

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет технологий и управления
имени К.Г. Разумовского
(Первый казачий университет)»



На правах рукописи

Шагина Надежда Александровна

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ПРИРОДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
В КОЛОРИРОВАНИИ ТЕКСТИЛЯ**

Специальность 05.19.02 – Технология и первичная обработка
текстильных материалов и сырья

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2015 г.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)» и в ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный технический университет»

- Научный руководитель** - доктор технических наук, профессор
Кричевский Герман Евсеевич
- Официальные оппоненты** - доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Химические технологии
и дизайн текстиля» ФГБОУ ВПО «Санкт-
Петербургский государственный университет
технологии и дизайна»,
Киселев Александр Михайлович
- кандидат технических наук, с.н.с.
ЦНИИШерсть (г. Москва)
Молоков Владислав Леонидович
- Ведущая организация** - ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Защита состоится «24» сентября 2015 г. в 12-00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.144.06 в ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан «__» _____ 2015 года

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

Е.А. Кирсанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с ухудшающейся экологической обстановкой в стране и мире, человечество оказалось вынужденным вновь вернуться к услугам природы. Страны Европы стараются ограничить потребление изделий, выработанных с помощью синтетических красителей и дубителей. Всемирная организация «ЮНЕСКО» в 2002 году приняла план о поставке на мировые рынки экологически чистой продукции, так называемом экотекстиле.

К началу XX века синтетические красители почти полностью вытеснили из практики природные. Причиной тому было развитие химической промышленности, повышение автоматизации и механизации производства, появление новых видов тканей – смесовых. Синтетические красители обеспечивают более яркие и устойчивые к погодным и другим условиям окраски при практически неограниченной цветовой гамме.

Но производство использования синтетических красителей создает экологические проблемы и риски, поскольку сами синтетические красители и продукты их разложения имеют различный уровень токсичности, вплоть до канцерогенности.

Исследования по применению растений в качестве сырья красителей и дубителей продолжают вестись во всем мире, о чем говорят работы.

Возрождение интереса ко всему природному наблюдается последние 15 – 20 лет, что обусловлено требованиями к экологии. Одним из наиболее крупных импортеров красителей и дубителей растительного происхождения являются США – около 3500 тонн в год; страны ЕС – 5538.

В России после 1991 года практически произошло исчезновение анилино-красочной промышленности и производства отечественных синтетических красителей, но не велись работы по производству природных красителей растительного происхождения. Притом, что в южных районах России произрастает множество красителеносных растений, безвредных для человека и природы.

Данное исследование ставит перед собой решение региональной задачи – разработки экологичной эффективной технологии колорирования текстильных материалов из шерсти дагестанских пород овец с помощью красителей и дубителей, сырьем для которых являются растения широкого ассортимента, обильно произрастающие на Кавказе и в республике Дагестан в частности.

Решение этой задачи имеет не только важное научное, технологическое, но и социальное значение, так как позволит создать в дотационной республике новые рабочие места и необходимую для региона и для всей Российской Федерации ценную конечную продукцию.

Растительные красители и дубители отличаются от синтетических не только экологической безопасностью, но и рядом других преимуществ. В отличие от индивидуальных по химическому строению синтетических веществ, растительные красители сопровождает целый набор природных дубящих,

красящих веществ. Сложный состав красящего вещества позволяет получить красочные художественные эффекты, какие не всегда могут дать синтетические красители. Природные красители и дубители позволяют придавать оригинальную красивую окраску текстильному материалу. Растительные красители подвержены биологическому разложению, в некоторых случаях отходы производства рационально использовать в качестве удобрения на сельхозугодьях. Производство и использование растительных красителей потребует создания дополнительных рабочих мест в сельском хозяйстве (выращивание, обработка и сбор сырья), текстильном и кожевенном производстве, пищевой и фармацевтической промышленности.

Данные исследования направлены на разработку технологии промышленного использования и применения растительных красящих и дубящих веществ в производстве (крашение шерсти и изделий из шести дагестанских овец).

Степень разработанности темы определена направлением исследования, которое заключается в поиске новых способов крашения натуральных тканей из природных волокон шерсти природными красителями.

Крашением текстиля люди занимались еще издревле, вплоть до второй половины XIX века, до появления дешевых и простых в применении ярких синтетических красителей. Совершенно иной подход научного сообщества к вопросу крашения растительными красителями из тканей натуральных волокон начался примерно лет двадцать назад, когда проблемы экологии стали выходить на первый план. Среди российских ученых, занимающихся изучением этой проблемы, следует выделить Кричевского Г.Е., Ковтун Л.Г. Научные труды Болотова В.М. посвящены изучению растительного сырья, в качестве источника пищевых красителей. В 50-х годах XX века российским ботаником Гроссгеймом А.А. была изучена и подробно описана флора Кавказа, в том числе и растения, используемые в качестве красящего и танидоносного сырья. Среди зарубежных исследователей изучением растительных красителей занимаются Ashis Kumar Samanta, Padma S Vankar, S Gupta, K. Nakagawa, M. Sugita и другие.

