

**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

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
профессор Кричевский Г.Е.

Москва 2015 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ	12
1.1.Исторический опыт использования растительных красителей.....	12
1.2.Красящие и дубящие растения Дагестана.....	24
1.3.Классификация и характеристика основных видов растительных красителей.....	31
1.4.Характеристика и классификация шерсти дагестанских пород овец.....	42
ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ	47
ГЛАВА 2. СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ	48
2.1.Выбор и обоснование вида текстиля и шерсти дагестанских пород овец. Характеристика выбранных материалов.....	48
2.2.Выбор и обоснование красителей, дубителей и протрав.....	51
2.3.Выбор методики извлечения красителей и дубителей из растительного сырья и доведение их до технической формы.....	53
2.4.Выбор и обоснование технологии крашения, дубления и протравления.....	54
2.5.Методики исследования влияния вида протравы и рН среды на процесс крашения шерстяной ткани растительными красителями.....	55
2.6.Методика исследования устойчивости окраски к физико-	

химическим воздействиям и условиям эксплуатации.....	56
2.7.Методы спектрального анализа растительных красителей и окрашенных образцов	57
2.8.Методика количественного анализа флавоноидов при колорировании шерсти растительными красителями.....	58
2.9.Метод определения концентрации тяжелых металлов на шерстяном волокне после окрашивания растительными красителями и протравы.....	59
2.10.Математическая обработка результатов.....	60
ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ.....	62
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЯ РАСТИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.....	63
3.1.Технология извлечения красителей и дубителей из растительного сырья и доведение их до технической формы.....	64
3.2.Спектральный анализ растительных красителей и окрашенных образцов	67
3.3.Взаимодействие растительных флавоноидов с окрашиваемыми материалами	76
3.4.Влияние минеральных протрав на процесс крашения шерстяной ткани растительным красителем извлеченного из горца птичьего	89
3.5.Исследование влияния рН среды на цветовые характеристики окрашенных образцов	94
3.6.Оценка качества шерстяных волокон, окрашенных растительными красителями	96
3.7.Математическое моделирование и оптимизация процесса адсорбции растительного красителя птичьего горца.....	101

3.8.Решение экологических проблем при крашении текстиля из природных белковых волокон красителями растительного происхождения.....	108
3.9.Разработка экологичной технологии крашения растительными красителями.....	113
ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ.....	116
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	133

ВВЕДЕНИЕ

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 [1].

Исследования по применению растений в качестве сырья красителей и дубителей продолжают вестись во всем мире, о чем говорят работы [1, 3, 4, 5].

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 [6].

В России одной из крупных компаний – производителем растительных красителей является «Эко Ресурс» (г. Санкт-Петербург). Компания 2Д-Фарма (г. Москва) производит растительные экстракты, в основном для нужд косметической промышленности. Фирма Аквион (г. Москва) производит растительные красители для пищевой промышленности и растительные

экстракты для косметической промышленности. Компания Грумант (г. Н. Новгород) поставляет растительные экстракты, полученные сверхкритической углекислотной экстракцией крупным отечественным и зарубежным производителям.

Российский рынок растительных экстрактов – один из самых быстрорастущих в мире. Его емкость, по расчетам аналитиков, в 2012 году составила 19 млрд. долларов (700 – 800 тонн), до 2015 года рынок, по расчетам компании «Фармэксперт», будет динамично прирастать на 16-17% [7].

Данное исследование ставит перед собой решение региональной задачи – разработки экологичной технологии колорирования текстильных материалов 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 состоят из целого набора природных дубящих, красящих и сопутствующих веществ. Сложный состав красящего вещества дает красочные художественные эффекты, какие не всегда могут дать синтетические красители. Природные красители и дубители позволяют получить оригинальную красивую окраску текстильному материалу, а также возможность использования для крашения шубной овчины. Растительные красители подвержены биологическому разложению, в некоторых случаях отходы производства рационально использовать в качестве удобрения на сельхозугодьях. К тому же не требуется дополнительных затрат на

производство растительных красителей, так как большинство из них произрастает повсеместно. Производство растительных красителей и дубителей является трудоемкой отраслью народного хозяйства, в связи с чем, обеспечивается возможность создания дополнительных рабочих мест для агропромышленного комплекса (выращивание, обработка и сбор сырья), текстильного, а также кожевенного производства, пищевой и фармацевтической промышленности [8].

Данные исследования направлены на разработку технологии промышленного производства и применения растительных красящих и дубящих веществ.

