

УДК 677.21.027.423.13

**ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТОВ И АМИНОКИСЛОТ
НА КРАШЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ВОДОРАСТВОРИМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ***

В.В.САФОНОВ, И.М.ШКУРИХИН

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина)

Известно, что добавки ферментов различных классов могут влиять на стадии подготовки текстильных материалов, взаимодействуя с субстратом, а также при одновременном белении и крашении целлюлозных волокон [1]. Было выявлено, что наибольшей эффективностью обладают амилолитические ферменты. Однако представляет интерес изучение влияния этих соединений на эффективность крашения уже подготовленных целлюлозных текстильных материалов и выявление подходов для изучения механизма их влияния на крашение.

Нами использовались подготовленные хлопчатобумажная ткань бязь арт.276/150 и льняная ткань арт.05102, красители различной структуры – активные: красно-фиолетовый 2КТ, фиолетовый 4К, ярко-красный 6С, алый 4ЖТ, бирюзовый 23Т; прямые: красно-фиолетовый 4КМ светопрочный, диазосиний 3 и оранжевый.

Крашение проводили периодическим способом по стандартным методикам НИИОПиК [2] при содержании красителя в основных ваннах 1% от массы волокна. Фиксацию активных красителей осуществляли по двухстадийной технологии, а при крашении прямыми красителями для улучшения интерпретации результатов опытов, получения сравнительных данных, закрепление окраски не проводили. Фер-

менты и другие биологически активные вещества вводили в красильную ванну вместе с красителями.

Изменение содержания красителя на волокне оценивали спектрофотометрически по ранее разработанной методике [4]. Оценка устойчивости окраски к мокрым обработкам проводилась в соответствии с ГОСТ 9733.4—83.

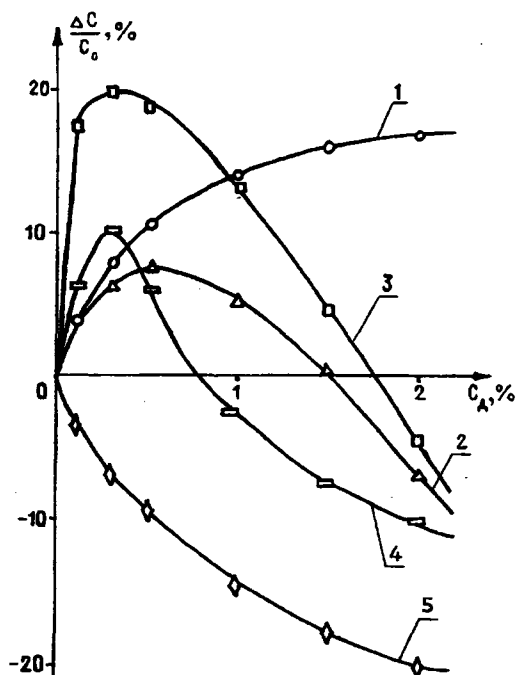


Рис. 1

* В экспериментальной части работы принимала участие студентка В.А. Беззубцева.

На рис.1 представлено влияние добавок амилолитического фермента амилосубтелина Г10Х на изменение крашиваемости льняной ткани активными красителями в координатах: $\Delta C/C_0$ – изменение содержания красителя на волокне относительно стандартного образца; C_{ϕ} – концентрация фермента. Кривая 1 соответствует активному алому 4ЖТ; 2 – активному красно-фиолетовому 2КТ; 3 – активному фиолетовому 4К; 4 – активному красному 6С; 5 – активному бирюзовому 23Т.

Результаты показывают, что добавление амилолитического фермента даже в небольших количествах оказывает заметное влияние на крашиваемость ткани. Структура активных красителей, в свою очередь, также заметно влияет на их фиксацию волокном. Так, в случае активного 4ЖТ (кривая 1), содержащего винилсульфоновую группу, наблюдается монотонное увеличение содержания красителя на волокне с увеличением содержания фермента в красильной ванне.

Однако для большинства красителей наблюдается экстремальная зависимость изменения крашиваемости целлюлозного материала от содержания фермента в красильной ванне. Кривые 2...4 показывают, что с увеличением концентрации фермента до 0,5...1% от массы волокна интенсивность окраски возрастает на 5...15%. Затем следует уменьшение эффективности и при концентрациях выше 1,5...2% наблюдается ухудшение крашиваемости по сравнению со стандартным образцом. Такая зависимость была справедлива независимо от типа активных групп в молекуле активного красителя и содержания ионов металлов. В случае активного бирюзового 23Т (кривая 5) увеличение интенсивности не наблюдается, кривая изменения интенсивности монотонно уменьшается.

Аналогичные концентрационные зависимости были получены и для других изученных ферментов, α -амилазы: целловиридина Г20Х. Это позволяет предположить, что существенную роль при крашении в этих условиях играет сорбция ферментов поверхностью целлюлозного волокна, изменяющая тем самым средство

красителя к волокну. Действительно, известно, что амилолитические ферменты катализируют процессы гидролиза полисахаридов, к которым относится и целлюлоза, а первой стадией гетерогенного катализа является сорбция адсорбата субстратом [5].