Целью исследования является разработка технологии колорирования белковых волокон растительными экстрактами, полученных из растений, произрастающих на территории Республики Дагестан;

Задачи исследования:

исследование химического состава, строения красящих и дубящих веществ таких растений как, зверобой продырявленный, барбарис, горец птичий, чертополох поникающий, айва дикая;

экспериментальное изучение красящих и дубящих свойств тех или иных растений, разработка технологии колорирования растительными экстрактами шерсти;

изучение влияния рН-среды и вида протравы на формирование цветов и оттенков окраски при крашении растительными красителями шерстяной ткани и шубной овчины;

оценка устойчивости окраски растительными красителями на текстиле к мокрому и сухому трению, свету и светопогоде;

разработка способов извлечения красящих и дубящих веществ из растений Республики Дагестан;

обоснование экологической составляющей при колорировании растительными красителями белковых волокон.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Изучены растения Республики Дагестан как источник сырья для производства растительных красителей для крашения текстиля: зверобой, птичий горец, чертополох, барбарис, айва дикая как таннидосодержащее сырье;

2. Разработан метод получения сухих экстрактивных веществ растительного происхождения, содержащих красители и дубители;

3. Изучены способы крашения и установлен механизм (химизм) формирования окраски на шерсти, полученной с помощью растительных красителей с протравами различной химической природы;

4. Определено изменение количественного содержания растительных флавоноидов в процессе крашения;

5. Разработанная научно–обоснованная технология крашения позволяет получить качественную окраску на белковых шерстяных волокнах природными красителями, извлеченными из растений Республики Дагестан;

6. Спектральный анализ растительных экстрактов доказал одновременное наличие в них красящих и дубящих веществ, что позволяет применять технологию крашения для широкого ассортимента тканей из шерсти и изделий из них;

7. Впервые дана характеристика пород овец Республики Дагестан, волокна которых можно использовать для получения полуфабрикатов, окрашенных растительными красителями;

8. Разработана экологичная технология крашения шерсти из дагестанских пород овец.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты исследования позволят расширить научные представления о способах извлечения экстрактивных веществ, способах крашения текстильных материалов из шерсти растительными красителями. Полученные исследования могут быть использованы не только в текстильной промышленности, но и в других отраслях народного хозяйства.

С целью расширения ассортимента красителей и дубителей проведено изучение состава, свойств и способов извлечения красящих и дубящих веществ из местного (Республики Дагестан) сырья, повышения качества окраски и более эффективном использовании сырьевых ресурсов. Проведено комплексное

исследование в области применения растительных красителей и дубителей для крашения изделий в текстильном производстве. Доказана целесообразность внедрения результатов исследования в производство экологических текстильных материалов.

Методология и методы исследования включают в себя общенаучные методы исследования. Метод формализации использовался при написании химических формул веществ и при описании химического взаимодействия растительных красителей с белковой структурой волокна. К экспериментальным методам исследования можно отнести наблюдение за изменением окраски и сравнение с другими окрашенными образцами. Для обоснования выводов использовался метод дедукции. Применение указанных методов, а также анализ обширного фактического материала позволил обеспечить объективность полученных выводов и результатов.

В процессе исследования применялись стандартные методы определения показателей физико-механических свойств волокнистого материала, в том числе с использованием прибора Ксенотест для определения светостойкости, также весовые методы аналитической химии. Методы спектрального анализа с применением приборов Datacolor, современные спектрофотометры «Панорама флюорат», «ShimadzuUV– 3600» и другие современные измерительные средства. Методы математического моделирования проводились на персональном IBMPC с процессором IntelCore 2 с помощью специально написанной программы на языке Паскаль.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные материалы исследования представлены и получили положительную оценку на ежегодных научно-технических конференциях ДГТУ (2005-2012); на региональных научно-практических конференциях Технологического факультета ДГТУ (2005-2007, 2012); на семинарах кафедры «Технологии легкой индустрии» ДГТУ; на Международной научно-практической конференции «Государственная программа развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на 2008-2012 годы» (Пенза, 2008); на Международной научно-практической конференции «Пищевая промышленность и агропромышленный комплекс: достижения, проблемы, перспективы» (Пенза, 2008); на Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы техники и технологии» (Шахты, 2008); на IV Международной научно-практической конференции «Новые технологии и материалы легкой промышленности» (Казань, 2008); на Международной научно-практической конференции «Теоретические знания в практические дела» (Омск, 2009); на II и III Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: реальность и будущее» (Невинномысск, 2009, 2010); на Всероссийском смотре-конкурсе научно-технического творчества «Эврика» (Новочеркасск, 2012); на Международной научно-практической конференции «Медтекстиль» (Москва, 2012); на Всероссийской олимпиаде развития народного хозяйства (Москва, 20011, 2013 гг.); на Международном Салоне изобретений и инновационных

технологий «Архимед» (Москва, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.). По итогам диссертационных исследований опубликованы шесть статей в журналах рецензируемых ВАК, получено два патента на изобретение и одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, выигран грант Главы Республики Дагестан в области науки.

Публикации и заявки на изобретения. По материалам диссертационного исследования опубликовано 29 работ, из них 7 в журналах, входящих в перечень ВАК России. Получено два патента РФ на изобретение и одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка используемой литературы (159 источников) и приложений. Диссертационное исследование представлено на 134 страницах, содержит 20 таблиц, 18 рисунков и 36 формул.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность данного исследования, рассмотрены цели и задачи диссертационной работы, практическая значимость, научная новизна работы.

В I главе дана историческая справка использования растительных красителей и дубителей в странах Азии, Египте, на Руси и на Кавказе. Представлен перечень красящих и дубящих растений Дагестана. Дана классификация и подробная характеристика основных видов растительных красителей и дубителей, приведены химические формулы красящих и дубящих веществ, входящих в состав тех или иных видов растений.

В данной главе приведена характеристика овчинно-шубного сырья, дано описание основных дагестанских пород овец, из шерсти которых производятся материалы, окрашенные растительными красителями.

Во II главе обоснован выбор вида текстиля и шубной овчины как объектов исследования. В качестве объектов исследования были выбраны образцы шерстяной ткани из шерсти дагестанских пород овец. Проведена сравнительная характеристика волосяного покрова грозненской, дагестанской горной, лезгинской, тушинской и андийской пород овец.