Степень разработанности темы определена направлением исследования, которое заключается в поиске новых способов колорирования натуральных тканей натуральными красителями, а также в поиске новых растений, способных дать растительный краситель.

Крашением текстиля люди занимались еще издревле, вплоть до второй половины XIX века, до появления дешевых и простых в применении ярких анилиновых красок. Совершенно иной подход научного сообщества к вопросу колорирования растительными красителями натуральных тканей 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 таннидоносного 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 экстрактами, полученных из растений, произрастающих на территории Республики Дагестан;

Задачи исследования:

1. исследование химического состава, строения красящих и дубящих веществ таких растений как, зверобой продырявленный, барбарис, горец птичий, чертополох поникающий, айва дикая;
2. экспериментальное изучение красящих и дубящих свойств тех или иных растений, разработка технологии колорирования растительными экстрактами шерсти;
3. изучение влияния рН-среды и вида протравы на цвета и оттенок окраски при крашении растительными красителями шерстяной ткани и шубной овчины;
4. оценка устойчивости окраски растительными красителями на текстиле к мокрому и сухому трению, свету и светопогоде;
5. разработка способов извлечения красящих и дубящих веществ из растений Республики Дагестан;
6. обоснование экологической составляющей при колорировании растительными красителями белковых волокон (создание замкнутого цикла).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Изучение растений Республики Дагестан – потенциальных красителей для текстиля, а именно: зверобой, птичий горец, чертополох, барбарис, айва дикая как таннидосодержащее сырье;
2. Разработан метод получения сухих экстрактивных веществ, растительного происхождения
3. Изучены способы колорирования и установлен механизм (химизм) формирования окраски на шерсти, полученной с помощью растительных красителей с протравами различной химической природы;
4. В процессе колорирования определено количественное содержание растительных флавоноидов в пересчете на рутин;

5. Получена качественная окраска на белковых волокнах природными красителями, извлеченными из растений Республики Дагестан;

6. Спектральный анализ растительных экстрактов доказал наличие в них красящих и дубящих веществ, что позволяет применять технологию колорирования для широкого ряда белковых волокон;

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

8. Разработана экологичная совмещенная технология дубления и крашения;

Теоретическая и практическая значимость. Результаты исследования позволят расширить научные представления о способах извлечения экстрактивных веществ, способах колорирования текстильных материалов 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 дубящих и красящих 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 колорирования изделий в текстильном производстве. Выявлена целесообразность внедрения результатов исследования в производство экологичных текстильных материалов.

Показано, что дагестанская горная и грозненская породы овец по характеру волосяного покрова являются незаменимым сырьем, из которого также целесообразно вырабатывать шубные полуфабрикаты.

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, также весовые методы аналитической химии. Методы спектрального анализа с применением приборов Datascolor, Панорама флюорат, Shimadzu UV - 3600 и другие современные измерительные средства. Методы математического моделирования проводились на персональном IBM PC с процессором Intel Core 2 с помощью специально написанной программы на языке Паскаль [159].

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 промышленности» 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, выигран грант Главы Республики Дагестан в области науки.

Публикации и заявки на изобретения. По материалам диссертационного исследования опубликовано 30 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 133 страницах, содержит 20 таблиц, 18 рисунков и 36 формул.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

1.1. Исторический опыт использования растительных красителей

Формирование окраски на текстильном материале является одной из главных целевых функций отделочного производства. В процессе крашения текстильному материалу сообщают необходимый колористический, эстетический вид, окраску, цвет, разнообразие которых, теоретически бесконечно может удовлетворять вкусы любого потребителя.

Современная технология колорирования текстильных материалов, опираясь на химию полимеров и красителей, на физическую и коллоидную химию, использует современные достижения науки [1]. В свою очередь, она должна отвечать современным требованиям:

- качество продукции (цветовые характеристики и устойчивость окраски);
- экономичность;
- совершенствование ассортимента красителей;
- автоматизация процессов;
- экологичность.

В зависимости от химического строения и физической структуры волокна, характера переплетения, структуры ткани, ее назначения, экономичности, выбирают различные классы красителей [1, 2].

В настоящее время наблюдается возврат к использованию более безвредных, по сравнению с синтетическими, натуральных красителей, и ведутся исследования по нахождению путей расширения возможностей их применения в текстильной, кожевенно-меховой и других отраслях промышленности.

Как показал анализ литературных источников [3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12] в мире возрос интерес к натуральным красителям растительного происхождения.

