

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН
НАТУРАЛЬНОГО ВОЛОСА**

Н.В.ПУТИНА, С.А.ПАВЛОВ, Л.В.ПАВЛОВА, Г.В. АВРАМЕНКО, А.В.КУХАРЕНКО

**(Исследовательская лаборатория ОАО "Рококор",
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)**

На первый взгляд может показаться, что технология крашения белковых волокон натурального волоса не должна существенно отличаться от технологий крашения волокон белкового происхождения (шерсти или шелка) в текстильной промышленности. Однако это не так. Уникальность крашения волос, в первую очередь, связана с тем, что оно является определенным воздействием на живой организм человека. Именно по этой причине технология крашения сильно регламентирована государством во всех развитых странах. Так, в частности, и российский производитель обязан руководствоваться специальной Косметической директивой [1], где строго регламентирован список красителей, запрещенных к применению в средствах для крашения волос. Уникальность крашения волос также заключается в субъективных факторах, таких как ощущение потребителя при применении продук-

та, состояние волос после крашения и, разумеется, визуальная оценка [2].

Отличия в технологии крашения волос от технологии крашения шерсти или шелка определены в условиях проведения процесса – это весьма узкий диапазон значений рН "красильной ванны", практически фиксированные значения температуры и продолжительности проведения процесса крашения. Кроме того, на опыте установлено, что диффузия красителя в человеческие волосы проходит значительно медленнее, чем, например, в шерстяные волокна при тех же условиях [3]. Таким образом, можно полагать, что в большинстве случаев методы и приемы крашения белковых молекул, применяемые в текстильных технологиях, оказываются в нашем случае не приемлемыми. В целях повышения эффективности крашения белковых волокон натурального волоса является создание эффективных красящих компо-

зиций на основе более глубокого понимания физико-химических механизмов, сопровождающих крашение человеческих волос.

Практически всегда процесс крашения человеческих волос проводится в водной среде, поэтому одним из основных факторов, оказывающих влияние на крашение волос, является их взаимодействие с водой. Нас в данной работе интересовали, в первую очередь, особенности сорбции и диффузии воды в волосах различного типа, так как из практики крашения давно замечено, что крашение волос разных типов происходит по-разному.

Процессы сорбции воды волосами в настоящей работе изучали методами вакуумной гравиметрии с использованием сорбционных весов Мак-Бена [4], [5].

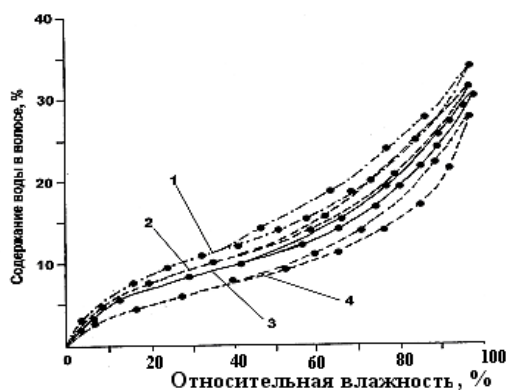


Рис. 1

Полученные изотермы сорбции паров воды человеческими волосами представлены на рис. 1 где, 1 – темно-русые волосы; 2 – светло-русые волосы; 3 – темно-русые, обработанные пероксидом водорода; 4 – седые волосы; изотермы получены при 20°C; для каждой изотермы: нижняя кривая – сорбционная, верхняя – десорбционная ветви.

Видно, что изотермы для всех исследованных типов волос имеют характерный σ-образный характер. При увеличении относительной влажности от 0 до 100% содержание сорбированной волосом воды изменяется в пределах от 0 до 25...30%. При влажности 60% содержание воды в волосе составляет 10...15%, причем в наибольшей степени набухают темно-русые волосы

(16...17%), а в меньшей – седые (не более 10%). Сорбция воды светло-русыми волосами составляет 13...14%. Важно отметить, что исследованные образцы волос отличаются друг от друга главным образом содержанием в них меланина и степенью его дисперсности. Содержание меланина в человеческих волосах было измерено нами путем его выделения из белковой матрицы после ее гидролиза, а также методами ЭПР-спектроскопии [6], [7]. Так, концентрация меланина в использованных волосах жителей средней полосы России составила от 4,0...4,5% для светлых волос блондинок до 15...20% – для темных или темно-русых.

