

УДК 677.027

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СПОСОБ КРАШЕНИЯ
ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ ЭКСТРАКТОМ МАРЕНЫ КРАСИЛЬНОЙ**

**MODIFIED METHOD FOR DYEING COTTON FABRICS
BY EXTRACT OF MADDER**

Ф.Р. ТАШМУХАМЕДОВ, М.Ш. ШАРДАРБЕК, Г.О. ТУЛЕНДИЕВА, К.Т. МАХАНБЕТАЛИЕВА
F.R. TASHMUKHAMEDOV, M.SH. SHARDARBEK, G.O. TULENDIYEVA, K.T. MAKHANBETALIYEVA

(Таразский государственный университет имени М.Х.Дулати, Республика Казахстан)
(Taraz State University named after M.Kh.Dulaty, Republic of Kazakhstan)

E-mail: tfarhod88@mail.ru

В работе описана технология крашения хлопчатобумажных тканей экстрактом корня марены красильной и фиксация его на волокне с помощью кремнеземного покрытия, сформированного с использованием коллоидного золь-гель метода. В данном методе применен жидкий раствор силиката натрия в качестве прекурсора для образования кремнеземного покрытия. Рассмотрен двухванный непрерывный способ получения функционального покрытия оксида кремния, которое служит как барьером, так и носителем для красителя. Образование покрытия подтверждено результатами электронной растровой микроскопии, методами энергодисперсионного анализа и инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье. По результатам проведенных исследований составлена математическая модель предлагаемого способа крашения.

The article describes the technology of cotton fabrics with an extract of madder root dye, and its fixation on the fiber through a silica coating formed using a colloidal Sol-gel method. This method uses a liquid solution of sodium silicate as a precursor for the formation of a silica coating. The article considers a two-step continuous method for obtaining a functional coating of silicon oxide, which serves as both a barrier and a carrier for the dye. Evidence of coating formation by this method is presented, which is confirmed by the results of electron scanning microscopy, energy dispersion analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The influence of treatment modes on the coloristic parameters of the colored fabric is investigated. A mathematical model of the proposed method, based on results of experiments, was made.

Ключевые слова: золь-гель метод, экстракт марены красильной, силикат натрия, алюмокалиевые квасцы, лимонная кислота, кремнеземное покрытие.

Keywords: sol-gel method, madder extract, sodium silicate, alum kalum, citric acid, silica coatings.

Известно, что наибольшее количество вредных выбросов при производстве текстильных материалов приходится на этапы крашения и заключительной отделки тканей и пряжи. Конечно, синтетические красители, широко применяемые в колорировании на сегодняшний день, имеют ряд достоинств: 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 они имеют ряд немаловажных недостатков: токсичность производства синтетических красителей и токсичность некоторых классов красителей для человека, а также отсутствие способности к биологическому разрушению, что приводит к осложнению очистки сточных вод. Анализ современного состояния проблемы показывает, что разработка "экологически чистой технологии" крашения хлопчатобумажных тканей подразумевает модификацию технологических процессов путем модернизации оборудования, либо использования менее вредных расходных материалов, а именно красителей растительного происхождения, так как они обладают биологической разлагаемостью и наиболее дружелюбны природе человека, а многие из них обладают еще и комплексом лечебных свойств. Подробное описание, классификация и свойств красителей растительного, и животного происхождения даны Кричевским Г.Е. [1] и Gulrajani M.L. [2]. Наиболее широкое распространение в истории традиционного способа крашения получило растение марена красильная (*Rubia tinctorium*), основными красящими веществами которой являются антрахиноны, а именно ализарин и пурпурин (рис. 1),

также содержатся пурпуроксантин и псевдопурпурин. Корневища данного растения использовались еще с античных времен для окрашивания шелка, хлопка и шерсти. Однако с приходом эры синтетических красителей оно используется в основном в медицинских целях, как противовоспалительный и антиканцерогенный препарат [3...6].