Еще за четыре тысячи лет до нашей эры египтяне составили описание, применяемых в Египте растений. Исследователи находят эти записи, сделанные на папирусе, глиняных табличках. Среди находок имеются циновки, окрашенные в красный цвет. Даже в столь далекие времена были освоены способы не только прямого, но и протравного крашения. Так, например, при вскрытии в Египте гробницы принцессы, умершей три тысячи лет тому назад, обнаружили полуистлевшие ткани, окрашенные в синий цвет – цвет индиго. А легендарная египетская царица Клеопатра, огромные богатства которой давали ей право на самые безрассудные поступки, в один прекрасный день приказала выкрасить природным красителем паруса своих кораблей. Один такой парус стоил увесистого золотого слитка. В качестве источников красителей использовали растения: алканну, вайду, куркуму, марену, сафлор [13, 14, 15].

В древности люди применяли только природные красящие вещества. Добывать их научились также в Древнем Египте. Кампешевое дерево и корни марены, индиго, сок акации и ягоды черники, цветы шафрана и резеды - вот что было источником красителей [13].

В Греции о применении растений рассказывают труды ученика великого греческого философа Аристотеля – Теофраста, «отца ботаники», написавшего капитальнейшее сочинение древности по ботанике – «Исследования о растениях», до сих пор еще постоянно переводимое на современные языки [16].

Первая китайская книга о травах (Бень Цао) датирована 2600 г. до нашей эры. В книге описаны около 900 видов растений. Такие книги на протяжении многовековой истории Китая многократно переиздавали; в одной из последних, написанной Ли Шичженем в XVI веке, перечислено уже

1892 растения. В Китае растения использовались в основном для окраски шелковых тканей [17, 18].

В странах Востока также растительные красители имели широкое распространение и применение. В основном использовались такие красильные растения, как индиго, с помощью которого ремесленники получали окраски на хлопке от насыщенного синего до светло-голубого.

Многие азиатские страны, такие как Индия, Китай, Япония, Юго – Восточные страны Азии использовали природный индиго в основном для окрашивания шелка [19, 20].

Красные, розовые и кирпичные цвета получали путем последующего окрашивания шерсти корнями марены; ярко-желтый, лимонный и бледно-желтые цвета давал шпорник или *испарук*. Красильщики также быстро научились комбинировать красители для получения разных оттенков. Так, к примеру, для получения зеленого цвета, шерсть сначала окрашивали синим, а затем жёлтым красителем. В итоге, по законам цветоведения, волокно окрашивалось в зелёный цвет [19, 21].

В древней Японии в период Дзёмон (VIII – III в. до н.э.) и Яёй (III в. До н.э. – III в. н.э.) в основном развивались технологии получения сырья для ткачества и окрашивания готовых тканей. Большинство технологических процессов были завезены из близлежащих территорий Южной и Восточной Азии (ЮВА). Плетение, вязание и отбеливание заимствованы с островов Тихого океана и из ЮВА, а контакты с Китаем дали Японии не только поливное рисоводство, но и ткацкий станок с челноком. Что касается технологий окрашивания тканей, то они появились в Китае, Индии и на Японских островах. Изначально окрашивание выполняло не столько декоративную функцию, сколько охранительную, так как в качестве красителей использовали лекарственные растения, которые наделялись магическими свойствами, поэтому полученный из них цвет приобретал особое значение [20, 22].

Окамура Китизмон в своей работе описывает народ айну, который с древности проживал на территории японских островов. На заре истории предки японцев многое почерпнули из культуры айну, например, технологии обработки кожи и растительных волокон. Однако впоследствии айну были оттеснены в самые северные районы страны и их развитие шло очень медленно [20, 22].

На Руси также использовались природные красители. Так, для получения различных оттенков красного цвета существовал свой краситель [23]. Краска эта называлась черлень (червлень). Об этой краске есть упоминание в «Слове о полку Игореве»: «...Русичи червлеными щитами поле перегородили».

В первых рукописных трудах по ремеслам – «Изборник Святослава» (1073 г.), «Шестиднев Иоанна Экзарха болгарского» (X в.), «Христианская топография Кузьмы Индикополова» (XI в.) описываются такие химические ремесла, как получение минеральных и растительных красок, кожевенное производство и т.д. Для крашения тканей широко использовалась черная краска «чернило». Применялись два вида чернил: «копченое чернило», изготовлялось из настоев коры различных деревьев (дуба, ольхи), чернильных (дубовых орешков) с добавлением ржавого железа [24].