В данной главе разработана методика извлечения экстрактивных веществ из красящих растений, методика получения сухого растительного красителя, методы спектрального анализа растительных красителей и окрашенных образцов, методика количественного анализа флавоноидов при крашении шерсти растительными красителями в пересчете на рутин. С учетом экологической безопасности и безопасности для здоровья человека разработан метод определения общего содержания меди в структуре шерстяного волокна после крашения и протравливания растительными красителями.

В III главе описаны основные результаты исследования, в том числе метод получения сухих растительных экстрактов, спектральный анализ растительных красителей и окрашенных образцов, количественный анализ

флавоноидов при крашении растительными красителями, влияние минеральных протрав на крашение шерстяной ткани, проведена оценка устойчивости окраски к физико-механическим воздействиям, свету и стирке, разработана технология крашения шерстяной ткани, а также шубного полуфабриката растительными красителями, рассчитаны массы неорганических остатков, присутствующих в шерстяном волокне до и после окрашивания.

Технология извлечения красителей и дубителей из растительного сырья и доведение их до технической формы.

Одной из целей данного исследования является разработка технологии получения высококонцентрированных экологически чистых растительных экстрактов красителей и дубителей.

Концентрирование растворов достигается путем выпаривания. При выпаривании растворитель (вода) из всего объема при его температуре кипения частично удаляется. Этим выпаривание отличается от испарения, происходящего с поверхности раствора при температурах ниже температуры кипения.

Процесс выпаривания происходит в вакууме при давлении 100 мм. рт. ст. при температуре кипения экстракта 40-45 °С. Выпаривание в вакууме имеет определенные преимущества перед выпариванием при атмосферном давлении. Выпаривание под вакуумом дает возможность проводить процесс при более низких температурах, что важно в случае концентрирования растворов природных веществ, разлагающихся при повышенных температурах. При разрежении увеличивается полезная разность температур между греющим агентом и раствором, что позволяет уменьшить поверхность нагрева вакуумного насоса.

Получаемый после выпаривания продукт подвергают сушке при температуре 60 °С. При высушивании идет процесс удаления влаги из твердого вещества.

В результате получено смолообразное вещество темно-коричневого цвета, хорошо растворимое в воде, с приятным сладковатым запахом, которое представляет собой комплекс красящих веществ зверобоя продырявленного. По виду, запаху и составу напоминает мумие. Выход продукта составил 25,5 % от массы сухого растительного сырья.

Спектральный анализ растительных красителей.

На рисунке 1 приведена кривая поглощения водного раствора красителя птичьего горца в диапазоне волн 190 нм – 850 нм. На кривой наблюдается несколько пиков максимального поглощения в диапазоне длин волн 450 – 600 нм.



Рис. 1. Спектр водной вытяжки птичьего горца

В случае применения различных протрав или рН-среды крашения краситель птичьего горца дает целый набор «мягких» цветов и оттенков. Это обусловлено тем, что ион металла и краситель образуют комплексы различного строения, которые формируют на волокне окраски различных цветов.



Рис. 2. Спектр водной вытяжки зверобоя продырявленного

Положение максимумов зависит от строения молекулы красителя. В зверобое содержится гиперин — 4,4 5,5 7,7 – гексаокси – 2,2 – диметил-мезонафтодиантрон. Он относится к конденсированным производным антрахинона, обладает сильно выраженным фотодинамическим эффектом. Кроме гиперина в травезвербоя содержится второй пигмент — псевдогиперин. Содержание этих соединений в траве зверобоя гиперина составляет 0,1 – 0,4 %.

В спектре красящих веществ зверобоя продырявленного наблюдаются полосы при 650 и 830 нм, характерные для колебаний связи $C=C$ ароматических циклов. Полоса поглощения соответствующая $\lambda = 700\text{ нм}$ соответствует колебаниям бензольного кольца.

Наибольшее количество пиков сдвинуто в сторону длинных волн, что дает углубление цвета (батохромный эффект). Это способствует получению более темных цветов при крашении шерстяной ткани, а также шубной овчины.

Несколько максимумов поглощения связано с тем, что в экстракте птичьего горца содержится смесь нескольких красителей. λ_{max} соответствует величине 495-500 нм. Также имеются отчетливо выраженные пики, соответствующие $\lambda = 450 - 460\text{ нм}$ и $\lambda = 535 - 540\text{ нм}$. Далее небольшие пики сдвигаются в сторону более длинных волн.

На рисунке 2 приведена кривая поглощения водного раствора красителя зверобоя в диапазоне волн 190 нм – 850 нм. На кривой наблюдается несколько пиков максимального поглощения в диапазоне длин волн 500 – 660 нм.



Рис. 3. Спектр водной вытяжки чертополоха

Эти данные свидетельствуют о возможности получения разных цветов в промежуточных зонах, соответствующих зеленовато-синему, желтому, оранжевому цвету. Полоса поглощения около 840 нм обусловлена колебанием γ (СН) для цис-двойной связи.

Айва дикая. На рисунке 4 приведена кривая поглощения водного раствора красителя айвы дикой в диапазоне волн 190 нм – 850 нм. Максимальный пик приходится на $\lambda = 480$ нм, следующий ярко выраженный пик соответствует $\lambda = 540$ нм, также наблюдается пик при $\lambda = 450$ нм. Диапазон интенсивного поглощения экстракта айвы дикой лежит в области от 400 нм до 640 нм. Далее наблюдаются пики, обращенные в сторону более длинных волн. Следовательно, краситель айвы дикой окрашивает белковые волокна шерсти в темные тона.



Рис. 4. Спектр водной вытяжки листьев айвы.

Следовательно, эти группы и отразились на спектре в виде определенных пиков. Так, пик при $\lambda = 540$ нм соответствует таким органическим соединениям, как пирокатехин и пирогаллол. Они и оказывают дубящий эффект. На спектре айвы дикой отчетливо виден небольшой пик при $\lambda = 600$ нм. Эта полоса связана с поглощением бензольной группы.