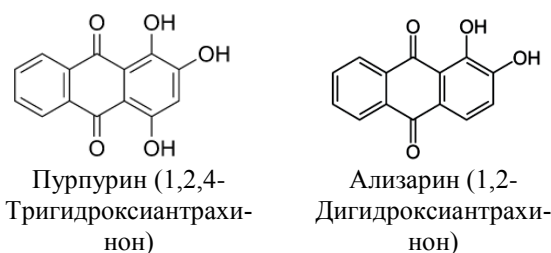


Рис. 1

Крашение тканей мареной красильной всегда сопровождается использованием протрав для получения водонерастворимых лаков в структуре волокна. Известны работы по изучению влияния концентрации и вида протравы на устойчивость окраски тканей, окрашенных мареной красильной [7...10]. Однако анализ литературных источников показал, что традиционная технология крашения натуральными красителями подразумевает только периодический способ. В работе предложен непрерывный способ крашения натуральными красителями с использованием золь-гель метода. Золь-гель метод позволяет получить барьерное кремнеземное покрытие, которое служит дополнительным средством фиксации красителя на волокне и препятствует его выходу из текстильного субстрата.

В качестве объекта исследования использована 100%-ная хлопчатобумажная отбеленная ткань артикула 1030 с поверхностной плотностью 147 г/м². Использованы следующие реактивы: силикат натрия –

натриевая соль метакремниевой кислоты с плотностью $1,36 \text{ г/см}^3$, содержит в себе также посторонние примеси оксидов кальция, железа и алюминия; лимонная кислота 100% в виде порошка с растворимостью в воде 133 г/100 мл; экстракт марены красильной (АО "Вифитех", Россия), полученный из корневищ растений, также используемый в фармакологии; алюмокалиевые квасцы $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ были выбраны в качестве протравы, так как данная соль не искажает цвета красителя; дистиллированная вода. Образцы ткани размером 250×250 мм промывали в дистиллированной воде при 40°C , далее сушили в термощкафу 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 $\frac{1}{2}$ 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°C . Одновременно с этим готовили раствор для второй ванны, содержащий лимонную кислоту (20...50 г/л) и $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, с постоянной концентрацией 10 г/л. 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 мин с последующим отжимом, сушкой и термической обработкой при температуре $120\text{...}160^\circ\text{C}$ в течение 90 с. После термообработки образцы подвергали промывке раствором, содержащим ПАВ (2 г/л), при температуре 40°C , с последующей промывкой в обычной и дистиллированной воде. После промывки образцы отжимали и сушили при комнатной температуре в течение суток [11]. Определение прочности окраски к трению проводили на

приборе ПТ-4 ГОСТ Р ИСО 105-X12-99 "Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению". Определение прочности ткани на разрыв проводили на разрывной машине РТ-250М в соответствии с ГОСТ 3813-72. "Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении". Измерение интенсивности окраса проводили на лейкометре Carl Zeiss согласно ИСО 105-J02-87 "Материалы текстильные. Метод определения белизны". Для исследования изменения структуры волокна после обработки использовали растровый электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-5500LV (Япония), оснащенный энергодисперсионным анализатором JED-2300 Analysis Station. Для исследования образования функциональных групп и химических связей после обработки ткани использован метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) с применением FTIR спектрометра Nicolet Thermo Scientific 6700 (США). Для выявления влияния режимов обработки на выход красителя во время воздействия влажно-тепловых воздействий использован метод испытаний устойчивости окрасок к поту согласно ГОСТ 9733.6-83. На основе полученных экспериментальных данных составлены математические модели (по полному факторному эксперименту) непрерывного процесса крашения на основе модифицированного золь-гель метода с использованием программного обеспечения научных исследований MatLab и получены оптимальные значения концентрации жидкого стекла и лимонной кислоты и температурных режимов термической обработки. В качестве выходного параметра контролировали разрывную нагрузку окрашенной ткани по основе и интенсивность окраски полученных образцов. Результаты измерения показателей устойчивости окраски к сухому и мокрому трению, интенсивности окраски, разрывной нагрузки и параметров обработки приведены в табл. 1.

