

УДК 544.72

## **СОРБЦИЯ ПРИРОДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ БЕЛКОВЫМИ ВОЛОКНАМИ**

**А.Г. Палей, Т.А. Кочеткова, Е.С. Сашина**

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Институт прикладной химии и экологии,  
г. Санкт-Петербург

Определен состав и изучена сорбция красящих веществ из водных экстрактов плодов брусники и травы волокнистыми материалами белковой природы. Показано, что стойкость окраски шерстяных и шелковых тканей к стирке и свету при крашении водными экстрактами флавоноидов не требует дополнительных процедур химической фиксации красителя. Замена синтетических красителей на натуральные в производстве экотекстиля позволит уменьшить объем сточных вод красильного производства и снизить экологическую нагрузку на водоемы.

**Ключевые слова:** красящие вещества, биосырье, водный экстракт, сорбция, шелк, шерсть.

**DOI:** 10.26456/vtchem6

Для окрашивания шерстяных и шелковых волокнистых материалов (волокон, нитей, пряжи, тканей, трикотажа) в текстильной промышленности традиционно используются кислотные красители. Последние представляют собой соли ароматических сульфокислот, карбоновых кислот или фенолов и в водных растворах диссоциируют с образованием окрашенных анионов. Крашение проводят в кислых средах [1; 2], при этом происходит образование солей между анионами красителя и основными группами белкового волокна (-NH-, -NH<sub>2</sub>), приобретающими в кислой среде положительный заряд (-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Однако ионные связи могут легко гидролизироваться в водных растворах и, следовательно, окраска малоустойчива к мокрым обработкам, поту. Соприкасаясь с телом человека, вымываемый с ткани краситель способен вызывать раздражение и дерматологические заболевания кожи. В последние десятилетия для крашения шерсти все чаще применяются кислотные металлкомплексные красители. Наиболее популярны некоторые комплексы хрома (III), которые стабильны в широком интервале pH и могут окрашивать шерсть в нейтральной среде. При введении иона металла в молекулу красителя наблюдается углубление окраски (батохромный сдвиг), возрастает ее светостойкость. Однако наличие хрома в составе красителя повышает его токсические

свойства. Большое количество окрашенных сточных вод красильного производства создает проблемы для окружающей среды [3].

Появившееся в последнее время направление создания экотекстиля предусматривает не только использование в текстильной промышленности экологичных материалов, но и их отделку, в том числе крашение, экологически безопасными отделочными препаратами и красителями. К таким красителям можно отнести традиционно применявшиеся до появления химического синтеза красящие вещества растений, плодов и ягод. Эти давно забытые технологии в настоящее время возрождают, ставя перед собой задачи если не заменить, то существенно дополнить ассортимент красителей волокнистых материалов. При этом красящие вещества экстрагируют из биосырья (в том числе отходов) чаще всего неводными растворителями, например спиртами, эфирами, кетонами, углеводородами [4; 5]. С нашей точки зрения, наиболее экологично использование водных экстрактов красящих веществ: это снимает загрязняющую нагрузку на водоемы, уменьшая сброс органических жидкостей.

В данной работе изучена возможность выделения природных красящих веществ в водные растворы и использование последних для окрашивания белковых материалов (шерстяных и шелковых тканей).

#### **Экспериментальная часть**

В работе использованы окрашенные плоды брусники и листья травы в качестве биосырья, содержащего окрашенные вещества красной и желто-зеленой гаммы. Красильные составы готовили в посуде из фарфора при медленном кипячении в воде в течение 1 ч. Затем экстракт сливали, а растения кипятили повторно для более полного извлечения окрашенных веществ. Экстрагирование красителей брусники и травы в водный раствор проводили при модуле ванны 1 : 50.

Для характеристики химического состава красильных экстрактов использовали метод газовой хромато-масс-спектрометрии, который заключается в разделении компонентов на хроматографической колонке и последующей регистрации хроматограмм специальным детектором. Идентификация компонентов осуществлялась соответственно по времени удерживания и спектрам поглощения на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus. Для идентификации использовали библиотеки FFNSC 1.2 и NIST08. Основные условия анализа: капиллярная хроматографическая колонка (30 см); неподвижная фаза – SLB-5ms; газ-носитель – гелий; температура испарителя +200 °С, температурный режим термостата колонок: температурный диапазон от +40 °С (в течение 5 мин) до 200 °С, скорость нагревания – 10 град/мин, выдержка – 15 мин; детектор – масс-спектрометр с квадрупольным масс-анализатором: диапазон регистрации  $M/Z$  – 40–450 Да.