Барбарис обыкновенный. На рисунке 5 приведена кривая поглощения водного раствора красителя барбариса обыкновенного в диапазоне длин волн 190 нм – 850 нм. Как видно из спектральной кривой поглощения, диапазон интенсивного поглощения лежит в области от 570 нм до 680 нм. В этой области наблюдается несколько пиков, которые достигают максимума при $\lambda = 620$ нм. На кривой спектра вытяжки барбариса в области 420 – 450 нм наблюдается

На рисунке 3 представлен спектр водной вытяжки чертополоха в диапазоне длин волн 190 – 836 нм. λ_{max} соответствует величине 530 – 536 нм. Также имеются пики при $\lambda = 490, 600$ нм и еще несколько небольших пиков.

В экстракте айвы дикой содержатся дубильные вещества, которые в своей структуре имеют функциональные группы: -ОН, -СООН и другие. Эти группы, связываясь с функциональными группами коллагена кожной ткани ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$), оказывают дубящий эффект.

небольшой, но отчетливо заметный пик. Возможно, экстракт барбариса, помимо берберина ($\lambda = 40\text{ нм}$), содержит антраценпроизводные.

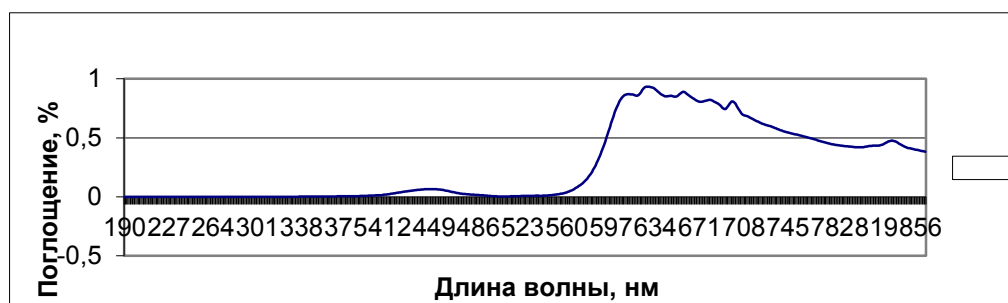


Рис. 5. Спектр водной вытяжки барбариса.

Спектральный анализ окрашенных образцов тканей из шерсти. В данном случае окрашенные растительными красителями образцы оценивались на спектрофотометре DataColor на кафедре «Химические технологии и нетканые материалы» ФГБОУ ВПО «МГУТУ им. К.Г. Разумовского (ПКУ)». Ниже представлены спектральные кривые отражения образцов, окрашенных красителем, извлеченным из барбариса без протравы и с применением хромовой протравы.

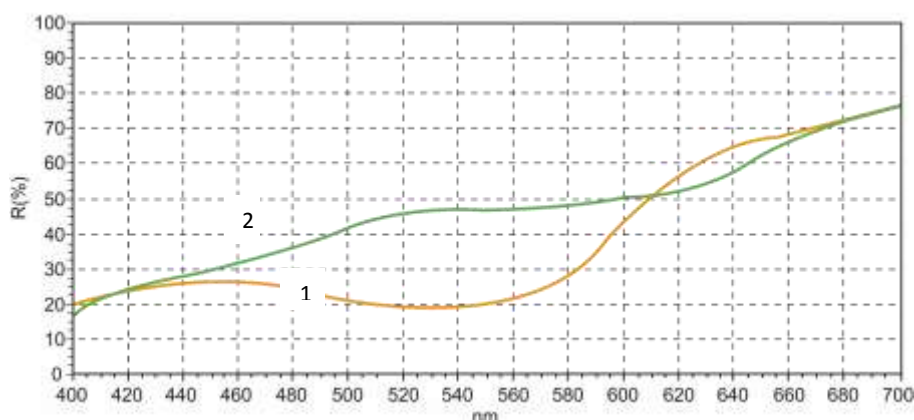


Рис. 6. Спектральные кривые образцов, окрашенных растительным красителем барбариса: 1- без протравы; 2-по хромовой протраве

Как видно из рисунка 6, по спектрам отражения $R(\lambda)$ можно качественно судить о цветовых различиях окрашенных образцов. Величина L характеризует интенсивность окраски и служит мерой светлоты (яркости) образца. При $\Delta L = 0$ образец воспринимается как черный, при $\Delta L = 100$ – белый.

В случае с окрашенными растительным красителем барбариса образцами с протравой и без протравы, $\Delta L_2 > \Delta L_1$, окраска образца №1 будет характеризоваться «синее», образца №2 - «желтое».

Ширину полосы поглощения характеризует величина S . Если $S \rightarrow \infty$, то образцы воспринимаются как ахроматические.

Положение λ_{max} указывает на цветовой тон окраски. Положение λ_{max} окрашенных образцов соответствует цифрам: $\lambda_1 = 536 \text{ нм}$, $\lambda_2 = 460 \text{ нм}$. Таким образом, так как $\lambda_1 > \lambda_2$, образец №1 будет восприниматься – «светлее», а

образец №2 – «темнее»; образец №1 по сравнению с образцом № 2 будет восприниматься «чище».

Оптические характеристики текстильных материалов зависят от ряда факторов. Это концентрация красителя, присутствие его в структуре волокна в виде мономолекул либо в виде ассоциатов, концентрация протравы и т.д. Поэтому точное описание светорассеяния текстильным материалом затруднено.

Количественное определение изменения содержания флавоноидов в красильной ванне в процессе крашения. Флавоноиды – сложные соединения с большим количеством реакционных групп и с широким спектром химических свойств. В большинстве случаев встречаются флаваноиды, производные кверцетина и рутина. Поэтому, количественное содержание флавоноидов в растительных экстрактах проводится в пересчете на кверцетин либо на рутин. Для количественного определения флавоноидов в красильной ванне в качестве раствора сравнения был взят стандартный раствор рутина.

