление, и биоподготовку к крашению: расшлихтовка, энзимная отварка, беление.

В качестве растительного сырья использовали хвощ полевой – наземная часть растения.

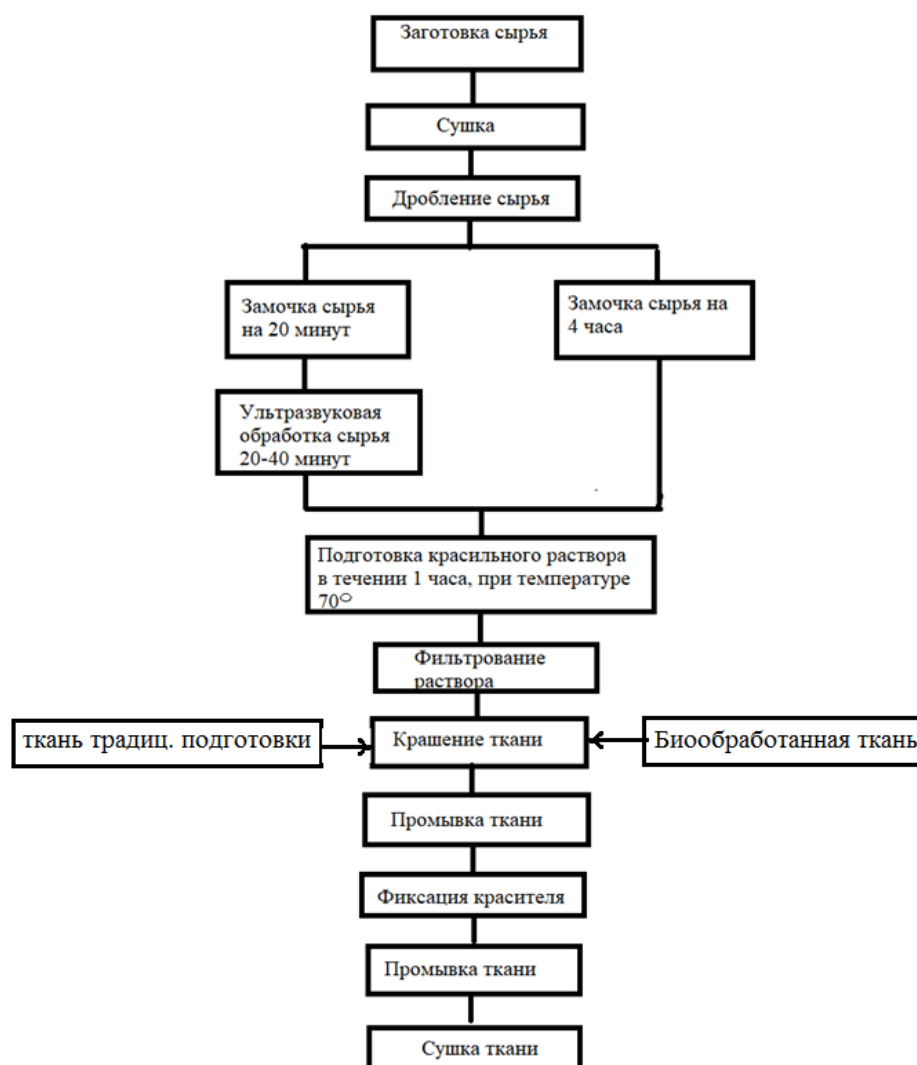
Разработана технология крашения отбеленной хлопчатобумажной ткани природными красителями, схема которой представлена на рис. 1.

Технология крашения природными красителями проводилась следующим образом. Хвощ был собран ручным способом в сухую погоду в период июль – август. Перед сушкой сырьё рассортировано, удалены пожелтевшие побеги. Сушка хвоща происходила естественным способом, в темном, хорошо проветриваемом помещении, периодически перемешивая, в

течение первых трех суток – три раза в день, в последующие – один раз. Время сушки на воздухе – 7 – 10 дней.

Высушенное сырье подвергали дроблению на лабораторной дробильной установке до размера частиц 1 – 3 мм.

