

УДК 677.027  
МРНТИ 64.29.23

## ПРИМЕНЕНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБЕ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ф.Р. ТАШМУХАМЕДОВ<sup>1</sup>, А.Ж. КУТЖАНОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Алматинский технологический университет, Казахстан, Алматы)

E-mail: tfarhod88@mail.ru

*В статье рассматривается модифицированная непрерывная золь-гель технология крашения текстильных материалов с применением натуральных красителей растительного происхождения и силиката натрия. Предложен метод крашения текстильных материалов на основе золь-гель процесса с выявлением оптимальных режимов, исследовано влияние процесса обработки на механические свойства хлопчатобумажных тканей, а также на устойчивость окраски к сухому/мокрому трению и светопогоде. Установлены оптимальные концентрации кислоты (20 г/л) во второй ванне и жидкого стекла (100г/л) в первой ванне, а также температурный режим термообработки. Предложенный непрерывный золь-гель способ позволяет ускорить процесс крашения, по сравнению с периодическими, применяемыми в процессах крашения натуральными растительными красителями. Использование данного способа позволяет исключить применение экологически вредных компонентов.*

**Ключевые слова:** золь-гель, поликонденсация, крашение, карбоновые кислоты, метасиликат натрия, марена красильная, медный комплекс хлорофилла.

## ЦЕЛЛЮЛОЗДЫ ТЕКСТИЛЬ МАТЕРИАЛДАРЫН ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ӘДІСІМЕН БОЯУ КЕЗІНДЕ ТАБИҒИ БОЯҒЫШТАРДЫ ҚОЛДАНУ

Ф.Р. ТАШМУХАМЕДОВ<sup>1</sup>, А.Ж. КУТЖАНОВА<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Алматы технологиялық университеті, Қазақстан, Алматы)  
E-mail: tfarhod88@mail.ru

*Мақалада тоқыма материалдарын өсімдік тектес табиғи бояғыштар мен натрий силикатын қолданып модификацияланған үздіксіз золь - гель технологиясымен бояу қарастырылған. Оңтайлы режимдерін анықтай отырып, золь-гель үдерісі негізінде текстиль материалдарын бояу әдісі ұсынылды, өңдеу әдісінің мақта-мата материалдарының механикалық қасиеттеріне, сонымен қатар бояудың құрғақ/ылғал үйкеліс пен ауа райына тұрақтылығы зерттелді. Екінші науадағы қышқылдың (20 г/л) және бірінші науадағы сұйық шынының (100 г/л) оңтайлы концентрациясы, сонымен қатар термоөңдеудің температуралық режимі тағайындалды. Ұсынылып отырған үздіксіз золь-гель бояу тәсілі, табиғи өсімдік тектес бояғыштармен бояу үдерістерінде қолданылатын үздіктің қарағанда, үдерісті жылдамдатуға мүмкіндік береді. Аталған әдісті қолдану экологиялық зиянды заттарды қолдануға жол бермейді.*

**Негізгі сөздер:** золь-гель, поликонденсация, бояу, карбон қышқылдары, натрий метасиликаты, бояурин, хлорофил мыс комплексі.

## APPLICATION OF NATURAL COLORANTS IN SOL-GEL METHOD OF CELLULOSE TEXTILE DYEING

F. TASHMUKHAMEDOV<sup>1</sup>, A. KUTZHANOVA<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Almaty Technological University, Kazakhstan, Almaty)  
E-mail: tfarhod88@mail.ru

*In this paper, the modified continuous sol-gel dyeing technology of textile materials with application of natural vegetable origin dyes and sodium silicate is explained. The method of dyeing, based on sol-gel process, with optimal value of regimes is proposed, the influence of the regimes on the mechanical properties of cotton fabrics are researched. The colour fastness for wet/dry friction and light stability against artificial weathering were investigated too. Optimal acid concentrations (20 g/l) were established in the second bath and liquid glass (100g/l) in the first bath, as well as the temperature regime of heat treatment. The proposed continuous sol-gel method increases dyeing speed, comparing with periodic dyeing process with natural dyes. Application of this method allows to except using of environmentally harmful components.*

**Key words:** sol-gel, polycondensation, dyeing, carboxylic acid, sodium metasilicate, rubiatinctorum, chlorophyll copper complexes.