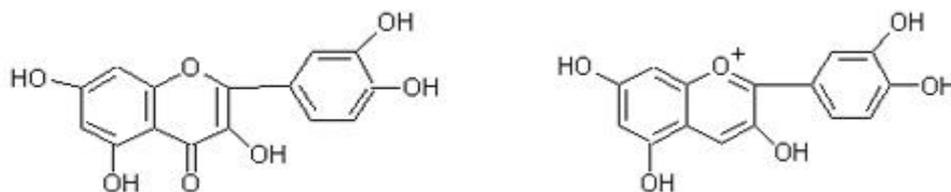
Для окрашивания полученными растворами брали шелковый крепдешин плотностью 90 г/м<sup>2</sup> и костюмную ткань из камвольной шерсти плотностью 200 г/м<sup>2</sup>. Окрашивание вели при модуле ванны 1 : 40 при концентрации сухих красящих веществ в растворе 6 г/л при кипячении в течение часа. После крашения ткани отжимали, промывали в дистиллированной воде до нейтральной реакции ванны и высушивали.

Содержание красителя в красильных и остаточных ваннах характеризовали колориметрическим методом при помощи колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2, для этого строили калибровочную зависимость оптической плотности растворов от концентрации в них красящих веществ. Регистрацию оптической плотности растворов проводили при длине волны 490 нм для экстракта красителей брусники и 440 нм для экстракта красителей травы. Полученные данные брали для расчета сорбции красителей волокном.

Испытания устойчивости окраски на тканях к дневному свету проводили в соответствии с ГОСТ 9733-1-91. Пробу вместе с синими эталонами подвергали при определённых условиях воздействию дневного света, устойчивость окраски оценивали путём сравнения изменения окраски пробы с изменением окраски синих эталонов. Краситель относят к светопрочным при светостойкости выше 4 баллов. Испытания устойчивости окраски к стиркам проводили по ГОСТ 9733.4-83, метод включает механическое перемешивание исследуемого образца ткани вместе со смежными тканями в стиральном растворе при определённых температуре и времени.

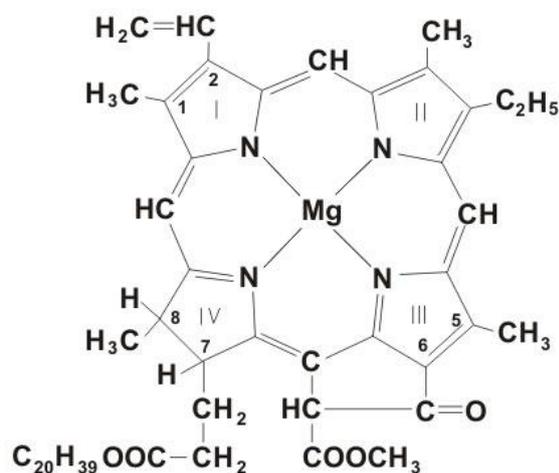
### Результаты и их обсуждение

Изучен состав экстрактов брусники и травы. Окрашенный в интенсивный красный цвет экстракт брусники, по данным хроматографии (рис. 1), включает в качестве красящих веществ смесь полифенолов, относящихся к флавоноидам (главным образом кверцетина, или 3,3',4',5,7-пентагидроксифлавона, с молекулярной массой 302.2), и антоцианов в виде производных цианидина. Ниже приведены структурные формулы кверцетина (слева) и цианидина (справа):