Подготовка сырья к экстрагированию проходила по двум технологиям: классической с замачиванием сухого сырья в течении 2 часов при комнатной температуре, и ультразвуковой способ подготовки: замачивания сухого сырья на 20 минут в воде при температуре 40 °С с последующим озвучиванием растений в ультразвуковой ванне Сапфир.



**Рис. 1. Технология крашения хлопчатобумажных материалов природными красителями**

Подготовка красильного раствора осуществлялась на водяной бане в течение 1 часа при температуре 70– 75°С. Использовали 150 г сырья и 1500 мл воды. По истечении указанного времени раствор отфильтровывался.

В красильный раствор помещалась хлопчатобумажная ткань. Крашение осуществлялось на водяной бане в течении 30– 40 минут при температуре не выше 95<sup>0</sup>С. После крашения образцы ткани промывались в холодной воде.

Фиксация красителя на волокне проводилась протравами (CuSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>), температура обработки 60<sup>0</sup>С, время обработки 20 минут. После чего образцы промывались и высушивались. [4]

Проведены экспериментальные исследования интенсификации процесса крашения целлюлозных текстильных материалов, целью которых являлась оценка эффективности озвучивания растительного сырья перед крашением для увеличения выхода красящего пигмента в красильный раствор и целесообразность введения этапа биоотварки целлюлозных материалов перед крашением для улучшения выбираемости красящего пигмента волокном. Исследования проводились в ультразвуковой ванне Сапфир 1,3, в лабораторных условия кафедры «Экология и химические технологии».

Используя матрицу D– оптимального плана, проводились 9 опытов с двумя поверхностями. Преимуществами выбранного плана являлась возможность варьирования каждого фактора на трех уровнях, при этом матрица имеет меньшее число опытов по сравнению с РКЦЭ, строится на гиперкубе и является почти ротатабельной.

Входными факторами выбраны технологические режимы работы ультразвуковой ванны: мощность ультразвуковой волны и время озвучивания. В качестве выходных параметров исследовали оптическую плотность красильного раствора (табл. 1).

**Таблица 1**

**Уровни варьирования факторов**

| Факторы                | Натуральные значения |          |         | Кодированные значения |          |         |
|------------------------|----------------------|----------|---------|-----------------------|----------|---------|
|                        | нижний               | основной | верхний | нижний                | основной | верхний |
| Мощность волны, Вт     | 30                   | 60       | 90      | - 1                   | 0        | +1      |
| Время озвучивания, мин | 20                   | 30       | 40      | - 1                   | 0        | +1      |

Оптическая плотность красильного раствора изучали спектрофотометрическим методом. Эффективность данного анализа, состоит в том, что все вещества по– разному поглощают свет при разной длине волны. По количеству поглощенного света можно установить концентрацию вещества, изучить состав его элементов. Анализ можно проводить в количественном и в качественном аспектах. Применялся спектрофотометр

Solar 2201PB, работающий в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Исследования проводились в режиме поглощения на длине волн соответствующих максимальному спектру.

Проведен анализ проб красильного раствора взятого из красильной ванны во всех сериях опытов. Общий вид спектрограммы представлен на рис. 3. Согласно химическому анализу свежей травы хвоща полевого и его спороносных стеблей, установлено наличие 26 фенольных соединений, в состав которых входят флавоноиды, фенолокислоты, и производные 1-инданона. Флавоноидные соединения хвоща полевого (природные краситель) представлены: флавононами (нарингенин), флавонолами (аромодендрин, таксифолин, кемпферол, кверцетин), флавонами (генхванин, лютеолин, апигенин, 6-хлорапигенин) [5].

Анализ спектрограммы красильного раствора до процесса крашения (рис.2, а) показал, что на длине волны 265 нм присутствуют оксихиноны, красящие вещества (производные бензохинона (260– 280нм), антрахиноны (210– 300 нм)), на длине волны 350нм – флавоноиды, в частности нарингенин, на длине волны 380 нм – флавоноиды (ауроны (380– 430 нм), халконы (340– 390нм)).