### **Введение**

Известно, что современная технология крашения текстильных материалов сопровождается достаточно высоким уровнем загрязнения сточных вод. Поэтому возникает необходимость использования экологически безопасных материалов, а также более современного подхода к технологическим процессам. При разработке экологичной технологии крашения тканей возникает два вопроса: первый – это использование натуральных красителей, второй – применение относительно безопасных

и безвредных методов фиксации красителей на волокне.

Наиболее распространенными и дешевыми растительными препаратами для извлечения красильных веществ являются: турмерик (куркумин), зеленые части растения (хлорофилл), корни Марены красильной (крапп и пурпурин), плоды и листья Индигоферы красильной (агликон индоксил при окислении переходит в синий индиго). Все вышеперечисленные красильные вещества применяются в качестве лечебных препаратов в медицине и не представляют угрозы для человека.

В данной работе рассматривается использование двух красителей: водорастворимого медного комплекса хлорофилла (фирмы Экоплант, Россия), полученного омылением хлорофилла А и Б, а также экстракт марены красильной, полученный водно-спиртовой экстракцией из высушенной корневой части растения с последующим выпариванием и сушкой (АО «Вифитех», Россия).

Золь-гель технология является эффективным методом внедрения и фиксации функциональных агентов на поверхности субстратов различного типа. Существует несколько преимуществ применения золь-гель технологии в функциональной отделке текстильных материалов, такие как возможность высокой скорости обработки и отсутствие повреждений материалов подложки. Авторы работ по функциональной отделке целлюлозных текстильных материалов [1-3] доказали эффективность фиксации функциональных агентов на поверхности целлюлозного волокна с помощью золь-гель метода. Наиболее часто в качестве матрицы в золь-технологии используется оксид кремния, либо оксид алюминия, синтезированный на поверхности волокна [4-5]. Существенными факторами, которые ограничивают применение золь-гель технологии в массовом производстве, являются высокая стоимость алкосиланов, требующих также применения минеральных кислот и дистиллированной воды. Анализ ранних литературных источников указывает на наличие экономически более выгодных путей замещения алкосиланов на водорастворимые силикаты. Наиболее распространенным водорастворимым силикатом является натриевое либо калиевое жидкое стекло [6-7]. Известно несколько работ по использованию золь-гель метода в крашении текстильных материалов [8-10], в которых исследователи приводят алкооксидный золь-гель метод с использованием алкосиланов, что не подходит для разработки экологичного метода крашения, поэтому в работе использован коллоидный золь-гель метод с применением водных растворов натриевого жидкого стекла (силиката натрия).

#### **Объекты и методы исследования**

В качестве субстрата использована 100% отбеленная хлопчатобумажная ткань полотняного переплетения с артикулом 1030 и поверхностной плотностью 147 г/м<sup>2</sup>. Для образования оксидокремниевого покрытия выбран водный раствор силиката натрия (техническое жидкое стекло Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> с массовым соотношением вода: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> равным 9:1, плотностью 1,36 г/м<sup>3</sup>).

В качестве катализатора гидролиза выбрана лимонная кислота (1 водная 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота ХЧ, фирмы ОАО «Реактив»). В качестве красителя выбраны водорастворимый медный комплекс хлорофилла (фирмы Экоплант, Россия), полученный омылением хлорофилла А и Б, а также экстракт марены красильной (АО «Вифитех», Россия). В качестве протравы выбран додекагидрат сульфата алюминия-калия (12H<sub>2</sub>O·AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). NaOH и дистиллированная вода использованы для получения красильного раствора из экстракта марены, а также приготовления рабочих растворов.

#### *Приготовление образцов*

Образцы ткани размером 250×250мм промывали в дистиллированной воде при 40°C, далее сушили в термошкафу при 75°C в течение 10 мин, далее выдерживали в эксикаторе в течение 2 суток для достижения кондиционной массы. После выдержки в эксикаторе образцы взвешивали, что необходимо для расчета требуемого количества красильного раствора (M=5). Далее готовили раствор по объему ½ от требуемого, содержащий NaOH (5 г/л) и краситель (4% от массы ткани). После полного растворения красителя данный раствор доводили до требуемого объема добавлением силиката натрия и воды. Полученный раствор размешали на магнитной мешалке и нагревали до 60 °С. Одновременно с этим готовили раствор для второй ванны, содержащий лимонную кислоту и AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Подготовленные образцы ткани пропитывали в первой ванне в течение 1 мин при 60°C, далее их отжимали на лабораторной плюсовке со степенью отжима 90% и пропитывали в растворе при температуре 60°C, также в течение 1 минуты с последующим отжимом, сушкой и термической обработкой при температуре 120 - 160°C в течение 90 с. После термобработки образцы подвергали промывке раствором, содержащим ПАВ (2 г/л), при температуре 40°C, с последующим полосканием в обычной и дистиллированной воде. После промывки образцы отжимали и сушили при комнатной температуре в течение суток.