Народы Северного Кавказа, в процессе своего исторического формирования носили одежду из текстиля, окрашенного природными красителями. Использовались различные ремни, повязки из натуральной кожи, выдубленной растительными дубителями. На появление новых ремесленных технологий, в том числе и окрашивания тканей влияли многие факторы. Это и проходивший по Северному Кавказу Великий Шелковый путь, благодаря которому происходил своеобразный обмен опытом культивирования новых растений дающих краситель. Народы и государства (Византия, Иран, Монгольская Империя) в разные периоды контактирующие с северокавказскими народами оказывали влияние на их культуру и быт [25, 26, 27].

В «Известиях древних греческих и римских писателей о Кавказе» имеются высказывания Геродота (480-426 гг. до н.э.) о необыкновенном мастерстве и умении народов Кавказа использовать природные красители: «Говорят, что на этих горах есть деревья, листья которых они растирают, разбавляют водой, и этим рисуют себе фигуры на материях, и что эти рисунки не линяют в стирке и не изменяются, старея с шерстью, как будто были в нее вотканы уже сначала ...» [28].

В Дагестане издревле выращивались растения, дающие красители. Уже в III в. до н. э. – IV в. н. э. в Дагестане использовали растительные красители и разводили марену. Арабские исследователи указывают на то, что в X в. экспорт марены и шафрана из Дагестана в среднеазиатские страны был достаточно велик [29]. Петр I во время своего Каспийского похода на Кавказ поручил дербентскому коменданту Юнгеру выявить в Дагестане естественные красящие вещества, необходимые для русской текстильной промышленности [30]. С тех пор Дербент стал передовым городом по разведению и использованию красящих растений.

А при царице Елизавете Петровне на Кавказе в 1757 году заведены были красильные фабрики в Астрахани и Кизляре. На этих фабриках производились красители, сырье для которых выращивалось на местных плантациях [31].

В XIX в. в окрестностях г. Дербента разведение марены становится профилирующей отраслью сельского хозяйства, приносящей огромный доход населению. По архивным данным известно, что только за 1 год дербентцы реализовали корней марены на сумму 1130850 рублей серебром. А в 1832 году здесь было собрано 35 тысяч пудов этого сырья. Марену успешно разводили в Кайтаге, Табасаране, Кизляре [32, 33].

В других литературных источниках [34] авторы указывают на культивирование в Дагестане таких растений как кермек, тамариск, дуб, ольха, терн и других с целью получения важных технических продуктов – танидов, красителей, лекарственных веществ и т. д.

На Кавказе сырьевой материал для технологий хлорирования довольно обширен. Желтый цвет (*хъни цуьк*) лезгины получали из коры яблони, айвы, древесины тутового дерева, стволов и коры растения *соуза*. Даргинцы и кумыки получали окраску кирпичного цвета из растения *бояв*. Черный цвет получали из коры граната, ореха и из листьев *кара-чена*. Из кустарника *марзаша* добывали фиолетовый, синеватый и черный красители. Темно-синий получали из вайды. Из трав применялся клевер седоватый [35].

Путем смешивания коричневого цвета с мареной получали мутно-розовый, мутно-синий, блекло-салатный, оливковый и другие оттенки пряжи. Можно привести много примеров, когда из листьев, стеблей, цветов и корней различных растений мастера-горцы добывали органические красители разнообразных цветов и оттенков.

В VIII веке в Европу из Индии арабские торговцы завезли краситель индиго. С древних пор его добывали из стеблей и листьев растения индигоферы, произрастающего в тропических странах Азии. Но против «короля» красителей дружно восстали европейские красильщики. Они красили ткани в синий цвет соком растения вайды, часто встречавшегося на берегам рек, и заморский краситель был им не нужен. В германских городах индиго при поддержке церкви объявили "новоизобретенной мошеннической едкой и разрушительной краской, называемой также дьявольской краской". Кое-где красильщики вынуждены были ежегодно давать обет не применять индиго под угрозой смертной казни. Но, несмотря на препятствия, король красителей со временем занял подобающее ему место. А в конце прошлого века вокруг индиго вновь разгорелись страсти. Немецкий химик Адольф Байер после упорных пятнадцатилетних исследований установил строение индиго и в 1882 году синтезировал его. Поначалу синтетический индиго был дорогим, но уже в первые годы нашего столетия синтетический краситель стал почти в три раза дешевле натурального. Потерпевшие крах торговцы природным индиго, пытались было опять с помощью церкви обрушиться теперь уже на синтетический краситель. Но проклятьями прогресса науки не

остановишь. По некоторым оценкам в 1976 году мировой спрос на индиго составлял 13 000 тонн. Индиго производится в больших количествах и по сей день. Большинство аналитиков считают, что на этот вид растительного красителя будет относительно высокий спрос. Особенно высоким спросом он пользуется в последнее десятилетие, как лучший краситель для джинсовых тканей [36, 37, 38, 39].