В ходе сравнения спектрограмм стеблей хвоща, полученных при различных режимах озвучивания растительного сырья установлено наличие острого пика на длине волны 220 нм (рис. 2, б). Это указывает на наличие в красильном растворе 4- пирогаллолкарбоновой кислоты или галловой кислоты, которая является сильным восстановителем и энергично поглощает кислород воздуха, окрашиваясь в темно- коричневый цвет. Ее диметилловый эфир — сиреневая кислота присутствует в сырье флавоноидов в составе фенолкарбоновых кислот, благодаря доминированию этой группы соединений, увеличивается степень окрашенности извлечения. Сиреневая кислота определяется на длине волн, соответствующей максимуму поглощения – 219 нм [6]. Именно на этой длине волны появляется пик на спектрограмме красильного раствора при технологических режимах озвучивания 90 Вт и времени 20– 30 мин, и при технологических режимах 30Вт 30– 40 мин озвучивания. Становится, очевидно, что при малом времени воздействия ультразвука на растительное сырье при максимальной мощности волны или при длительном воздействии, но небольшой мощности волны происходит выделение этого вида фенолкарбоновой кислоты (сиреневой) в красильный раствор, увеличивая цветность раствора. Так как выделение этой

группы соединений в раствор происходит при 30 минутах обработки сырья независимо от мощности ультразвуковой волны, то предварительно этот временной промежуток можно выбрать как оптимальный.[4]

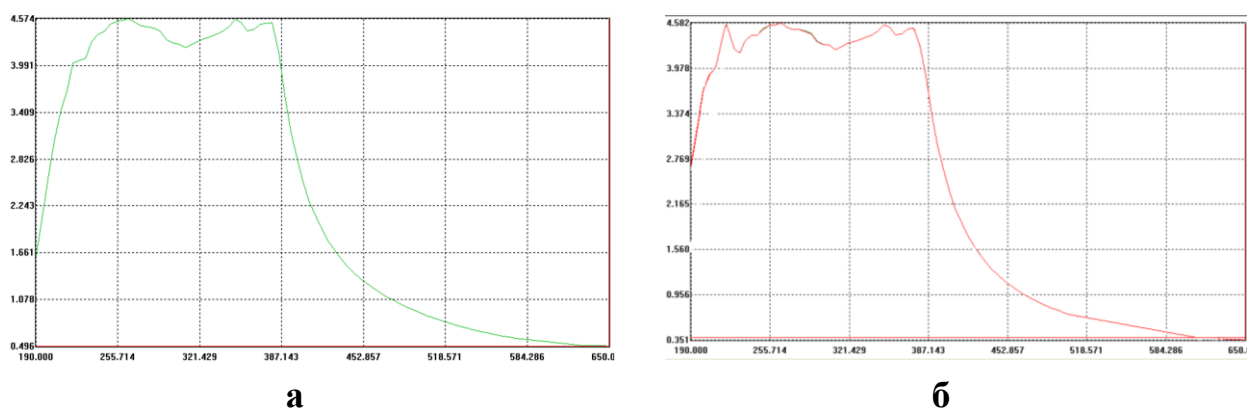


Рис. 2. Спектрограмма красильного раствора

Результаты экспериментальных данных обрабатывались с помощью статистической программы Statistica for Windows. Разрабатывались полиномиальные модели второго порядка взаимосвязи оптической плотности красильного раствора после крашения ткани и технологических режимов озвучивания растительного сырья. Оценка значимости рассчитанных коэффициентов регрессионной модели проводилась по двум показателям:

1) уровень статистической значимости, который должен принимать значения  $p \leq 0,05$ .

2) критерий Стьюдента  $t_R$ . при уровне доверительной вероятности 0,95.

