

ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

МРНТИ 61.39.81, 64.29.23

Ф.Р.Ташмухамедов¹, А.Ж.Кутжанова¹, Г.Е.Кричевский²

¹Алматинский технологический университет,
г. Алматы, Казахстан

²"Текстильпрогресс", г. Москва, Россия

МЕДНЫЙ КОМПЛЕКС ХЛОРОФИЛЛА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДЕ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Аннотация. Разработана технология колорирования тканей с применением золь-гель-метода и медного комплекса хлорофилла, заключающаяся в последовательной пропитке текстильного материала в прекурсор и катализаторе гидролиза с последующей сушкой и термообработкой. Преимуществом данного метода является использование экологически безопасных химических материалов и красителей. Получены доказательства наличия функционального покрытия и фиксации красителя в его объеме, что подтверждается снимками электронной микроскопии. Изучено влияние режимов обработки на устойчивость окраски к многократным стиркам. Выявлено, что наибольшей интенсивностью окраски после 10 стирок обладают образцы, обработанные при концентрации жидкого стекла, равной 100 г/л и прошедшие термическую обработку при 160 °С. Результаты исследования могут быть применены в отделочном производстве текстильных целлюлозосодержащих материалов.

Ключевые слова: золь-гель-метод, силикат натрия, медный комплекс хлорофилла колорирование, крашение, оксид кремния, целлюлозные текстильные материалы.

• • •

Түйіндеме. Берілген мақалада целлюлозалық текстиль материалдарды мыс хлорофиллы комплексімен бояудың золь-гель әдісі қарастырылған.

**Источник финансирования: работа проведена в рамках выполнения диссертационной работы.*

Бұл әдістің маңызы текстиль материалын прекурсор мен катализатордың гидролизінде сіңдіріп, келесі келтіру мен термоөңдеуден өткізу. Жұмыстың мақсаты золь-гель әдісімен маталарды колорлау технологиясын жасау. Берілген әдістің артықшылығы экологиялық таза химиялық материалдар мен бояғыштарды пайдалану болып табылады. Функционалды жабудың және оның көлемінде бояғышты болуын электрондық микроскопиялық бейнелермен расталды, емдеу режимдерінің бірнеше рет жуу кезінде түстің орнықтылығына әсері зерттелді. 10 жуудан кейінгі ең жоғары түс қарқындылығы 100 г/л сұйық шыны концентрациясында өңделген және 160 °С температурада термикалық өңделген үлгілермен ұсынылған. Зерттеу нәтижелері целлюлозалық текстиль материалдарын өңдеу өндірістерінде қолданылуы мүмкін.

Түйінді сөздер: золь-гель әдісі, натрий силикаты, хлорофил мыс комплексі, колорлау, бояу, кремний тотығы, целлюлозалық текстиль матеиалдары.

• • •

Abstract. The aim of the work is developing a technology for coloring fabrics using the sol-gel method, which consists a sequential impregnation of textile material in a precursor solution, then hydrolysis catalyst followed by drying and heat treatment. The advantage of this method is the use of environmentally friendly chemical materials and dyes. Evidence is obtained for the presence of a functional coating and dye fixation in its volume, which is confirmed by electron microscopy images, the effect of treatment regimes on the stability of color on multiple washings is studied. It was found that the highest color intensity after 10 washings is exhibited by samples treated at a liquid glass concentration of 100 g / l and thermally treated at 160 °C. The results of the study can be applied in the finishing production of textile cellulose-containing materials.

Key words: sol-gel method, sodium silicate, chlorophyll copper complex, coloring, dyeing, silicon oxide, cellulosic textile materials.

Введение. Одним из путей разработки так называемой "зеленой" технологии крашения тканей является применение экологически безопасных материалов и текстильно-вспомогательных веществ. Известный факт, что наибольшее количество вредных выбросов при производстве текстильных материалов приходится на этапы крашения и заключительной отделки тканей и пряжи. Конечно же, синтетические красители, широко применяемые в колорировании на сегодняшний день, имеют ряд достоинств, такие, как:

- синтез синтетических красителей с заранее заданными свойствами,
- меньшая стоимость по сравнению с натуральными красителями,
- полный спектр окрасок, отличающихся яркостью и высокой устойчивостью,
- возможность колорировать все виды природных и синтетических материалов.

Однако синтетические красители имеют и существенные недостатки:

- токсичность производства синтетических красителей и токсичность некоторых классов красителей для человека;
- отсутствие способности к биологическому разрушению, что приводит к осложнению утилизации сточных вод и готовой продукции.

В связи с этим разработка "зеленой" технологии крашения хлопчатобумажных тканей предусматривает использование красителей растительного происхождения, так как они обладают биологической разлагаемостью и наиболее дружелюбны природе человека, а многие из них обладают еще и комплексом лечебных свойств [1].