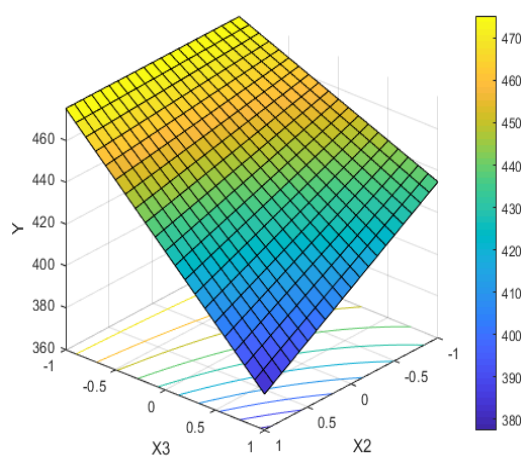
№	Концентрация, г/л		Температура термообработки, °С	Показатели				
	Na ₂ SiO ₃	кислота		К/С	разрывная нагрузка, Н		устойчивость окраски к трению, балл	
					по основе	по утку	сухому	мокрому
1	100	50	160	0,46152	388,8	226,4	5	4
2	100	50	120	0,51376	462,2	305,4	5	3/4
3	100	20	160	0,64314	457,4	207,4	5	3/4
4	100	20	120	0,69955	497,4	292,3	5	3/4
5	50	50	160	0,50088	365,9	189,1	5	4
6	50	50	120	0,51779	488,3	290,1	5	4
7	50	20	160	0,56889	411,6	238,1	5	4
8	50	20	120	0,57339	452,4	277,3	5	4
Контр.	0	0	0	0,00971	232	221	-	-

По результатам проведенного трехфакторного эксперимента составлена математическая регрессионная модель зависимости разрывной нагрузки (1) и интенсивности окраски (2) от концентрации жидкого

стекла X₁, концентрации лимонной кислоты X₂ и температуры термической обработки X₃ и составлены графики зависимости (рис. 2-а и 2-б):

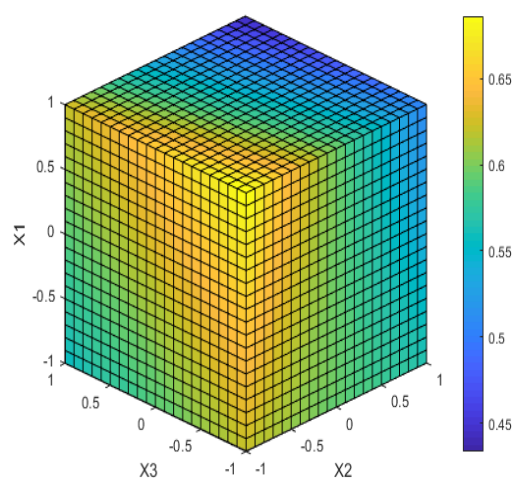
$$Y_{\text{раз}} = 440,5 - 14,2 \cdot X_2 - 34,575 \cdot X_3 - 14,375 \cdot X_2 \cdot X_3, \quad (1)$$

$$Y_{\text{К/С}} = 0,55987 - 0,0614 \cdot X_2 - 0,0325 \cdot X_3 - 0,0305 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (2)$$



$$Y_{\text{раз}} = 440,5 - 14,2 \cdot X_2 - 34,575 \cdot X_3 - 14,375 \cdot X_2 \cdot X_3$$

а)



$$Y_{\text{К/С}} = 0,55987 - 0,0614 \cdot X_2 - 0,0325 \cdot X_3 - 0,0305 \cdot X_1 \cdot X_2$$

б)

Рис. 2

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.

Данный факт может быть связан как с разрушением целлюлозы при воздействии кислот и воздействия высоких температур, так и уменьшением подвижности волокон относительно друг друга, за счет уплотнения структуры кремнеземного покрытия. При анализе влияния термической обработки на интенсивность окраски необходимо учитывать вид красителя. Так, для образцов, окрашенных экстрактом марены

красильной, повышение как температуры, так и концентрации кислоты приводит к уменьшению интенсивности, что может быть связано с разрушением красителя, перехода его в область желтого цвета, или разрушения от воздействия высокой температуры. Однако также выявлено, что обработка более высокой температурой ведет к уплотнению структуры кремнеземного покрытия, что препятствует выходу красителя из волокна, что подтверждается увеличением устойчивости окраски к мокрому трению, а также подтверждается пре-