На рисунке 7 представлены спектры поглощения растительного экстракта чертополоха и стандартного раствора рутина.

Из литературных данных известно, что максимум поглощения рутина приходится на длину волны при $\lambda = 412$ нм. Поэтому определение оптической плотности испытуемых растворов проводили при $\lambda = 412$ нм.

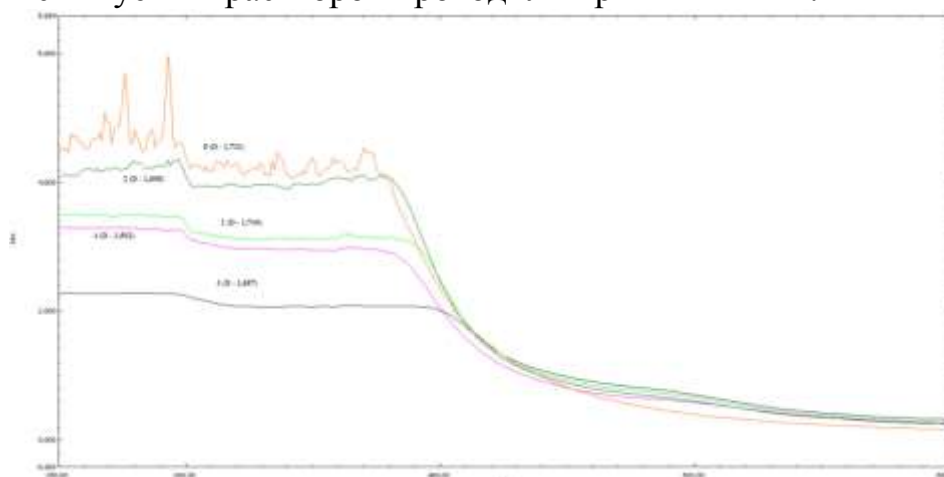


Рис. 7. Спектры поглощения рутина и экстракта чертополоха на разных этапах колорирования.

- 1 – экстракт чертополоха 15 минут крашения; при $\lambda = 412$ нм $D = 1,740$;
- 2 – экстракт чертополоха 30 минут крашения; при $\lambda = 412$ нм $D = 1,695$;
- 3 – экстракт чертополоха 45 минут крашения; при $\lambda = 412$ нм $D = 1,687$;
- 4 – экстракт чертополоха 60 минут крашения; при $\lambda = 412$ нм $D = 1,502$;
- 5 – стандартный раствор рутина; при $\lambda = 412$ нм $D = 1,731$.

Как видно из графика, в процессе колорирования содержание флавоноидов в красильной ванне уменьшается. Это обусловлено диффузией красителя волокном, а затем дальнейшей избирательной сорбцией его на активных группах волокна.

Влияние pH среды на цветовые характеристики окрашенных образцов.

Для определения влияния pH раствора на сорбцию красителя был взят экстракт барбариса. Крашение шерстяной ткани растительным красителем

барбариса проводилось в слабокислой и слабощелочной средах. Крашение проводилось с последующим протравливанием солями алюминия. Результаты испытаний занесены в таблицу 1.

Таблица 1. – Влияние pH раствора красителя барбариса на образование окраски на шерстяном волокне

Исходный экстракт	Среда красильной ванны	Координаты цвета						Полученный оттенок
		L	C	H	ΔL	ΔE	ΔH	
Экстракт барбариса	pH 7	66,9 1	23,1 6	12,8 1				розовый
Экстракт барбариса	pH 5-6	63,9 3	26,0 6	5,91				пепельно-розовый
					-2,98	5,1	7,82	
Экстракт барбариса	pH 4	59,8 3	30,5 3	9,31				грязно-розовый
					-4,1	6,07	0,23	

Для количественного выражения цветовых различий между образцами использовали систему CIELAB, в которой рассчитывали различия по светлоте, насыщенности и цветовому тону. Визуальный анализ окрашенных образцов показал, что среда крашения влияет на окраску. При переходе от нейтральной к кислой среде красильной ванны цвет образца меняется, становится «глубже», насыщеннее, темнее.

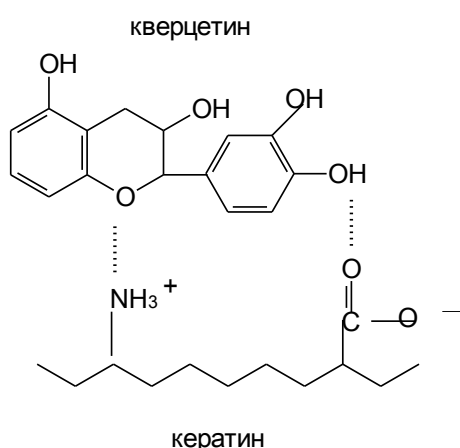


Рис. 8. Механизм взаимодействия молекулы красителя с волокном в слабокислой среде

Общее цветовое различие между образцами $\Delta E = 5,1$ и $\Delta E = 6,07$ определяли как расстояние между двумя цветовыми стимулами в цветовом пространстве. Цветовое различие по светлоте составляет $\Delta L = -2,98$ и $-4,1$, а различия по цветовому тону $\Delta H = 7,82$ и $0,23$. В слабокислой среде практически все аминокислоты шерсти протонируются, т.е. приобретают положительный заряд и готовы взаимодействовать с отрицательно заряженными группами растительного красителя.

Взаимодействие красителя с волокном в слабокислой среде представлено на рисунке 8.

В зависимости от pH среды механизмы взаимодействия молекулы красителя с волокном будут разные.