Наиболее распространенным в природе красителем является хлорофилл, однако у него низкая устойчивость к светопогоде, кроме того, он нерастворим в воде. В пищевой промышленности для окраски кондитерских изделий и напитков используют медный комплекс хлорофилла (пищевая добавка под номером E141ii), обладающий растворимостью в воде и устойчивостью к термическим обработкам [2]. Данное вещество применяется в фармацевтике как пероральное средство для выведения афлотоксинов из организма человека и не имеет на него вредного воздействия [3], являясь мощным антиоксидантом, может использоваться как средство для предотвращения раковых заболеваний [4].

Известна технология с применением порфиринов для отделки текстильных материалов. Авторами работы [5] были исследованы возможности применения порфиринов, в частности

медного комплекса хлорофилла, для биоцидной отделки полиамидных тканей. Выявлено, что текстильные материалы проявляли активность против штаммов *Staphylococcus aureus* при легком воздействии 10000 люкс и более, а также против *Escherichia coli* при 60000 люкс. Они были неэффективны против обоих штаммов в отсутствие света. При 40000 люкс эти волокна демонстрировали повышенную антимикробную активность против *S.aureus* с увеличением времени воздействия.

Цель работы – создание технологии для получения прочной окраски на ткани путем крашения хлопчатобумажной ткани медным комплексом хлорофилла с применением золь-гель-метода. Для этого необходимо провести исследование:

– возможности фиксации красителей растительного происхождения с помощью золь-гель-метода, где в качестве прекурсора использован водный раствор силиката натрия;

– влияния температурных режимов обработки и концентраций прекурсора на прочность окраски и на колористические показатели.

Методы исследования. В работе использована 100 %-ная хлопчатобумажная отбеленная ткань с артикулом 1030 и поверхностной плотностью 147 г/м². В качестве прекурсора золь-гель перехода использован водный раствор силиката натрия (жидкое стекло) плотностью 1,36 г/см³ (вода: Na₂SiO₃, 9:1) и лимонная кислота - в качестве катализатора реакции. В качестве протравы использованы алюмокалиевые квасцы AlKSO₄, в качестве красителя – медный комплекс хлорофилла в количестве 1 % от массы волокна.

Образцы ткани промывали в дистиллированной воде, сушили и выдерживали в эксикаторе не менее 24 ч, пропитывали 1 %-ным раствором AlKSO₄ при нагревании с последующим отжимом. Потом образцы в течение 1 мин. пропитывали в красильном растворе, содержащими: жидкое стекло (50-100 г/л), краситель (1 % от массы ткани). Далее ткань отжимали и пропитывали раствором лимонной кислоты (20-50 г/л). Затем образцы подвергали отжиму, сушке и термообработке (120-160 °С). После окрашивания образцы промывались раствором, содержа-

щим ПАВ (2 г/л), с последующим полосканием.

Для исследования прочности окраски к сухому и мокрому трению использовали прибор ПТ-4 и сравнительную шкалу серых эталонов согласно ГОСТ 9733.27-83 "Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению".

С целью определения устойчивости окраски к влажно-тепловым обработкам окрашенные образцы подвергались многократным стиркам по условиям, приведенным в ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 "Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Часть C06. Метод определения устойчивости окраски к домашней и промышленной стирке". Интенсивность окраски до и после стирки окрашенных образцов измеряли на лейкометре CarlZeiss.

Количество зафиксированного красителя на волокне рассчитывали по формуле:

$$ЗК\% = \frac{K/S_{\text{пн}}}{K/S_{\text{дп}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где ЗК% – задержка красителя на волокне, %;

$K/S_{\text{пн}}$ – коэффициент Гуревича - Кубелки - Мунка для образцов после промывки;

$K/S_{\text{дп}}$ – коэффициент Гуревича - Кубелки - Мунка для образцов до промывки.

При исследовании морфологии поверхности волокна применен метод электронной сканирующей микроскопии с возможностью элементного анализа (SEM) на микроскопе JEOL JSM-6490LA.