После исключения незначимых коэффициентов получены регрессионные модели зависимости оптической плотности красильного раствора после крашения ткани от технологических режимов озвучивания растительного сырья:

- для традиционной технологии подготовки ткани

$$D_{\text{тр}} = 4.57 + 0.0134 \cdot W + 0.0096 \cdot \tau - 0.0105 \cdot W \cdot \tau - 0.0284 \cdot W^2 \quad (1)$$

$$R^2=0,971$$

- при использовании биотехнологии подготовки ткани

$$D_{\text{био}} = 4.55 + 0.0182 \cdot W + 0.0165 \cdot \tau - 0.0167 \cdot W \cdot \tau - 0.0252 \cdot W^2 \quad (2)$$

$$R^2=0,955$$

Оценка адекватности разработанных моделей подтверждена проведенным дисперсионным анализом, в результате которого рассчитан



критерий Фишера F– value (таблица 2): F– value >Ft=5,14, следовательно, модели являются адекватными, коэффициент детерминации по модели (1)  $R^2=0,971$  ,по модели (2)  $R^2=0,955$ , что также подтверждает высокую достоверность разработанных моделей.

Таблица 2

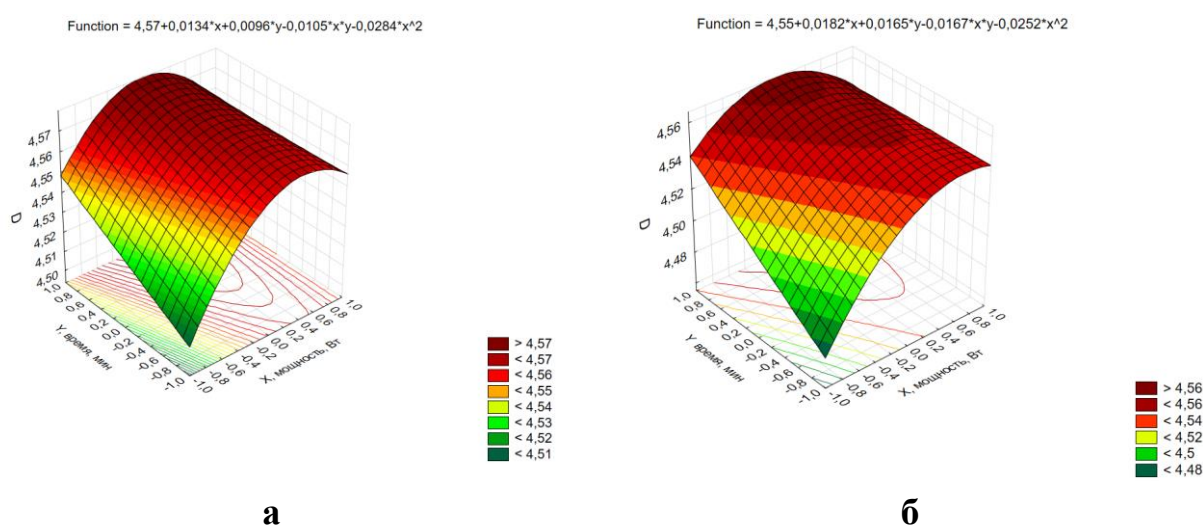
**Дисперсионный анализ регрессионных моделей зависимости оптической плотности красильного раствора после крашения от технологических режимов озвучивания растительного сырья**

| Effect     | Sum of Squares | DF    | F– value | p– value |
|------------|----------------|-------|----------|----------|
| Модель 1   |                |       |          |          |
| Regression | 186.4400       | 5.000 | 671351.7 | 0.000    |
| Модель 2   |                |       |          |          |
| Regression | 185.7466       | 5.000 | 257869.4 | 0.000    |

Анализ регрессионных моделей показал, что оптическая плотность красильного раствора в большей степени зависит от мощности ультразвуковой волны  $W$ , время озвучивания не оказывает существенного влияния. Максимальное значение оптической плотности соответствует значению  $W=60$  Вт, и времени озвучивания  $\tau$  в интервале 20– 30 минут, а минимальное значение соответствует сочетанию  $W=20$  Вт;  $\tau=20$  минут.