#### *Инструментальные методы исследования*

Определение прочности ткани на разрыв проводили на разрывной машине РТ-250М (Россия) в соответствии с ГОСТ 3813-72. «Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении».

Определение устойчивости окраски ткани к светопогодным условиям проводили на установке Xenotest в течение 16 часов с 30 минутным циклом испытания, состоящим из одной минуты водного испытания и 29 минутного этапа просушивания. Испытания проводили согласно ИСО 105-B04:1994 "Материалы текстильные. Испытания на устойчивость окраски. Часть B04. Устойчивость окраски к атмосферным воздействиям. Испытание на выцветание с применением ксеноновой дуговой лампы" (ISO 105-B04:1994 "Textiles - Tests for colourfastness - Part B04: Colour fastness to artificial weathering: Xenon arc fading lamp test").

Интенсивность окраски  $K/S$  полученных образцов вычисляли по формуле, исходя из

замера коэффициента отражения на лейкометре CarlZeiss:

$$K/S = \frac{(-R)^2}{2R}, \quad (1)$$

где  $R$  – коэффициент отражения

Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению определялась согласно ГОСТ 9733.27-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению» на приборе МТ 197 фирмы «Метротекс».

**Результаты и их обсуждение**

Результаты измерения показателей устойчивости окраски к сухому и мокрому трению, устойчивости к светопогоде, интенсивности окраски, разрывной нагрузки и параметров обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты измерения физико-механических свойств и показателей прочности окраски.

№	Концентрация, г/л		Температура термообработки, °С	Показатели					
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	кислота		Устойчивость к светопогоде, балл	K/S	Разрывная нагрузка, Н		Устойчивость окраски к трению, балл	
						по основе	по утку	сухому	мокрому
1м	100	50	160	3-4	0,46152	388,8	226,4	5	4
2м	100	50	120	2	0,51376	462,2	305,4	5	3/4
3м	100	20	160	4	0,64314	457,4	207,4	5	3/4
4м	100	20	120	1	0,69955	497,4	292,3	5	3/4
5м	50	50	160	3	0,50088	365,9	189,1	5	4
6м	50	50	120	3	0,51779	488,3	290,1	5	4
7м	50	20	160	4	0,56889	411,6	238,1	5	4
8м	50	20	120	4	0,57339	452,4	277,3	5	4
1х	100	50	160	1	0,24114	281,3	171,5	5	4/5
2х	100	50	120	1	0,23454	284,2	172,5	5	4/5
3х	100	20	160	1	0,19837	311,2	171,5	5	4/5
4х	100	20	120	1	0,18875	333,2	222,5	5	4/5
5х	50	50	160	1	0,20763	259,7	151,9	5	4/5
6х	50	50	120	1	0,19399	306,3	171,5	5	4/5
7х	50	20	160	1	0,18180	357,7	170,5	5	4/5
8х	50	20	120	1	0,17998	428,8	227,0	5	4/5
0	0	0	0	-	0,009713	232	221		

Примечание: м – для образцов, окрашенных экстрактом марены красильной; х – для образцов, окрашенных медным комплексом хлорофилла; 0 – необработанные образцы

Анализ результатов измерения прочности на разрыв позволяет сделать вывод об увеличении прочностных характеристик хлопчатобумажной ткани после крашения с применением двухстадийного золь-гель метода и натуральных красителей. При этом существует закономерность уменьшения прочности на

разрыв при повышении температуры термообработки и повышении концентрации лимонной кислоты. Возможно, это может быть связано как с разрушением целлюлозы при воздействии кислот и высоких температур, так и уменьшением подвижности волокон относительно друг друга, за счет уплотнения структуры кремне-

земного покрытия. Если же сопоставить образцы, обработанные при одинаковых температурах и концентрации кислоты во второй ванне, но с разными концентрациями жидкого стекла, то можно сделать вывод об увеличении прочности с повышением концентрации силиката натрия.