Мы предположили, что особенности набухания волоса определенным образом связаны с содержанием в них меланина: уменьшение содержания меланина приводит к снижению гидратации волос. Это влияние, скорее всего, проявляется через различия в структуре кортекса: зерна меланина, внедренные в кортекс волоса, заметно снижают плотность упаковки фибрилл, повышая тем самым его эффективную пористость. Это наблюдение хорошо согласуется с практикой крашения.

Для всех исследованных образцов волос обнаружен гистерезис сорбционных и десорбционных ветвей изотерм. Следует отметить, что такое поведение характерно не только для белковых волокон [8], но и для большинства гидрофильных и карбоксилсодержащих полимеров [9]. Оно связано с совершенно другим механизмом, а именно, с изменением (возрастанием) доступности центров сорбции по мере набухания белковой матрицы. Что касается наблюдаемого гистерезиса, то он может быть связан как с наличием определенной пористости, так и с возможностью существования в волосе различных форм связанной воды. Однако подобного явления не наблюдается для сорбции воды в переосажденном кератине волоса, что дает основание предположить, что гистерезис связан именно с наличием пористости.

Использованные в работе методы вакуумной гравиметрии позволили детально изучить кинетику процесса сорбции паров

воды. По кинетическим кривым были определены эффективные коэффициенты диффузии воды в объеме волоса, которые составили $5 \dots 10 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ – для волос различного типа. Изучение температурной зависимости скорости диффузии показало, что энергия активации диффузии для пигментированных и седых волос также существенно различается – 44,3 кДж/моль для темно- и светло-русых волос и 26,0 кДж/моль – для седых и осветленных, что, по-видимому, также является проявлением структурных различий этих типов волос.

Данные по пористости волос были получены нами методами низкотемпературной адсорбции инертного газа: аргона. По изотермам адсорбции Ar были рассчитаны функции распределения пор по размерам [10] (рис.2 – кривые распределения пор по размерам, полученные из данных низкотемпературной адсорбции Ar для здоровых пигментированных (1) и седых волос (2)).

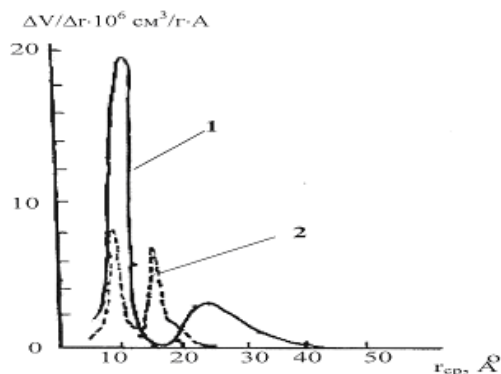


Рис. 2

Полученные данные свидетельствуют о том, что здоровые пигментированные волосы содержат поры двух характеристических размеров: $8 \dots 10 \text{ Å}$ и $25 \dots 30 \text{ Å}$, причем первые преобладают. В случае седых волос количество пор с размером $8 \dots 10 \text{ Å}$ намного меньше, чем для пигментированных волос. Видимо, с этим обстоятельством также связаны различия в сорбционно-диффузионных свойствах седых и пигментированных волос. Далее изучение сорбции и диффузии красителей в волосах показало, что лучше и быстрее адсорбируются красители с молекулярными размерами, не превышающими $6 \dots 8 \text{ Å}$. Молекулы с

размерами более 10 Å характеризуются низкими значениями адсорбции и низкими коэффициентами диффузии, что согласуется с приведенными выше данными.