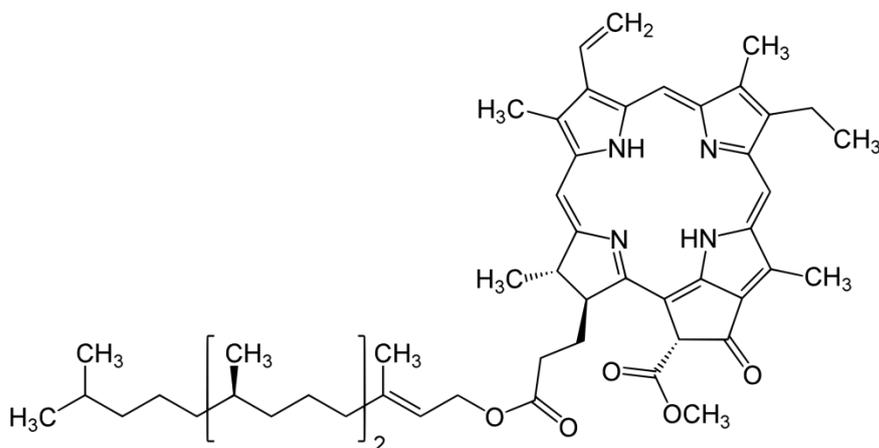


В качестве производных цианидина обнаружены 3-галактозиды, 3-арабинозиды, 3-глюкозиды.

В качестве красящих компонентов экстракта травы найдены преимущественно хлорофиллы *a* и *b* ( $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$  с молекулярной массой 893.5 и  $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg$  с молекулярной массой 909.5 соответственно), а также следы ксантофилла. Хлорофиллы [4; 5] являются магниевыми комплексами тетрапиррола и имеют порфириновое строение:



Возможно также присутствие феофитина, образованного в результате потери магния хлорофиллом при кипячении:



Обнаруженные в исследуемых экстрактах ароматические и гетероциклические соединения с замкнутыми системами сопряжённых двойных связей являются носителями окраски (хромофорами), интенсивно поглощая и преобразовывая энергию электромагнитного излучения в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Образование единого  $\pi$ -электронного облака снижает энергию возбуждения молекулы, и поглощение света перемещается в

длинноволновую область. Дополнительный эффект уменьшения энергии возбуждения молекул оказывают гидроксильные и сложноэфирные группы, способствуя поляризации сопряженных систем, смещению электронов и появлению зарядов (ауксохромы).

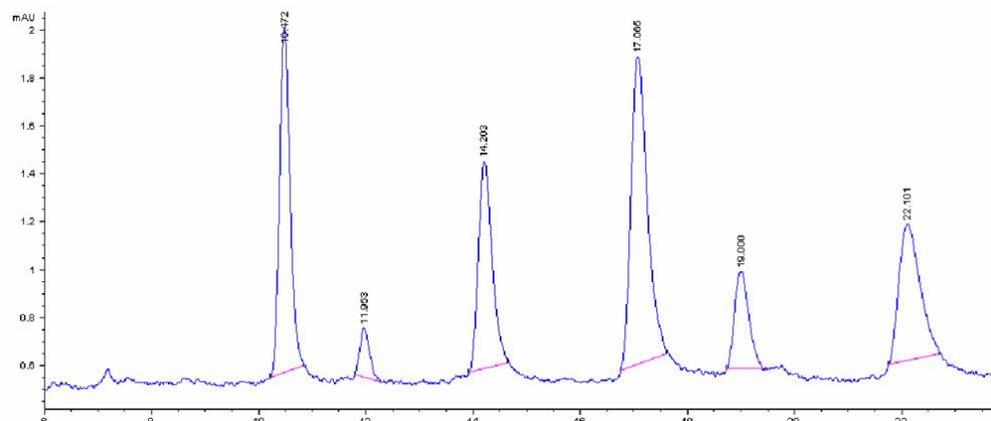


Рис. 1. Хроматограмма антоцианов экстракта брусники

Однако свойство окрашенного вещества придавать окраску другим телам зависит также от его способности сорбироваться на окрашиваемом материале и фиксироваться (закрепляться) тем или иным способом на активных центрах. Поэтому на следующих этапах исследований изучена сорбция красящих веществ волокнистыми материалами и оценена прочность их закрепления.

На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые сорбции волокнистыми материалами красящих веществ из экстрактов брусники и травы. Можно видеть, что насыщение активных центров волокнистого материала красителями брусники происходит за первые 15 мин кипячения, при этом сорбция достигает 0.237 г на 1 г шелкового волокна и 0.275 г на 1 г шерстяного. Сорбция красителей из экстракта травы происходит несколько медленнее, максимальные значения сорбции – 0.195 г/г волокна для шелка и 0.21 г/г волокна для шерсти.