Влияние минеральных протрав на процесс крашения шерстяной ткани растительным красителем горца птичьего. В качестве источника красящего вещества использовался растительный краситель горца птичьего и в качестве протравы – дихромат калия, сульфат меди и алюмокалиевые квасцы. Поскольку бихромат калия является сильным окислителем, то во время операции «протравливания» может происходить окислительная деструкция кератина шерсти. На волокне шестивалентный хром окисляется до трехвалентного, который и участвует в комплексообразовании. При этом происходит окисление и разрыв дисульфидных связей шерсти. В связи с этим следует использовать крашение с последующим хромированием, так как уже сорбированный на волокне краситель защищает кератин шерсти от окислительной деструкции. А уже на втором этапе идет образование комплекса.

Таблица 2. Влияние вида протравы на цветовые характеристики шерстяной ткани, окрашенной экстрактом птичьего горца

Состав красильной ванны	Координаты цвета						Цвет образца
	X	Y	Z	L	C	H	
Экстракт птичьего горца	37,08	37,45	24,60	67,61	22,38	76,43	бежевый
Экстракт птичьего горца Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	40,48	41,55	20,70	70,56	33,85	84,22	светло-желтый
Экстракт птичьего горца Сульфат меди Уксусная кислота	23,73	25,43	12,05	57,49	30,27	93,16	фисташковый
Экстракт птичьего горца Бихромат калия Уксусная кислота	14,83	14,91	7,95	45,51	22,46	78,98	светло-коричневый
Экстракт птичьего горца Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	13,43	12,56	6,05	44,73	21,49	81,37	серый

Крашение следует вести в слабо кислой среде, т.е. с добавлением уксусной кислоты.

Получение «мягких», естественных окрасок на шерстяном волокне обусловлено как химическим строением природного красителя, так и характером связей красителя с определенным комплексообразователем. Как видно из таблицы 2, наиболее ярким цветом (Y = 41, 55) обладает образец, окрашенный с применением алюмокалиевых квасцов, наиболее светлым (L = 70,56) обладает образец, окрашенный по алюминиевой протраве, наиболее насыщенным – образец, окрашенный с применением сульфата меди (H = 93,16).

Оценка качества окраски шерстяной ткани растительными красителями. Оценку качества окраски проводили согласно ГОСТам. Набор этих ГОСТов входит в комплекс на испытание текстильных материалов по международному стандарту ИСО. С учетом области применения изделий из окрашенной шерстяной ткани к ним предъявляются определённые требования к

устойчивости окраски и производятся соответствующие испытания устойчивости окраски, предъявляются высокие требования к устойчивости окраски к свету, трению и мокрой обработке. Крашение проводилось с последующим протравливанием. Результаты испытаний устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты испытаний устойчивости окраски шерстяной ткани к физико-химическим воздействиям

Краситель	Вид протравы	Цвет образцов	Устойчивость окраски в баллах	
			к трению	
			сухому	мокрому
1	2	3	4	5
Водный экстракт зверобоя	хромовая	коричневый	4/4	3/3
Водный экстракт зверобоя	медная	салатовый	4/4	4/3
Водный экстракт зверобоя	железная	угольный	4/3	3/3
Водный экстракт зверобоя	алюминиевая	светло-желтый	4/5	4/4
Водный экстракт листьев айвы	хромовая	коричневый	3/3	3/2
Водный экстракт листьев айвы	медная	бледно-коричневый	3/4	3/3
Водный экстракт листьев айвы	железная	светло-серый	3/3	3/3
Водный экстракт листьев айвы	алюминиевая	песочный	4/5	4/3
Водный экстракт плодов барбариса	хромовая	насыщенный розовый	5/4	4/4
Водный экстракт плодов барбариса	медная	розовый	5/5	4/4
Водный экстракт плодов барбариса	железная	«пепельная роза»	5/5	4/3
Водный экстракт плодов барбариса	алюминиевая	бледно-розовый	5/5	4/4

Таким образом, устойчивость окраски зависит не только от применяемого растительного красителя, но и от вида протравы.

Разработка технологии крашения растительными красителями шерстяной ткани.

Полученные экспериментальные данные вышеизложенных исследований позволяют предложить технологию колорирования шерстяной ткани растительными красителями из травы птичьего горца, чертополоха и зверобоя продырявленного.

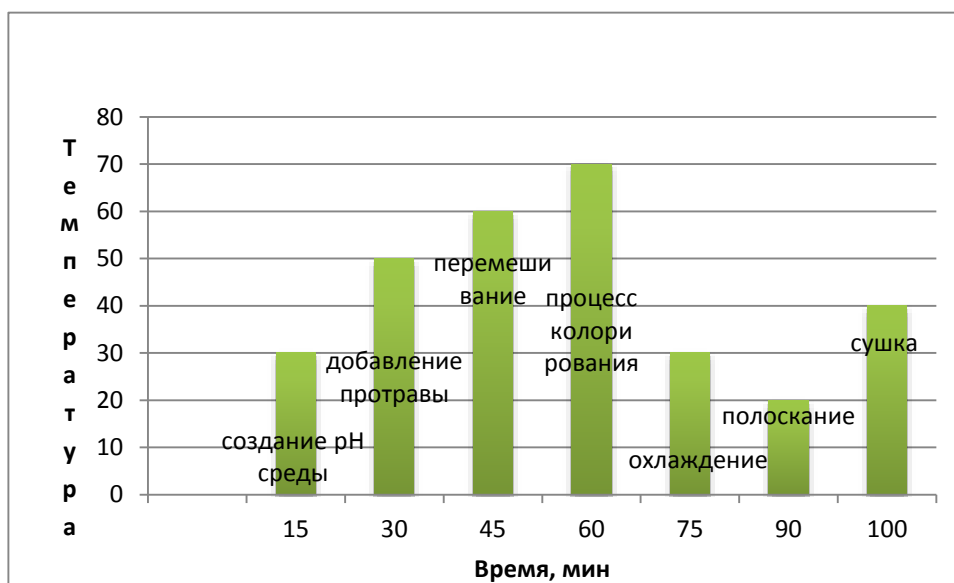


Рис. 9. Технология крашения шерстяной ткани растительными красителями

Крашение шерстяной ткани ведется при температуре 30 – 40°C и постепенно доводится до 80-90°C. Такой режим необходим для предотвращения деструкции шерстяного волокна и получения равномерной окраски. Время крашения 45 мин, концентрация водных экстрактов красителей 1:6 (150 г красильного сырья экстрагируется в воде объемом 1 литр).