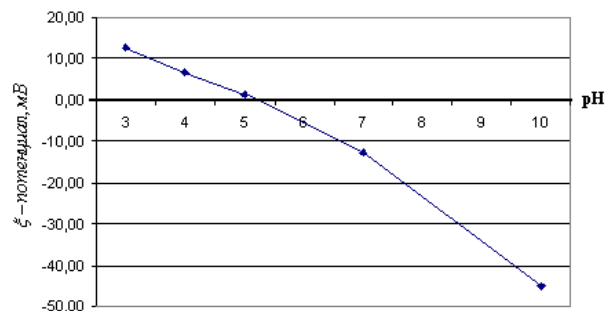


Рис. 3

Одним из важных факторов в технологии крашения волос является поверхностный потенциал волоса. Данные измерения потенциалов течения приведены на рис.3 – зависимость ζ -потенциала волоса от pH. Видно, что ζ -потенциал существенно зависит от pH раствора. Изоэлектрическая точка для волоса находится вблизи $\text{pH}=5$. Существование изоэлектрической точки связано с природой поверхности белка [11]. Следует отметить, что такое поведение характерно и для других белковых волокон, например, шерсти [12].

Изучение механизмов связывания молекул красителей различных классов с кератином волоса изучали спектроскопическими методами. Величину сорбции красителей на волосе определяли по убыли концентрации красителя и соответственно уменьшению его оптической плотности в растворе. В данной работе использовали следующие красители: нитрокрасители – (2-(4-амино-2-нитроанилино) этанол; катионные – (5-[[4-(диэтиламино)фенил]азо-1,4-диметил-1,2,4-триазолий] метилсульфат; основные – [[4-бис(4-диэтиламино) фенил]метилден-2,5-цикло-гексадиен-1-илиден] диэтиламмоний хлорид; дисперсные – 1-метиламино-4-(2-оксиэтил-амино) антрахинон; кислотные – кислотный фиолетовый антрахиноновый. Крашение проводили при различных значениях pH: 4, 7 и 9 (при одинаковых экспериментальных условиях). Полученные данные величины сорб-

ции красителей различного класса на человеческих волосах представлены на рис.4.

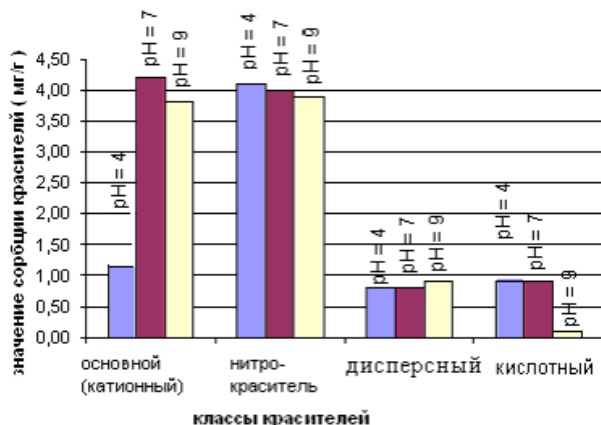


Рис. 4

Из рис. 4 видно, что основные (катионные) красители наиболее хорошо сорбируются (в слабокислой среде) на волосах, затем в порядке убывания идут: нитропроизводные ароматических аминов, дисперсные и кислотные красители.

Сорбция как катионных, так и основных красителей сильно зависит от pH среды. Это связано с тем, что основные (катионные) красители закрепляются на волосах в результате электростатического (ионного) взаимодействия между функциональными группами белковой субстанции волоса и окрашенным катионом молекулы красителя. В результате происходит образование ионных связей между катионом красителя и карбоксильными группами белковой субстанции волоса. Как было отмечено выше, поверхностный потенциал волоса в нейтральной среде имеет отрицательный заряд, а в слабокислой – положительный заряд. Поэтому низкие значения сорбции катионного красителя в кислой среде объясняются тем, что уменьшается число центров образования ионных связей между катионом красителя и карбоксильными группами на поверхности волоса, соответственно в нейтральной среде увеличивается сродство красителя к волосу.