дыдущими исследованиями с использованием красителей, не имеющих средства с волокном [12]. Еще одной возможной причиной улучшения устойчивости окраски к трению является повышение прочности самого барьерного покрытия и его фиксации на волокне за счет более высокой температуры. Данный факт подтверждается испытаниями устойчивости окрасок к поту, результаты которого приведены в табл. 2. Для наглядности также показаны результаты аналогичного исследования, но уже с другим растительным красителем.

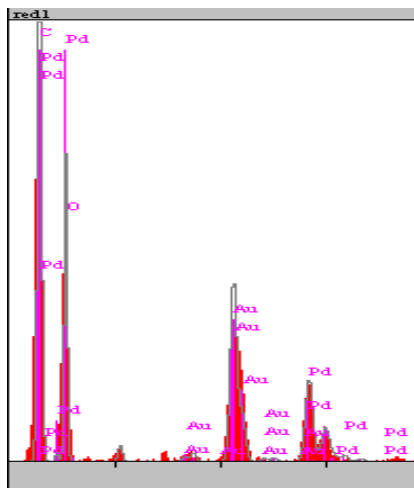
Т а б л и ц а 2

Краситель	№	Концентрация, г/л		Т, °С	Устойчивость к поту
		Na ₂ SiO ₃	Кислота		
Экстракт марены красильной	1	100	50	160	4/5
	2	100	50	120	3/4
	3	100	20	160	4/5
	4	100	20	120	3/4
	5	50	50	160	4/5
	6	50	50	120	3/4
	7	50	20	160	3/4
	8	50	20	120	3/4
Медный комплекс хло-рофилла (желтый)	1	100	50	160	4/5
	2	100	50	120	4
	3	100	20	160	4/5
	4	100	20	120	4
	5	50	50	160	4/5
	6	50	50	120	4
	7	50	20	160	4/5
	8	50	20	120	3/4

По результатам измерений выявлено, что образцы обработанные при температуре 120°С, показывают худшие показатели устойчивости окраски, чем образцы, обработанные при температуре 160 °С.

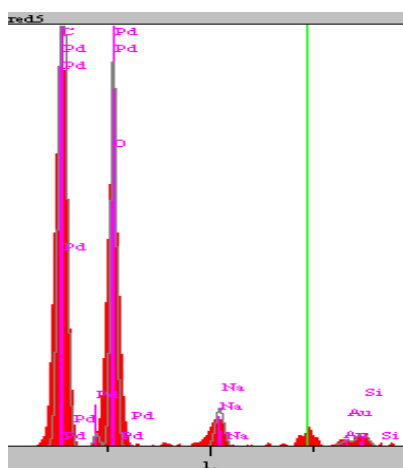
Анализ состава образцов методом EDX показал содержание кремния 0,621 и 0,254% от массы для образцов №1 и №5 соответственно. В данном случае это обозначает увеличение содержания оксида кремния на волокне с повышением концентрации силиката натрия в первой ванне. Помимо кислорода, углерода и кремния в образцах присутствует натрий. Возможно, что во время промывки не был удален весь цитрат натрия, образуемый в ходе реакции

между силикатом натрия и лимонной кислотой. Присутствие таких элементов, как золото и палладий, объясняется способом подготовки исследуемых образцов к электронной микроскопии. В процессе подготовки на образцы наносится токопроводящее покрытие для предотвращения разрушения и электризуемости органических волокон хлопка. Результаты EDX-анализа для образцов №1 и №5, окрашенных мареной красильной, приведены на рис. 3-а и 3-б соответственно. Анализ структуры поверхности в разном увеличении указывает на присутствие покрытия либо пленки из оксида кремния.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Atomic Wt %	Conc	Units
C	Ka	88,27	80,006	55,640	wt.%
O	Ka	23,79	16,120	14,934	wt.%
Na	Ka	5,57	0,493	0,656	wt.%
Si	Ka	3,85	0,163	0,265	wt.%
Pd	La	47,09	1,562	9,625	wt.%
Au	La	10,90	1,656	18,880	wt.%
			100,000	100,000	wt.%