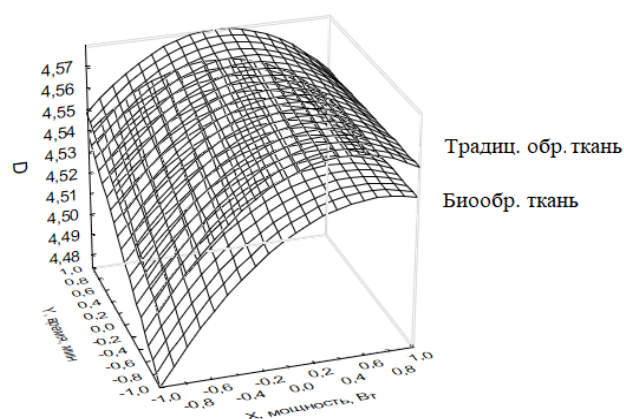
По полученным моделям построены графические зависимости выходных параметров от входных факторов (рис. 3).

Для выявления области с наилучшим значением выходного параметра проведем совмещение полученных поверхностей отклика (рис.4).



**Рис. 3. Поверхности отклика: а – по регрессионной модели (1); Б – по регрессионной модели (2)**

Анализ совмещенного графика показателя оптической плотности красильного раствора после крашения двух вариантов ткани (подготовленной по традиционной технологии и биоотваренной ткани), показывает, что наименьшее значение оптической плотности раствора характерно для красильной ванны после крашения биоотваренной ткани, что подтверждает лучшую выбираемость красящих пигментов волокном. Наилучшая окрашиваемость обоих вариантов ткани достигается при технологических режимах ультразвуковой ванны: мощность ультразвуковой волны 30 Вт, время озвучивания 20–30 минут.



**Рис. 4. Совмещение графиков, полученных в результате крашения традиционной и биообработанной ткани**

По результатам проведенных исследований установлено, что применение 30 минутной ультразвуковой обработки сырья при небольшой мощности волны позволяет улучшить накрашиваемость полотна, а предварительная биоотварка тканого полотна способствовала повышению капиллярных свойств ткани и как следствие, повысила выбираемости красителя волокном.

Проведены исследования интенсивности и яркости окраски полученных образцов ткани по оптимальным параметрам подготовки растительного сырья в ультразвуковой ванне. Для расширения цветов окрасок часть образцов обрабатывались в растворе протрав: медный купорос (1% раствор), железный купорос (0,1%).

Анализ цветов окраски полученных образцов показал, что предварительная ультразвуковая обработка сырья позволяет придать материалу зеленоватые оттенки, по традиционной технологии цвет ткани имеет желтоватый тон. Наиболее насыщенный цвет достигается при

использовании в качестве протравы медного купороса, цвет переходит в зеленовато– голубой. Железный купорос придал материалу цвет ржавчины. Переход цветов отражает программа декатировки цвета RGB (табл.3).

При оценке устойчивости окраски образцов к сухому и мокрому трению установлено, что биообработанная ткань имеет более высокую устойчивость окраски.

Таблица 3

Результаты окрашивания

| Образец          | Классическая подготовка ткани   |                                     |                                      | Биоподготовка ткани |                                     |                                      |
|------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
|                  | RGB                             | Устойчивость к сухому трению, баллы | Устойчивость к мокрому трению, баллы | RGB                 | Устойчивость к сухому трению, баллы | Устойчивость к мокрому трению, баллы |
|                  | Ультразвуковая подготовка сырья |                                     |                                      |                     |                                     |                                      |
| Без протрав      | 222/215/ 195                    | 3,5                                 | 3,5                                  | 244/244/176         | 3,5                                 | 3,5                                  |
| Медный купорос   | 207/207/ 169                    | 3,5                                 | 3,5                                  | 207/207/169         | 4                                   | 4                                    |
| Железный купорос | 208/200/ 172                    | 3,5                                 | 3                                    | 193/182/149         | 4                                   | 4                                    |

Биоподготовка материала позволила увеличить яркость и насыщенность оттенков при сравнении с тканью традиционной способа подготовки (рис.5–6).