В середине XIX века по всему Востоку распространяются синтетические красители. Закон Персидского правительства, запрещавший их ввоз, были даны распоряжения прекращать работу тех фабрик, где они применялись. Также было введено жестокое наказание - отсекал правую руку каждому красильщику кто использовал синтетические красители.

После Первой мировой войны синтетические красители вошли уже в общее употребление, так как рынок требовал больше текстиля, а изготовление натуральных красителей процесс очень трудоемкий и дорогой. Синтетические красители, открытые английским химиком Перкином (1854), первоначально ухудшили гамму цветов восточных тканей и ковров, однако затем было синтезировано множество (более 6000) синтетических красителей широкого цветового охвата и высокого качества [1].

В последнее время во многих странах мира возрастает объем потребления такой продукции – экотекстиль; текстиль из натуральных волокон, окрашенный исключительно растительными красителями. Поэтому производство растительных красителей и дубителей становится на совершенно новую ступень научно-технического развития. Эта тенденция началась в западной Турции в конце 60-х годов XX века, но знания о растительных красителях теперь вновь возрождаются в Афганистане, Индии, Иране, Пакистане и Непале [40, 41].

Начиная с 70-х годов XIX в. на смену высококачественным натуральным красителям растительного происхождения приходят яркие анилиновые красители [28, 32, 33].

Жители Дагестана в прошлом имели вековой опыт по крашению шерсти и по подготовке шубной овчины к окрашиванию, по окраске и послеокрасочной обработке. Многие из этих рецептов утеряны и забыты. Поэтому важной задачей является экспериментальное изучение растительных красителей с использованием современных научно-технических методов анализа [41, 42].

Сохранились некоторые письменные источники по окрашиванию шерсти растительными красителями.

Шерстяная пряжа пропитывалась предварительно перед крашением дубильными веществами (свинцовые, железистые соединения, квасцы). На интенсивность и качество окраски влияли способы протравливания, продолжительность нахождения окрашиваемого волокна в кипящем отваре, насыщенность отвара, наличие в нем примесей других красителей и так далее. Для закрепления красящего вещества обычно использовалась моча крупного рогатого скота (предпочтительно буйволиная). Фиксация красящего вещества в течение 2-3 часов углубляла цвет окраски. Окрашенное волокно просушивалось, промывалось в теплой и холодной воде и снова просушивалось [41].

Дубление является одним из важнейших процессов производства кожи и меха. Этот процесс коренным образом изменяет свойства дермы и волоса. Изменение свойств дермы и волоса в результате дубления определяет поведение кожи и меха в процессах отделки, а также при выработки и эксплуатации изделий из них.

В настоящее время все большее внимание в кожевенной промышленности уделяется разработке и практическому использованию технологий производства кож с применением растительных и других альтернативных дубителей. Это, в первую очередь, обусловлено ужесточением требований к объему и загрязненности сточных вод, и, во-вторых, требованиями к экологической безопасности готовых изделий из натуральной кожи. Из-за экологических соображений, а также предпочтения

клиентов, существует заинтересованность в разработке новых экологичных технологий дубления. Искусство дубления солями хрома, веществами растительного или синтетического происхождения хорошо развито, но механизмы изучены слабо. Данный раздел литературного обзора диссертации посвящен исследованию взаимодействия дубильных веществ растительного происхождения с коллагеном кожи [128, 129].

Особенностью структуры дубленной кожи по сравнению со структурой голя или шкуры, является повышенная степень разделения волокон, приобретенная в подготовительных операциях и фиксируемая в процессе дубления. Степенью разделения волокон определяется ряд основных физико-механических свойств кожи при растяжении, сопротивление сжатию, тягучесть, твердость, упругость.

Человечество переступило новую ступень высокотехнологичного развития производства, появились новые наукоемкие технологии. Прежние технологии производства сошли на «нет», а тем более незаслуженно забыты народные промыслы и традиции. Но все большее ухудшение экологической обстановки в стране и мире заставляет человечество вновь вернуться к услугам природы. Международный рынок требует продукцию, полученную не только синтетическим путем, но и экологически чистые природные продукты.