а)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Atomic Wt %	Conc	Units
C	Ka	70,19	72,925	47,840	wt.%
O	Ka	33,52	21,879	19,119	wt.%
Na	Ka	12,15	1,179	1,480	wt.%
Si	Ka	5,51	0,254	0,390	wt.%
Pd	La	52,54	1,884	10,952	wt.%
Au	La	11,68	1,879	20,219	wt.%
			100,000	100,000	wt.%

б)

Рис. 3

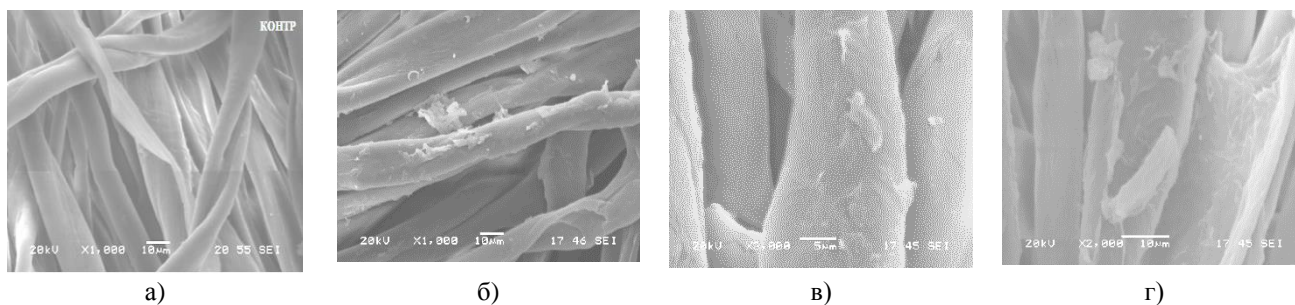
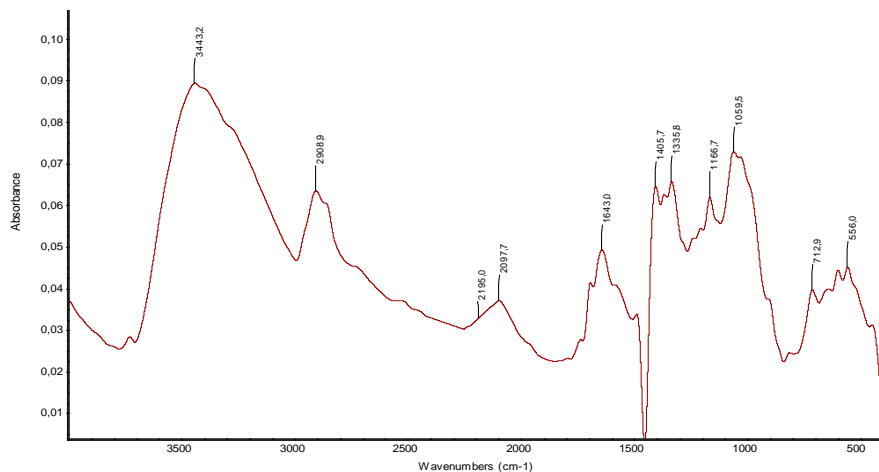