Для нитрокрасителей, согласно полученным экспериментальным значениям, сорбция красителя практически не зависит от изменений pH красящего раствора. Механизм образования связей между молеку-

лой красителя и белковой субстанции волоса можно объяснить тем, что в растворе молекула красителя слабо ионизирована, pH среды существенно не влияет на показатели сорбции.

Сорбция дисперсного красителя также не зависит от величины pH красящего раствора. Это объясняется тем, что процесс крашения заключается в самопроизвольном переходе недиссоциированных молекул красителя из окрашивающего состава в волос и взаимодействие красителя с белковой субстанцией волоса идет за счет образования водородных связей.

Из рассмотренного набора красителей хуже всего окрашивают волосы кислотные красители, которые представляют собой растворимые соли органических кислот, главным образом, сульфокислот. Компенсирующим катионом является катион натрия, поэтому данные красители проявляют свойства сильных электролитов. Обычно в текстильной промышленности крашение такими красителями проводят в сильнокислой среде в присутствии минеральных кислот при повышенных температурах. Разумеется, для косметического применения такие условия крашения неприемлемы.

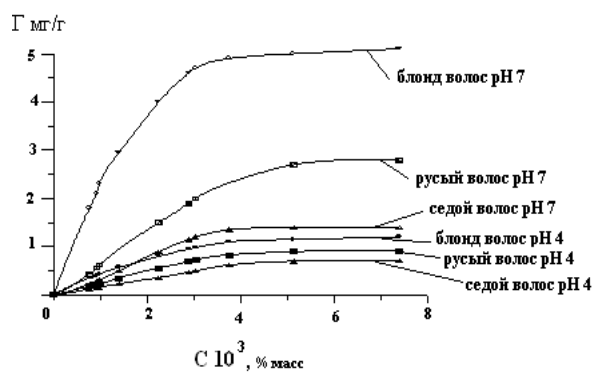


Рис. 5

На рис. 5 представлены изотермы сорбции катионного красителя для блондированных, русых и седых волос. Важно отметить, что величина сорбции катионных красителей для различных типов волос (при одинаковых экспериментальных условиях) заметно различается. В нейтральной среде (pH=7) сорбция уменьшается в

ряду: осветленные волосы – русые – седые. Аналогичная зависимость наблюдается и в слабокислой среде (рН=4).

В свете изложенных выше представлений о различиях в диффузионно-сорбционных свойствах волос различного типа и строения красителя данный факт не представляется неожиданным.

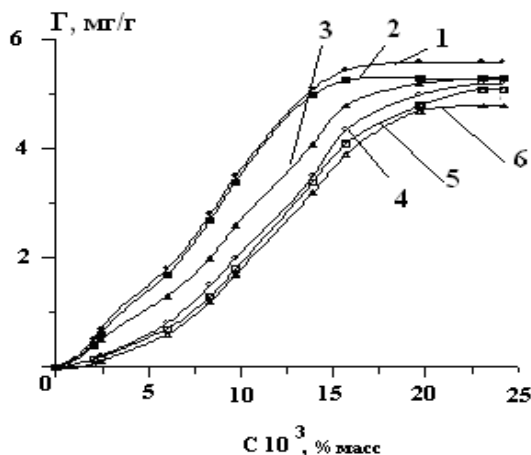


Рис. 6

Несколько неожиданным в этом плане представляется поведение нитрокрасителя, изотермы сорбции которого приведены на рис.6 (при рН=4 на волосах 1 – блондированных, 2 – русых, 3 – седых; рН=7 на волосах 4 – блондированных, 5 – русых, 6 – седых). Видно, что они также имеют s-образный характер и их форма практически не зависит ни от типа волос, ни от рН-среды. Такое поведение можно связать, в частности, с отмеченными выше особенностями ионизации этоксилированной аминокислоты в растворе и относительно малыми размерами самой молекулы этого красителя, позволяющими ей легко проникать в объем волоса.