Различие в характеристиках сорбции различными красителями может быть связано с тем, что слабокислый экстракт брусники (рН 6,3) протонирует и активизирует имино- и аминокгруппы обоих белковых полимеров, усиливая их взаимодействие с красителем и скорость диффузии.

Различие в характеристиках сорбции различными красителями может быть связано с тем, что слабокислый экстракт брусники (рН 6,3) протонирует и активизирует имино- и аминокгруппы обоих белковых полимеров, усиливая их взаимодействие с красителем и скорость диффузии.

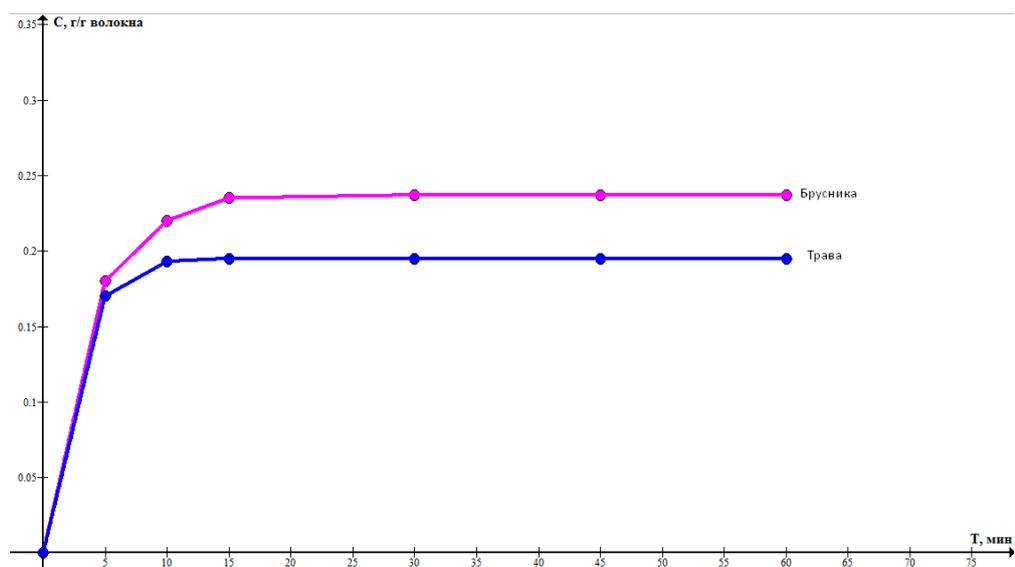


Рис. 2. Кинетика сорбции красящих веществ шелковым материалом из экстрактов брусники и травы, концентрация растворов красителей 6 г/л, при кипячении

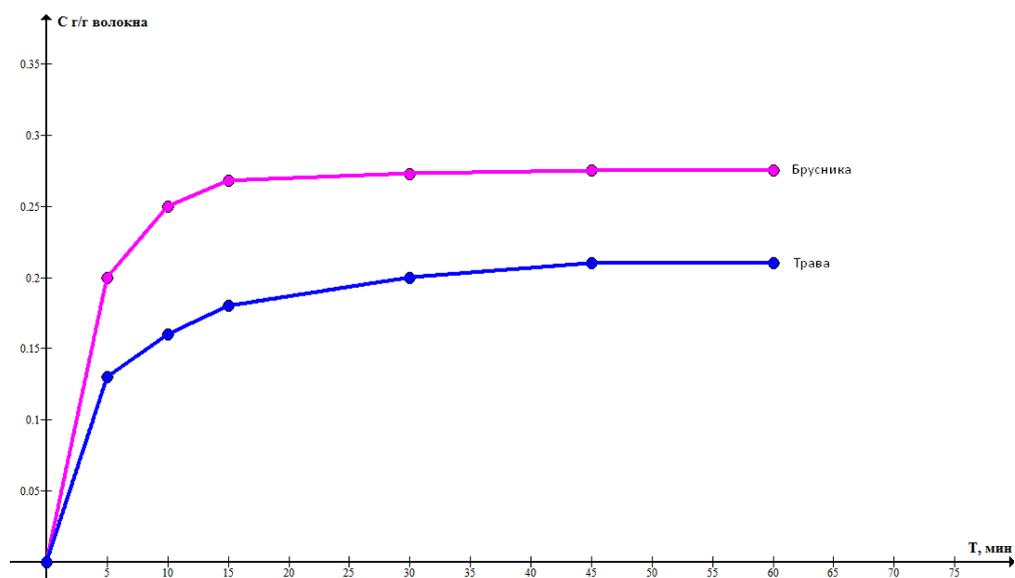


Рис. 3. Кинетика сорбции красящих веществ шерстяным материалом из экстрактов брусники и травы, концентрация растворов красителей 6 г/л, при кипячении