Оценка экологичности разработанной технологии крашения шерсти растительными красителями.

Поскольку в разработанной технологии сам процесс крашения дополняется операцией протравливания солями меди с целью повышения устойчивости окраски к стиркам и трению, то необходимо было оценить общее содержание на ткани меди.

Ионы металла переменной валентности, к которым относится и медь, обладая окислительно-восстановительными свойствами, представляют определенную опасность для живых организмов. Не связанный химически с волокном, он может находиться в высокой концентрации.

Однако в результате операции протравливания медь комплекснообразно связывается с красителем и белком шерсти, она иммобилизуется, «обездвиживается» и перестает быть опасной для организма человека, даже если контактирует с кожей человека. Но для полной уверенности в безвредности шерстяной ткани, окрашенной природными красителями с последующей операцией протравливания, нами был произведен анализ общего содержания на ткани меди в форме металла. Для этого проводили опыты по сжиганию образцов шерсти до крашения природными красителями и после крашения и протравливания (30, 40, 60 минут соответственно).

Результаты анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4. Массы неорганических остатков, присутствующих в шерстяном волокне до и после окрашивания

№ образца	Масса золы, мг	Масса меди, мг/10 г	Масса меди, мг/кг
1	0,53	-	-
2	1,222	0,5536	55,36
3	1,261	0,5848	58,48
4	1,323	0,6344	63,44

образец 1 – неокрашенная ткань; образцы 2, 3, 4 – окрашенная ткань, протравленная в течение 30, 40, 60 минут соответственно.

В таблице 5 суммированы сравнительные показатели оценки экологичности разработанной технологии крашения растительными красителями и традиционной технологии крашения синтетическими красителями.

Таблица 5. Оценка экологичности разработанной технологии крашения шерсти растительными красителями

№	Показатели оценки экологических рисков	Растительные красители	Синтетические красители
1	Токсичность в сточных водах	-	+
2	Токсичность на ткани	-	+
3	Токсичность при утилизации	-	+
4	Опасность на производстве для персонала	-	+
5	Токсичность при производстве красителей	-	+

Как можно видеть из данных таблицы 5, по всем показателям разработанная в диссертации технология является экологичной. Исходя из того, что она обеспечивает высокое качество продукции, ее следует широко внедрять в республике Дагестан, решая одновременно и социальную задачу трудовой занятости населения.

Математическое моделирование и оптимизация процесса адсорбции растительного красителя птичьего горца

Цель данной части работы – выявить корреляционные зависимости между факторами, которые оказывают наибольшее влияние на процесс адсорбции растительного красителя птичьего горца, и показателями, которые характеризуют данный процесс, и на основании этого определить область оптимальных значений для выбранных факторов, которые максимизируют степень адсорбции.

В качестве факторов были выбраны время X_1 , температура X_2 и pH среды X_3 . В качестве показателя была выбрана степень адсорбции растительного красителя птичьего горца.

На основании предварительных экспериментальных данных по изучению процесса адсорбции, были выбраны следующие интервалы варьирования: для времени 20-60 мин, для температуры 70-90°C, pH среды 3-7. Уравнение регрессии искали в виде полинома второй степени, с учетом эффектов парного взаимодействия:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_3X_3 + b_{13}X_1X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2$$

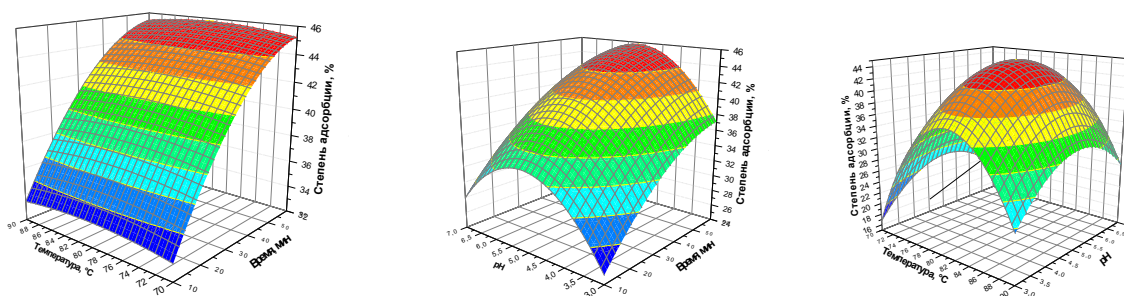


Рис. 10. Степень адсорбции (%) в зависимости от двух факторов: а- температуры и продолжительности процесса; б - pH и продолжительности процесса; в - pH и температуры

Для заданного значения продолжительности адсорбции равного 46 мин проведена оптимизация уравнения. оптимальные значения оказались равными: для температуры 71,1°C, pH среды 5,2 в условиях практического крашения следует использовать интервалы 70-75°C, pH 4,5-5,5.