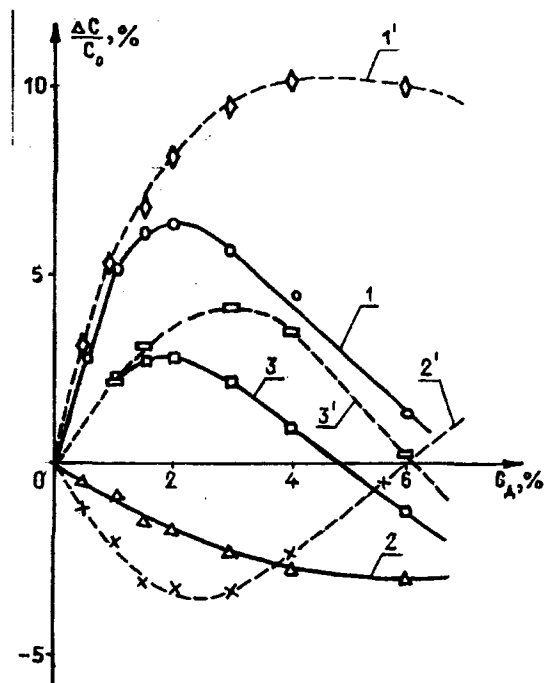


Рис. 2

Для проверки предположения о сорбции белков поверхностью волокна было изучено влияние различных аминокислот (компонентов белков) на процессы крашения целлюлозных волокон. На рис.2 изображена зависимость изменения крашиваемости хлопчатобумажных тканей, окрашенных прямыми красителями, от концентрации добавки β -аланина (кривые 1,2,3) и глутаминовой кислоты (кривые 1',2',3'). Кривые 1 и 1' соответствуют прямому оранжевому; 2 и 2' – прямому красно-фиолетовому 4КМ светопрочному; 3 и 3' – прямому диазосинему 3.

Из полученных данных следует, что введение аминокислот способствует изменению крашиваемости хлопчатобумажной ткани прямыми красителями. Сравнивая кривые 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3', можно заключить, что характер кривых больше за-

висит от структуры красителя, а не от вида аминокислоты. В случае прямого оранжевого с увеличением концентрации аминокислоты окрашиваемость образцов увеличивается (кривые 1 и 1'). Аналогичная зависимость наблюдается и для прямого диазосинего 3 (кривые 3 и 3'). Тогда как в случае прямого красно-фиолетового 4КМ светопрочного, представляющего внутрикомплексное металлосодержащее соединение, сорбция в присутствии аминокислот уменьшается (кривые 2 и 2').

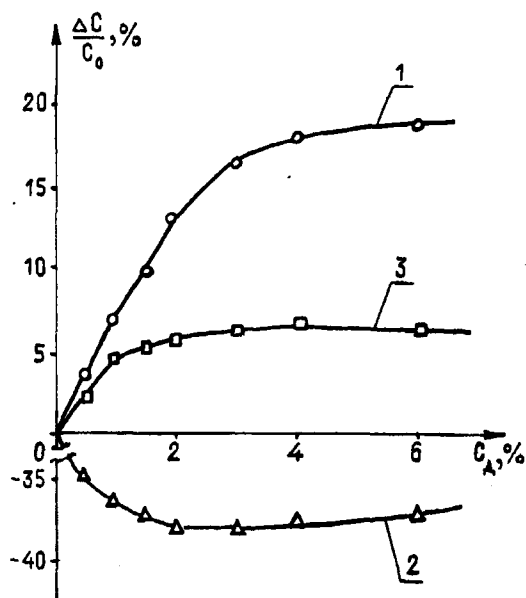


Рис. 3

Было изучено влияние аминокислоты более сложного строения (цистеина) на изменение окрашиваемости хлопчатобумажных тканей теми же прямыми красителями. Результаты представлены на рис.3 (обозначение кривых такое же, как и на рис. 2). Из сравнения рис.2 и 3 виден аналогичный характер концентрационных зависимостей, свидетельствующий об определяющем влиянии амино- и карбоксильных групп на взаимодействие с красителями на поверхности волокна. Абсолютные значения изменения окрашиваемости позволяют сделать вывод, что и структура аминокислот влияет на сорбцию прямых красителей.

Значение константы pK^1 цистина составляет 1,92, тогда как у β -аланина и глутаминовой кислоты она составляет 3,55 и 4,25 соответственно, что может влиять на образование водородных связей между красителем и аминокислотой, адсорбированной на волокне.