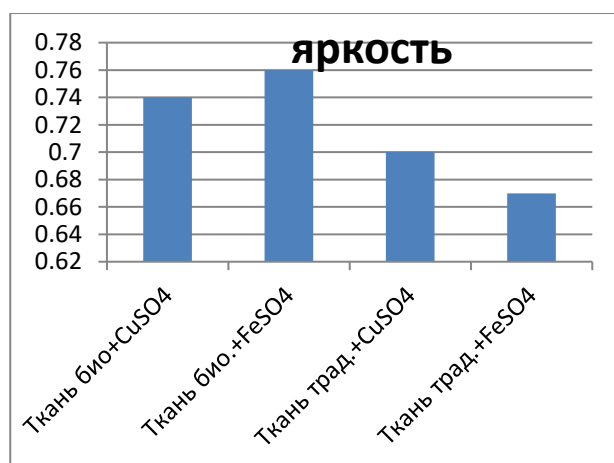


Рис. 5. Гистограмма яркости цвета

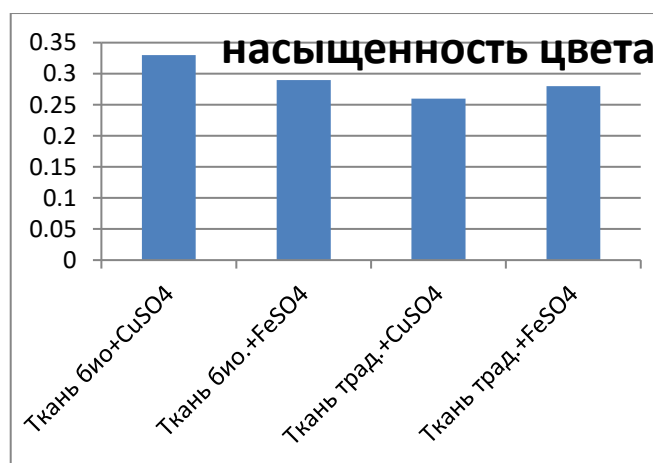


Рис. 6. Гистограмма насыщенности цвета

Таким образом, результаты окрашивания хлопчатобумажной ткани природным красителем доказали эффективность озвучивания растительного

сырья на стадии подготовки – готовый материал имеет другой оттенок, выявленный с использованием программы декатировки цвета. Ферментативная обработка материала позволила улучшить качественные показатели материала – стойкость к сухому и мокрому трению.

### Список литературы

1. Как окрашивание тканей вредит экологии : [сайт], URL: <https://esquire.ru/style-and-grooming/197173-50-ottenkov-problemy-kak-okrashivanie-tkaney-vredit-ekologii-i-kakie-est-alternativnye-resheniya/#part0> (дата обращения 04.12.2021).

2. BAT reference documents : [сайт], URL: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/> (дата обращения 08.12.2021).

3. Влияние ультразвукового воздействия на экстракцию биологически активных соединений : [сайт], URL: [https://www.researchgate.net/publication/325400417\\_vlianie\\_ultrazvukovogo\\_vozdejstvia\\_na\\_ekstrakciu\\_biologiceski\\_aktivnyh\\_soedinenij\\_rastenij\\_semejstva\\_caryophyllaceae](https://www.researchgate.net/publication/325400417_vlianie_ultrazvukovogo_vozdejstvia_na_ekstrakciu_biologiceski_aktivnyh_soedinenij_rastenij_semejstva_caryophyllaceae) (дата обращения: 05.12.2021)

4. Кузнецова, А. О. Технология подготовки растительного сырья к крашению натуральных волокон / А. О. Кузнецова, Н. В. Скобова // Міжнародна науково-практична конференція здобувачів вищої освіти і молодих учених «Молодь — науці і виробництву — 2021: Інноваційні технології легкої промисловості» : матеріали конференції, м. Херсон, 19–20 травня 2021 р. / Херсонський національний технічний університет. – Херсон, 2021. – С. 43–44.

5. Фармакогностическое излучение рода хвощ : [сайт], URL: [https://zinref.ru/000\\_uchebniki/03200medecina/100\\_lekcii\\_medicina\\_16/853.htm](https://zinref.ru/000_uchebniki/03200medecina/100_lekcii_medicina_16/853.htm) (дата обращения: 9.12.2021).

6. Марахова А.И. Унификация физико-химических методов анализа лекарственного растительного сырья и комплексных препаратов на растительной основе : дисс. док. фарм. наук, М., 2016. 20–23 с.