При анализе влияния термической обработки на интенсивность окраски необходимо учитывать вид красителя. Для марены красильной повышение как температуры, так и концентрации кислоты приводит к уменьшению интенсивности, что может быть связано с разрушением красителя либо переходом его в область желтого цвета. Для медного комплекса хлорофилла же повышение температуры сопровождается увеличением интенсивности, что говорит о лучшей фиксации за счет уплотнения структуры оксидокремниевого покрытия.

Наличие более плотной структуры кремнеземного покрытия препятствует выходу красителя из волокна, что может быть подтверждено результатами испытания прочности окраски к светопогоде, а также к сухому и мокрому трению, что справедливо для образцов, окрашенных мареной красильной. Если же брать во внимание результаты для медного комплекса хлорофилла, то низкие показатели устойчивости к светопогоде, независимо от режимов обработки, объясняются низкой устойчивостью самого красителя к воздействию ультрафиолетового излучения, при этом стоит отметить, что медный комплекс хлорофилла не изменяет своих свойств при термообработке в диапазоне температур 120-160°C.

#### **Выводы**

1. Оптимальная концентрация жидкого стекла для способа крашения с применением модифицированного золь-гель метода равна 100 г/л;
2. Для крашения мареной красильной оптимальная температура термообработки составляет 120°C, в то время как для медного комплекса хлорофилла оптимальную температуру следует подбирать из прочности на разрыв, так влияние на интенсивность окраса в данном случае является не существенным;
3. Снижение концентрации лимонной кислоты во второй ванне до 20 г/л для способа

крашения мареной красильной и увеличения до 50 г/л - для медного комплекса хлорофилла;

4. Разработанный способ является экологически безопасным, за счет применения натуральных красителей и исключения полимерных связующих.

5. Модифицированный способ крашения, состоящий в последовательной пропитке в ванне прекурсора и красителя, а затем в растворе катализатора гидролиза с последующей сушкой и термообработкой, позволяет получать функциональное, барьерное покрытие, препятствующее выходу красителя из волокна.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Alongi J., Malucelli G. Thermal stability, flame retardancy and abrasion resistance of cotton and cotton-linen blends treated by sol-gel silica coatings containing alumina micro- or nano-particles // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. - Volume 98 - PP.1428-1438.
2. Colleonia C., Donellib I., Migania V., Rosacea G.A novel sol-gel multi-layer approach for cotton fabric finishing by tetraethoxysilaneprecursor // *Surface and Coatings Technology*. - 2013. - Vol. 235 - PP. 192-203.
3. WangC., YinY. Functional modification of fiber surface via sol-gel technology// Chapter in *Active Coatings for Smart Textiles*. - Woodhead Publishing Series in Textiles:2016. – PP. 301-328.
4. Пат. 5305827 США. Antimicrobial hydrophilic coating // Steele J.W., Birbara P.J, Marsh R.W.; опубл.1994.
5. Пат. 6102994 США. Alumina-based hydrophilic antimicrobial coating // Zhou S.J., Keyvan M.R., Seminara G., Pickup H.; опубл. 2000.
6. Shen L., Wang H.T., Du Q.G., Yang Y.L.Preparation and characterization of SMA(SAN)/silica hybrids derived from water glass// *J ApplPolym Sci*. – 2004. - № 93. – PP. 2289-2296.
7. Wang H.T., Zhong W., Du Q.G., Yang Y.L., Okamoto H., Inoue S.Novel Polyimide/Silica Nanohybrids from Water Glass // *Polymer Bulletin*. – 2003. - №51. – PP. 63-68.
8. Mahltig B., H. Böttcher. Textilveredlung-Veredlung von Textiliendurch Nanosol-Beschichtungen // *MelliandTextilberichte*. – 2002. - № 83. –PP. 251-253.
9. Textor T., Bahnert T., Schollmeyer E. Organically modified ceramics for coating textile materials// *Prog. Colloid Polym. Sci*. – 2001. - № 117. – PP.76-79.
10. Mahltig B., Haufe H., Böttcher H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings// *J. Mater. Chem*. – 2005. - № 15. - PP. 4985-4398.