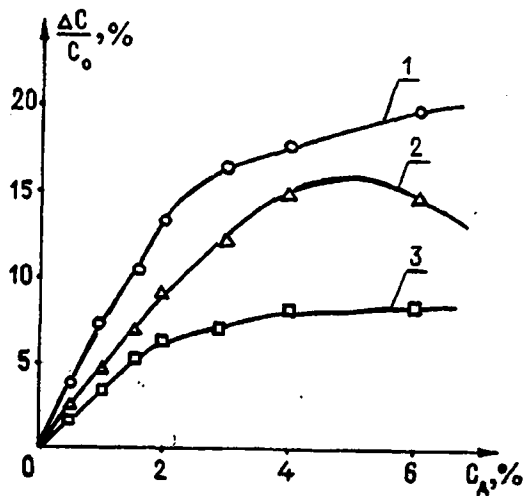


Рис. 4

С целью решения вопроса о роли функциональных групп проведены серии опытов по изучению влияния соединения имеющего и аминогруппу, и кислотные группы в составе молекулы Н-кислоты на окрашиваемость целлюлозных волокон прямыми красителями. Некоторые результаты показаны на рис. 4. Кривая 1 соответствует прямому оранжевому, 2 – прямому красно-фиолетовому 4КМ светопрочному, 3 – прямому диазосинему 3.

Из сравнения рис. 2,3 и 4 видно, что концентрационная зависимость изменения окрашиваемости целлюлозного волокна для неметаллосодержащих красителей прямого оранжевого (кривые 1 и 1') и прямого диазосинего 3 (кривые 3 и 3') одинакова – с увеличением содержания аминокислоты сорбция красителя возрастает. В случае металлосодержащего красителя – прямого красно-фиолетового 4КМ светопрочного (кривая 2, рис. 4), в присутствии β -аланина, глутаминовой кислоты и цистина окрашиваемость уменьшается, а в случае Н-кислоты возрастает. Это, по-видимому, объясняется ароматическим

строением молекулы Н-кислоты, а также наличием гидроксильной группы и сульфогрупп в составе молекулы.

Проверка прочности окраски к мокрым обработкам может косвенно характеризовать вид связи между красителем и воло-

ном. В табл. 1 показаны величины прочности окрасок к стирке при 60°C образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенных прямыми красителями.

Таблица 1

Сд, %	Прочность образцов, окрашенных прямыми красителями в присутствии аминокислот											
	β-аланин			глутаминовая кислота			цистин			Н-кислота		
	1*	2*	3*	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	4/4	2/3	3/3	4/4	2/3	3/3	4/4	2/3	3/3	4/4	2/3	3/3
0.5	4/4	3/3	3/3	4/4	3/3	3/3	4/4	3/3	3/3	3/4	3/2	4/2
1.0	4/4	3/3	3/3	4/4	3-4/3	3/3	4/4	3-4/3	3/4	3/4	4/2	3/2
1.5	3/4	4/3	3/3	3-4/4	4/3	4-3/3	4/4	4/4	4/3	3/3	4/2	2/2
2.0	3/4	4/4	3/3	3-4/4	4/3	4/3	4/4	4/4	3/3	3/4	4/3	2/2
4.0	3/3	4/4	4/3	3-4/4	4/3	3/3	4/4	4/3	3/3	3/4	4/2	3/3
6.0	3/3	4/4	4/3	3/3	4/3	3/3	4/4	4/3	3/3	2/4	3/2	3/3

Примечание. 1* – прямой оранжевый; 2* – прямой красно-фиолетовый 4КМ светопрочный; 3* – прямой диазосиний 3.

Из сравнения данных табл.1 можно сделать вывод, что характер связи красителя с поверхностью волокна, по видимому, не изменяется и обуславливается водородными и межмолекулярными связями, то есть аминокислоты, сорбированные поверхностью целлюлозных волокон, связаны с прямыми красителями теми же связями. Некоторое уменьшение прочности полученных окрасок при повышении сорбции можно объяснить полимолекулярной сорбцией красителя и, следовательно, более слабыми связями красителя с волокном.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние природы и концентрации амилолитических ферментов на изменение окрашиваемости целлюлозных текстильных материалов активными красителями, предложен механизм их действия и показана возможность их практического использования в процессах крашения.

2. Изучено влияние различных аминокислот на эффективность крашения цел-

люлозных волокон прямыми красителями, показана зависимость их действия от строения и концентрации аминокислот, строения прямых красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанян В.И., Чешкова А.В., Лебедева В.И. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997, №1. С. 55...58.
2. Активные красители. Каталог НИИОПиК // Министерство химической промышленности в/о Союзанилпром. – 1980.
3. Прямые красители. Каталог НИИОПиК // Министерство химической промышленности в/о Союзанилпром. – 1980.
4. Сафонов В.В., Лаврова Н.К. // Химическая промышленность. – 1991, №7. С. 67.
5. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. – М.: Мир, 1966.
6. Антонов В.К. Химия протеолиза. – М.: Наука, 1991. С. 26.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 09.11.00.