Выводы

1. Разработана технология колорирования белковых волокон растительными экстрактами, полученных из растений, произрастающих на территории Республики Дагестан;
2. Изучено влияние pH-среды и вида протравы на формирование цветов и оттенков окраски при крашении шерстяной ткани, а также шубной овчины растительными красителями. Показана возможность получения различных цветов и оттенков за счет варьирования pH-среды красильной ванны и вида протравы;
3. Исследовано изменение содержания растительных флавоноидов в красильной ванне на разных этапах крашения и показано, что с увеличением времени количество флавоноидов на волокне возрастает;
4. Проведена оценка устойчивости окраски растительными красителями на текстиле из шерсти к мокрому и сухому трению, свету и светопогоде, показано, что данные соответствуют требованиям экостандарта;

5. Показано, что предельно допустимые концентрации меди на шерстяном волокне при использовании данной технологии колорирования выдерживаются, что соответствует значениям экостандарта;

6. Обоснована целесообразность использования результатов исследования при создании экспериментального участка для малого предприятия по производству экотекстиля, используя разработанные в диссертации технологические режимы получения экстрактов растительных красителей и колорирования ими шерстяной ткани, а также шубной овчины растительными красителями.

7. Показана целесообразность внедрения результатов исследования в производство экологичных текстильных материалов.

Публикации по теме исследования

Статьи, в рецензируемых журналах, входящих в перечень «ВАК РФ»:

1. Шагина Н.А. Определение концентрации ионов тяжелых металлов после протравного крашения растительными красителями в структуре шерстяного волокна. // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2013. – № 28. – С. 106-111

2. Шагина Н.А. Новые технологии в текстильной промышленности. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2008. – № 10. – С. 100 – 101.

3. Шагина Н.А., Кричевский Г.Е. Способ крашения шерстяной ткани растительными красителями // Дизайн и технологии.–2015.–№46(88).–С.48-52

4. Гаджиева А.М., Демирова А.Ф., Шведенко Н.А. (Шагина Н.А.). - Додубливание шубной овчины растительными таннидами. // Кожевенно-обувная промышленность.–2006. – № 5. – С. 38 - 39.

5. Азимова Ф.Ш., Шагина Н.А. Влияние минеральных протрав на процесс крашения шубной овчины растительным красителем кермека. // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. - № 4.- С 33-34.

6. Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Способ крашения шубной овчины растительным красителем зверобоя по алюминиевой протраве. // Кожевенно-обувная промышленность.– 2012. – № 2. – С. 43-44.

7. Азимова Ф.Ш., Гаджибекова И.А., Шагина Н.А. Способ крашения шубной овчины растительным красителем зверобоя // Естественные и технические науки. – 2014. - № 1. – С. 279-281.

Публикации в других научных журналах и изданиях

8. Уруждев Р.С., Шагина Н.А. ИК-спектральные исследования характера взаимодействия растительных красителей с волокном. Сб. тез. докл. XXVIII итоговой науч. - техн. конф. преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ.– Махачкала : ДГТУ, 2007. – Ч.1. - С. 143 - 145.

9.Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Экономическая эффективность переработки овчинно-шубного сырья Республики Дагестан. – Государственная программа развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на 2008-2012 годы : сб. статей междунар. науч. - практ. конф. – Пенза : ПДЗ, 2008. - С. 70 - 71.

10.Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Разработка технологии колорирования ковровой пряжи растительными красителями. Пищевая промышленность и агропромышленный комплекс: достижения, проблемы, перспективы : сб. статей Пмеждунар. науч. - практ. конф. – Пенза : ПДЗ, 2008. - С. 8 - 10.

11.Азимова Ф.Ш., Шагина Н.А. Экология и ренессанс природных красителей. Новые технологии и материалы легкой промышленности : сб. статей IVмеждунар. науч. - практ. конф. студентов и молодых ученых, 21-23 мая 2008 г. – Казань : КГТУ, 2008. – С. 22 - 25.

12.Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Исследования в области использования природных красителей для колорирования ковровой шерстяной пряжи. Молодежь и наука: Реальность и будущее: материалы II международной науч.-практ. конф. Естественные и прикладные науки. Невинномысск: НИЭУП, 2009. – Т. VIII. – С. 255-256.

13.Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Технология крашения шубной овчины растительным красителем зверобоя. Молодежь и наука: Реальность и будущее: материалы III Международной науч.-практ. конф. Естественные и прикладные науки. Невинномысск: НИЭУП, 2010. – Т. V. – С. 143-144.

14.Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Колорирование шерстяной ткани растительными красителями. Сб. работ победителей отборочного тура Всероссийского смотра-конкурса научно-технического творчества студентов вузов «ЭВРИКА», май-июль 2012 г. – Новочеркасск: ЛИК, 2012. – С. 95 – 97.

15.Шагина Н.А. Определение кинетики истощения красильной ванны при колорировании шерстяной ткани растительными красителями. - Сегодня и завтра медицинского и технического текстиля. Роль традиционных и высоких технологий. Медтекстиль – 2012: сб. тезисов докладов междунар. науч.-практ. конф. и школы молодых ученых. – М.: МГУТУ. – 2012. - С. 97.

16. Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. Способ протравного крашения шерстяной ткани растительным красителем чертополоха поникающего. – Пат. № 2493306 Рос. Федерация, МПК Д 06Р 3/20, Д 06Р1/34, заявл. 11.01.12; опубл. 20.09.13. – Бюл. № 26. – 3 с.

17. Шагина Н.А., Пиняскин В.В., Азимова Ф.Ш. – Математическая модель процесса адсорбции растительного красителя на волокне Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015611617 от 02.02.2015

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Олтаржевской Н.Д., а также кандидату технических наук, доценту Ф.Ш. Азимовой за научную консультацию при написании работы.

Шагина Надежда Александровна

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ПРИРОДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
В КОЛОРИРОВАНИИ ТЕКСТИЛЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Усл.-печ. 1,0 п.л. Тираж 70 экз. Заказ №_____

Информационно-издательский центр МГУДТ

117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1

Тел./факс: (495) 506-72-71

e-mail: rfrost@yandex.ru

Отпечатано в ИИЦ МГУДТ