Рис. 4

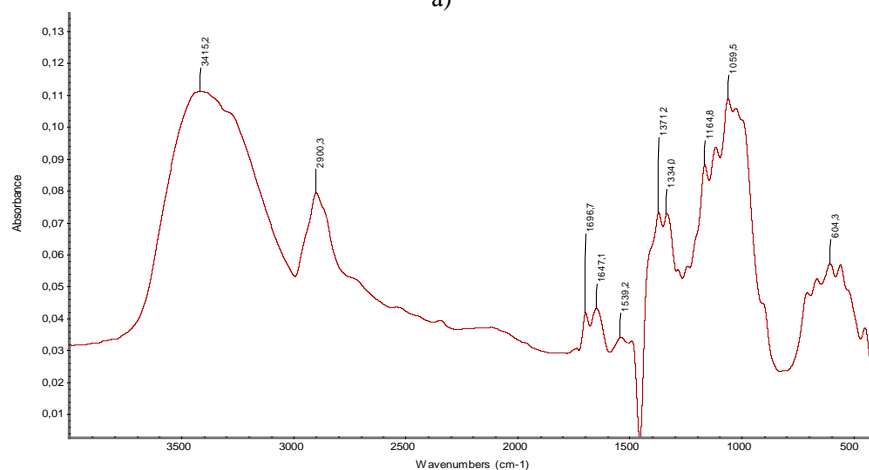
Снимки для красных образцов в разном масштабе приведены на рис. 4-б, 4-в, 4-г. Для сравнения приведен снимок необработанного образца 4-а. Для определения состава и наличия химических соединений использован метод FTIR-спектрометрии.

Кривые спектров поглощения окрашенных и неокрашенных образцов представлены на рис. 5-а и 5-б. Отсутствие пиков в области 1870...1770 cm^{-1} говорит об отсутствии солей цитрата натрия либо об их ма-

лом количестве, пики в точках 667 cm^{-1} для красных образцов указывают на наличие тетрапиролов, что подтверждает присутствие красителя. Пики в пределах 3382...3442 cm^{-1} свойственны гидроксильным группам целлюлозы. По результатам ИК-спектрометрии можно сделать вывод, что покрытие из оксида кремния присутствует, о чем говорит наличие пика в точке 3760 и 2097 cm^{-1} .



а)



б)

Рис. 5

ВЫВОДЫ

1. Реакция поликонденсации и переход прекурсора в оксид кремния происходит на границе раздела волокно-раствор, а не в пропиточной ванне.

2. Результаты FTIR-спектроскопии и SEM подтверждают, что происходит фиксация красителя на волокне при помощи полученного покрытия.

3. В процессе исключено использование вредных компонентов. Так, экстракт марены красильной обладает антиканцерогенным и фунгицидным свойствами, алюмокалиевые квасцы в случае открытых ран обладают кровоостанавливающей и обеззараживающей функциями.

4. Использование данного способа крашения не снижает прочностных свойств субстрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Г.Е. Возрождение природных красителей. – М.: Publitrprint, 2017.
2. Gulrajani M.L. Present status of natural dyes // Indian journal of fibre and textile research. – № 26, 2001. P. 191... 201.
3. Manojlovic N.T., Solujic S., Sukdolak S., Milosev M. Antifungal activity of Rubia tinctorum, Rhamnus frangula and Caloplaca cerina // Fitoterapia. – V. 76, Iss. 2, 2005. P. 242...246.
4. Kalyoncu, F., Cetin, B. and Saglam, H. Antimicrobial activity of common madder (Rubia tinctorum L.) // Phytother. Res. – V. 20, 2006. P. 490...492.
5. Jouada H., Halouib M., Rhiouanib H., Hilalyb J.El, Eddouksa M. Ethnobotanical survey of medicinal plants used for the treatment of diabetes, cardiac and renal diseases in the North centre region of Morocco (Fez–Boulemane) // Journal of Ethnopharmacology. – V.77., 2001. P. 175...182.
6. Shilpa P.N. Ameliorative effect of methanol extract of Rubia cordifolia in N-nitrosodiethylamine-induced hepatocellular carcinoma // Pharmaceutical Biology. – V. 50, Iss. 3, 2012. P. 376...383.

7. Manhita A., Ferreira V., Vargas H., Ribeiro I., Candeias A., Teixeira D., Ferreira T., Dias C.B. Enlightening the influence of mordant, dyeing technique and photodegradation on the colour hue of textiles dyed with madder – A chromatographic and spectrometric approach // *Microchemical Journal*. – V.98, Iss. 1, 2011. P. 82...90.

8. Ford L., Henderson R., Rayner C., Blackburn R. Mild extraction methods using aqueous glucose solution for the analysis of natural dyes in textile artefacts dyed with Dyer's madder (*Rubia tinctorum* L.) // *Journal of Chromatography A*. – V.1487, 2017. P.36...46.