Детальное изучение физико-химических закономерностей и механизмов крашения человеческих волос позволяет нам в существенной мере оптимизировать технологию крашения в рамках отмеченных выше жестких ограничений на условия проведения процесса.

Перспективным представляется, в частности, применение красителей других типов, например, индигоидных, для которых необходима стойкость обеспечивает-

ся за счет мягкого окисления кислородом воздуха или применения красителей природного происхождения, которые по существующим представлениям безвредны для здоровья.

Потенциальный интерес представляют также технологии, связанные с осаждением на волосах нерастворимых комплексов красителей, с органическими и неорганическими лигандами. Таким образом, можно ожидать, что дальнейшее развитие технологий производства и потребления красок для волос будет связано с новыми исследованиями механизмов крашения, с одной стороны, и с преодолением традиционной консервативности красочного рынка, с другой.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена специфика технологии крашения белковых волокон натурального волоса и определены ее отличия от технологий крашения волокон белкового происхождения шерсти и шелка.

2. Исследованы процессы гидратации волос различного типа. Предложен механизм протекания физико-химических процессов в зависимости от типа волос на основании полученных изотерм сорбции воды волосом и изучения кинетики данного процесса.

3. Методами низкотемпературной адсорбции аргона была определена удельная поверхность и пористость волос различного типа и установлена взаимосвязь между размером пор и эффективностью диффузии молекул красителей различного размера.

4. Определены механизмы связывания молекул красителя и белковой субстанции волоса в процессе крашения волос. Изучены физико-химические закономерности крашения волос красителями различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Council Directive of July 1976 on the approximation of the law of the Member State relating to cosmetic products (76/768/ЕЕС)-OJL262,27.9.1976. P.169.

2. Павлов С.А., Путина Н.В. Окрашивание волос: технология и творчество. – Часть 1. //Les Nouvelles Esthetiques (русское издание). №1, 2005. С.128...134, там же: Часть. №2 (том 1), 2005. С.108...113, там же: Часть 3. №3, 2005. С.152...162.
 3. Корбет Д.Ф. В кн.: Химия синтетических красителей / Под ред. К.Венкатарамана. – Т.5. – Л.: Химия, 1977. С.128...136.
 4. Павлов С.А., Путина Н.В. Физико-химия человеческого волоса. //Les Nouvelles Esthetiques (русское издание). – 2004, №5. С.128...134.
 5. Экспериментальные методы в адсорбции / Под ред. Ю.С.Никитина и Р.С.Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990.
 6. Павлов С.А., Шевченко И.Н., Павлова Л.В., Путина Н.В. Изучение меланина человеческого волоса. Спектральные, парамагнитные, оптические свойства и фотохимические реакции // Успехи химии и химической технологии. Вып. 14. Ч.6. – М., 2000. С. 56...58.
 7. Павлов С.А., Диеперов К.В. Очерки по косметике: рынок, технологии, творческий выбор. – М.: "2D-Systems", 2005.
 8. Бройер М., Бюра Е., Фуксон А. // Вода в полимерах / Под ред. Г.Е. Заикова. – М.: Мир, 1984. С.304...314.
 9. Рагольская Е.А., Павлов С.А., Телешов Э.Н. Механизм сорбции воды в гидрофильных мембранах. // Докл. АН СССР. – 1989. Т.306, №5. С.1168...1172.
 10. Шевченко И.Н., Авинкина Е.А., Путина Н.В., Павлов С.А. Структура и пористость седых и здоровых волос и их диффузионно-сорбционные свойства // Успехи химии и химической технологии. Вып. 14. Ч.6. – М., 2000. С. 59...61.
 11. Финкельштейн А.В., Птицин О.Б. Физика белка. – М.: Книжный дом "Университет", 2002.
 12. Сафонов В.В. Химическая технология отделочного производства. – М.: Изд-во МГТУ им. Косыгина, 2002.
- Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов МГТУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 01.12.06.
-