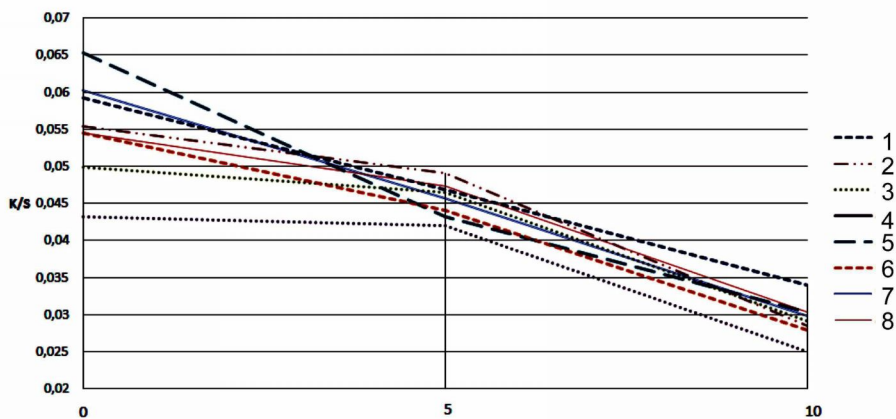
Результаты исследования. Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению для всех образцов составила 5 баллов. Интенсивность окраски для окрашенных образцов до и после стирок оценена в таблице. Из данных видно, что наиболее высокими показателями интенсивности окраски обладают образцы, которые прошли термообработку при 160 °С и обработанные красильным раствором с более высокой концентрацией жидкого стекла. Если же анализировать данные замеров, полученных после 10 стирок, то также подтверждается факт прямо пропорциональной зависимости интенсивности окраски от кон-

Влияние режима обработки на интенсивность окраски

| Образец | Концентрация жидкого стекла, г/л | Концентрация лимонной кислоты, г/л | Температура термообработки, °С | K/S | | | ЗК % | |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | | | без стирки | после 5 стирок | после 10 стирок | после 5 стирок | после 10 стирок |
| Медный комплекс хлорофилла | | | | | | | | |
| 1 | 100 | 50 | 160 | 0,05923 | 0,04683 | 0,03401 | 79,1 | 57,4 |
| 2 | 100 | 50 | 120 | 0,05538 | 0,04906 | 0,02852 | 88,6 | 51,5 |
| 3 | 100 | 20 | 160 | 0,04993 | 0,04651 | 0,02913 | 93,2 | 58,3 |
| 4 | 100 | 20 | 120 | 0,04324 | 0,04205 | 0,02500 | 97,2 | 57,8 |
| 5 | 50 | 50 | 160 | 0,06533 | 0,04324 | 0,03039 | 66,2 | 46,5 |
| 6 | 50 | 50 | 120 | 0,05444 | 0,04404 | 0,02791 | 80,9 | 51,3 |
| 7 | 50 | 20 | 160 | 0,06021 | 0,04568 | 0,02976 | 75,9 | 49,4 |
| 8 | 50 | 20 | 120 | 0,05444 | 0,04735 | 0,03039 | 87,0 | 55,8 |
| Отбеленная ткань | | | | 0,00971 | – | – | – | – |

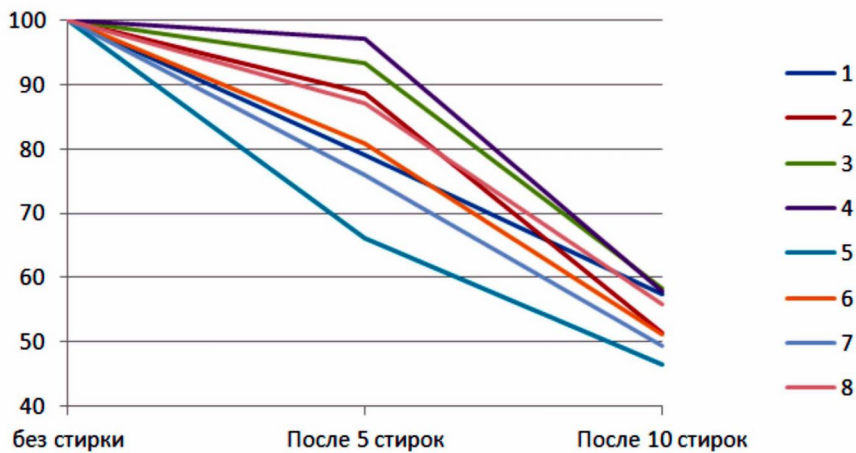
центрации силиката натрия и температуры термообработки. Возможно, данная зависимость возникает вследствие уменьшения пор кремнеземного геля, образованного на поверхности волокна при повышении температуры термической обработки, и, как следствие, на повышении барьерных функций данного покрытия. Понижение содержания лимонной кислоты во второй ванне до соотношения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, равное 1:0,2, также позволяет получить наибольшие показатели задержки красителя на волокне.

Далее приведен график изменения интенсивности окраски образцов, а также определено количество зафиксированного красителя до стирки, после 5 и после 10 стирок (рис. 1).