9. Yusuf M., Shahid M., Khan I., Mohammad F. Dyeing studies with henna and madder: A research on effect of tin (II) chloride mordant // *Journal of Saudi Chemical Society*. – V. 19, 2015. P. 64...72.

10. Shahid M., Wertz J., Degano I., Aceto M., Ibrahim Khan M., Quye A. Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles: A review // *Analytica Chimica Acta*. – V. 1083, 2019. P.58...87.

11. Ташмухамедов Ф.Р., Кутжанова А.Ж. Применение натуральных красителей в золь-гель способе крашения целлюлозных текстильных материалов // *Вестник Алматинского технологического университета*. – 2018, №3. С. 27...31

12. Ташмухамедов Ф.Р., Кутжанова А.Ж. Применение золь-гель методов в крашении текстильных материалов // *Вестник Алматинского технологического университета*. – 2016, №4. С.5...11.

REFERENCES

1. Kricheskiy G.E. *Vozrozhdenie prirodnykh krasiteley*. – M.: Publitrprint, 2017.

2. Gulrajani M.L. Present status of natural dyes // *Indian journal of fibre and textile research*. – № 26, 2001. P. 191... 201.

3. Manojlovic N.T., Solujic S., Sukdolak S., Milosev M. Antifungal activity of *Rubia tinctorum*, *Rhamnus frangula* and *Caloplaca cerina* // *Fitoterapia*. – V. 76, Iss. 2, 2005. P. 242...246.

4. Kalyoncu, F., Cetin, B. and Saglam, H. Antimicrobial activity of common madder (*Rubia tinctorum* L.) // *Phytother. Res*. – V. 20, 2006. P. 490...492.

5. Jouada H., Halouib M., Rhiouanib H., Hilalyb J.El, Eddouksa M. Ethnobotanical survey of medicinal plants used for the treatment of diabetes, cardiac and renal diseases in the North centre region of Morocco (Fez–Boulemane) // *Journal of Ethnopharmacology*. – V.77., 2001. P. 175...182.

6. Shilpa P.N. Ameliorative effect of methanol extract of *Rubia cordifolia* in N-nitrosodiethylamine-induced hepatocellular carcinoma // *Pharmaceutical Biology*. – V. 50, Iss. 3, 2012. P. 376...383.

7. Manhita A., Ferreira V., Vargas H., Ribeiro I., Candeias A., Teixeira D., Ferreira T., Dias C.B. Enlightening the influence of mordant, dyeing technique and photodegradation on the colour hue of textiles dyed with madder – A chromatographic and spectrometric approach // *Microchemical Journal*. – V.98, Iss.1, 2011. P. 82...90.

8. Ford L., Henderson R., Rayner C., Blackburn R. Mild extraction methods using aqueous glucose solution for the analysis of natural dyes in textile artefacts dyed with Dyer's madder (*Rubia tinctorum* L.) // *Journal of Chromatography A*. – V.1487, 2017. P.36...46.

9. Yusuf M., Shahid M., Khan I., Mohammad F. Dyeing studies with henna and madder: A research on effect of tin (II) chloride mordant // *Journal of Saudi Chemical Society*. – V. 19, 2015. P. 64...72.

10. Shahid M., Wertz J., Degano I., Aceto M., Ibrahim Khan M., Quye A. Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles: A review // *Analytica Chimica Acta*. – V. 1083, 2019. P.58...87.

11. Tashmukhamedov F.R., Kutzhanova A.Zh. *Primenenie natural'nykh krasiteley v zol'-gel' sposobe krasheniya tsellyuloznykh tekstil'nykh materialov* // *Vestnik Almatinskogo tekhnologicheskogo universiteta*. – 2018, №3. S. 27...31

12. Tashmukhamedov F.R., Kutzhanova A.Zh. *Primenenie zol'-gel' metodov v krashenii tekstil'nykh materialov* // *Vestnik Almatinskogo tekhnologicheskogo universiteta*. – 2016, №4. S. 5...11.

Рекомендована кафедрой технологии текстильной промышленности и материаловедения. Поступила 20.01.20.