Учитывая особенности строения красящих веществ брусничного экстракта, в частности нуклеофильность сопряженных систем и наличие большого количества кислородсодержащих ОН- и С=О групп с неспаренными электронами, можно полагать, что

образование положительно заряженных  $-\text{NH}_2^+$  и  $-\text{NH}_3^+$  групп на поверхности волокна усиливает их взаимодействие с красителем. Механизм закрепления красящих веществ травы может быть несколько иным. Молекулы хлорофиллов имеют большое количество гидрофобных участков и взаимодействуют с гидрофобными боковыми радикалами белков по принципу «подобное к подобному». Продиффундировавший в волокно краситель удерживается благодаря силам гидрофобного взаимодействия, а также посредством укрупнения частиц адсорбированного красителя на внешней и внутренней поверхности волокна вследствие их сближения. То есть гидрофобное взаимодействие постепенно приводит к образованию мицелл и укрупнению частиц красителя на гидрофобных участках волокна, что стерически затрудняет сход красителя при дальнейшей промывке.

Процессы сорбции, диффузии и закрепления красителя на волокне зависят также от надмолекулярной структуры полимеров: высококристаллический фиброин шелка менее доступен для диффузии красителей, чем менее упорядоченный кератин шерсти, что проявляется на величинах равновесной сорбции.

Различие в характере взаимодействия несколько проявилось в оттенке окраски двух видов тканей, но не повлияло на ее устойчивость. Устойчивость окрасок к стирке для обоих видов тканей составила 5/5/5, светостойкость 8 баллов. Таким образом, фиксация природных красителей окрашенных плодов брусники и травы достаточно прочна и способ окраски белковых тканей водными растительными экстрактами может быть рекомендован к внедрению в технологиях производства экотекстиля. Это позволит получить окрашенные материалы, адаптированные к коже человека.

Исследования остаточных ванн показали, что содержание красящих веществ в них составляет 0.05 – 0.07 г/л для красителей экстракта брусники (практически бесцветный раствор) и 1.1 – 1.2 г/л для красителей экстракта травы (слабо окрашен). Экологическая безопасность метода крашения природными красителями дает возможность существенно уменьшить нагрузку на окружающую среду путем отказа от химических красителей и растворителей.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.5718.2017/8.9.

#### **Список литературы**

1. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов: в 3 т. М.: РосЗИТЛП, 2000. 436 с.
2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. 592 с.

3. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях / под ред. Гордеева-Гаврикова В.К. Ростов-н/Д: Юг, 2005. 212 с.
4. Chlorophylls / Ed. H. Scheer, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor-Boston-London, 1991. P. 368.
5. Семенов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений: в 2 т. М.: ICSPP, 2009. 624 с.

## **SORPTION OF NATURAL DYES BY PROTEIN FIBERS**

**A.G. Palei, T.A. Kochetkova, E.S. Sashina**

St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design  
Institute of Applied Chemistry and Ecology

The composition and sorption of colored substances from aquatic extracts of cranberry and herb by protein fibrous materials has been determined. It is shown that the durability of coloring woolen and silk fabrics to washing and light when dyeing with aqueous extracts of flavonoid does not require additional procedures for chemical fixation of the dye. The replacement of synthetic dyes with natural dyes in the production of ecotextile will reduce the volume of wastewater and reduce the ecological load on natural pond

**Key words:** *dye, bio-raw material, water extract, sorption, silk, wool*

*Об авторах:*

ПАЛЕЙ Алина Геннадьевна – магистр, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: linavechnaya@mail.ru

КОЧЕТКОВА Татьяна Алексеевна – магистр, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: tanya.ljutik-0493@mail.ru

САШИНА Елена Сергеевна – доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: organika@sutd.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2017 г.