а)

ЗК%



б)

Рис. 1. Изменение интенсивности окраски по показателю K/S (а) и ЗК % (б)

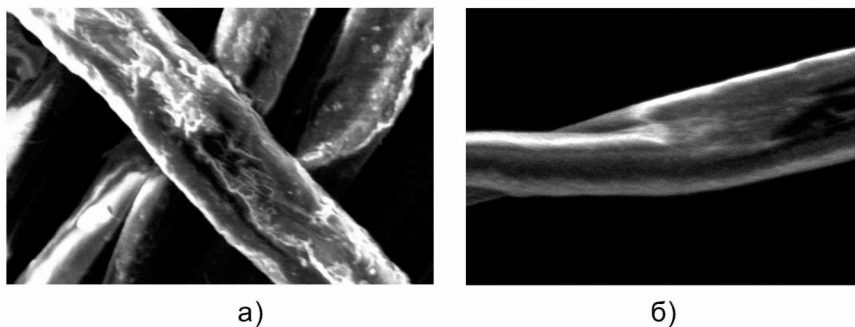


Рис. 2. Поверхность (а) обработанного и (б) необработанного волокна, полученного методом электронной микроскопии

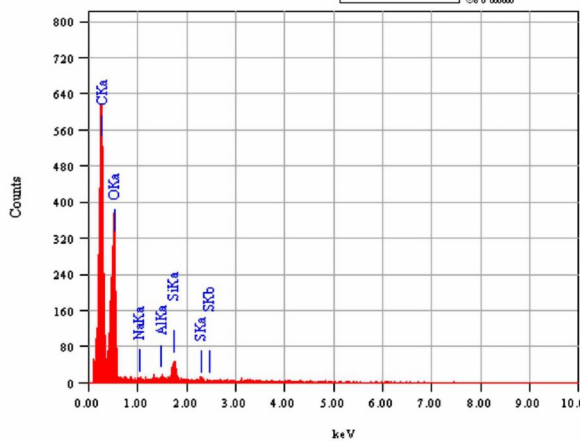


Рис. 3. Данные ЭДС анализа поверхности окрашенной ткани

В доказательство наличия кремнеземного покрытия исследована поверхность окрашенных волокон по золь-гель-методу (рис. 2а) показана поверхность необработанного волокна (рис. 2б). Как видно, получение кремнеземного функционального покрытия на волокне вследствие последовательной пропитки текстильного материала в прекурсор (растворе силиката натрия) и катализаторе гидролиза (лимонной кислоте) с последующей сушкой и термообработкой является возможным, что подтверждается снимками. Данный факт также подтверждают результаты ЭДС анализа, указывающие на наличие оксида кремния (рис. 3). Наличие углерода и кислорода естественно для целлюлозных материалов. Наряду с этим присутствует кремний и отсутствует Na, что свидетельствует о наличии оксида кремния, а не силиката натрия. Это подтверждает предположение о реакции гидролиза, т.е. перехода Na_2SiO_3 в SiO_2 , так как цитрат натрия удаляется на стадии промывки.

Выводы

1. Описанный способ, состоящий в последовательной пропитке текстильного материала в прекурсор и катализаторе гидролиза с последующей сушкой и термообработкой, позволяет получить кремнеземное покрытие, так же как методы пропитки готовым золем.

2. Можно предположить, что реакция гидролиза и поликонденсации проходит в порах волокнистого материала после пропитки раствором лимонной кислоты, а не в пропиточной ванне, по сравнению с другими золь-гель способами [6].

3. Полученные результаты позволяют сформировать представление о влиянии технологических параметров на интенсивность окрашивания, в частности, на повышение концентрации жидкого стекла и на повышение температуры термической обработки, что ведет к повышению устойчивости окраски к многократной стирке.

Список литературы

1 *Кричевский Г.Е.* Возрождение природных красителей. – М.: Publitrprint, 2017. – 562 с.

2 *Park S. J., Park Y. M.* Eco-dyeing and Antimicrobial Properties of Chlorophyllin Copper Complex Extracted from *Sasa veitchii* // *Fibers and Polymers*. – 2010. – Vol.11, №.3. – P. 357-362.

3 *Kaplotis S., Hermann M., Exner M., Laggner H., Gmeiner B. M.* Copper and magnesium protoporphyrin complexes inhibit oxidative modification of LDL induced by hemin, transition metal ions and tyrosyl radicals // *Free Radical Research*. – 2005. – № 39. – P. 1193-1202.

4 *Malatesti N., Munitic I., Jurak I.* Porphyrin-based cationic amphiphilic photosensitisers as potential anticancer, antimicrobial and immunosuppressive agents // *Biophys Rev*. – 2017. – № 9. – P. 149-168.

5 *Bozja J., Sherrill S., Michielsen I.* Porphyrin-Based, Light-Activated Antimicrobial Materials // *Journal of Polymer science and Science part A: Polymer Chemistry*. – 2003. – № 41. – P. 2297-3003.

6 *Mahtlig B., Textor T.* Nanosols and textiles. – Singapore: World scientific publishing, 2008. – 224 p.

Ташмухамедов Ф.Р., докторант, e-mail: tfarhod88@mail.ru

Кутжанова А.Ж., e-mail: kutganova@mail.ru

Кричевский Г.Е., e-mail: gek20003@gmail.com