Еще тысячи лет назад человечество использовало сырье растительного и животного происхождения для своих нужд. Использовались различные растения для врачевания, в качестве оберегов и т.д. Человек в качестве одежды использовал шкуры животных, выделанные растительными дубителями, разрисовывал стены своего жилья, глиняную посуду, наносил татуировки на свое тело красками растительного происхождения [19, 43].

Первобытные люди, занимающиеся охотой, научились применять для выделки шкур сначала листья и плоды, а затем и кору различных деревьев. Шкуру посыпали частями растений, содержащих дубящие вещества, затем

обрабатывали руками. Так было положено начало примитивному растительному дублению кожи и меха [44].

Растительное дубление шкур, таким образом, является самым древним способом выделки шкур и в течение тысячелетий некоторые виды технологий сохранились в виде додубливания и наполнения кожевенных полуфабрикатов [45].

В Древней Индии уже в 4 тысячелетии до н.э. сафьян выделывали, сшивая шкуру в бурдюк или кошель и заливая внутрь воду с дубящими веществами. Также было известно, что различные части растений (листья, ветки и др.) способны превратить шкуру в кожу [46].

Из Индии и Египта способы выделки кожи проникли в Европу [44, 47].

За много столетий до н.э. в Египте так же вырабатывали кожу с применением растений, а затем квасцов алюминия. Египтяне использовали растения для получения одежды, для раскраски тела. Изображения растений довольно обычны на стенах египетских храмов и пирамид. Египтяне совершали специальные экспедиции в соседние страны для вывоза оттуда лекарственных, ароматических, красящих и дубящих растений. Еще в 1580-1090 г.г. до н.э. египтяне носили сандалии из кожи. Это говорит о том, что уже тогда они умели дубить кожу с помощью растений. Снятые с животных шкуры, прежде всего, очищали кремневыми ножами, удаляя мясо с внутренней поверхности. После этого шкуру вымачивали в масле и дубили, используя для этой цели стручки египетской акации, содержавшие высокий процент природного дубильного вещества танина. Обработанную таким образом кожу растягивали на специальных козлах, добиваясь мягкости материала. В гробнице древнеегипетского фараона Тутанхамона среди всех сокровищ были найдены изделия из кожи: одеяния жреца из выделанной шкуры леопарда, кожаное сиденье табуретки, карманчик для игл и сандалии. Все эти предметы относятся к 1350 г. до н.э [9, 38, 41].

В древних гробницах также были обнаружены изображения отдельных стадий обработки кожи. Благодаря этому удалось узнать, что египтяне могли красить кожу в красные, желтые и зеленые цвета [9, 18].

Сведения об использовании растений в древности можно почерпнуть из данных этнографии и археологии. Так, изучая племена австралийцев, отдельные племена Центральной и Южной Африки, индейцев Амазонии, этнографы установили, что, по-видимому, не было на земле такого племени, как бы не примитивна была его общественная организация и материальная культура, которое не использовало бы растения для различных целей [18, 44, 48].

Еще больше сведений дают нам первые письменные источники. На самых древних из них – глиняных табличках, обнаруженных в Ассирии, уже содержатся сведения о применении различных растений, и приводится их описание. Гиппократом было изучено около 200 растений, а Диоскорид (I век нашей эры) описывает их в количестве 400 [20, 49].

В Древней Персии выделывали шагрень – ослиную и конскую кожу. В чаны заливали воду, добавляли экстракты коры дуба, ивы, хвойных деревьев, и чем старше (кислее) был раствор, тем более мягкой получалась кожа. При этом она прокрашивалась в разнообразные цвета: кора дуба давала красноватые оттенки, поэтому кожи, выделанные таким образом, назывались красnodубными. Коричневый цвет кожа приобретала при дублении кожи со скорлупой грецкого ореха, черный – толокнянкой, корой осокоря и ольхи, серый – ивы, желтый – листьями березы и мимозы. Древнейшая одежда персов, сообразно их занятиям охотой и скотоводством, состояла из выделанных звериных шкур, обращенных волосяным покровом внутрь [45, 48].

Древние скифы, как описывает Гиппократ, также носили меховую одежду, длинные штаны из кожи, что говорит об их мастерстве обработки кожи и меха [9].

Арабская культура знала 1400 растений. Абу–Али Ибн–Син (Авиценна) в своей книге описал 900 растений. Дополнил этот список испанский араб Ибн-Байтар. Зная, свойства некоторых растений дубить кожу, арабы умело применяли эти знания [18, 49].

В России выделка кожи и меха и изготовление различных изделий из них известны с давних времен. Близость Востока и искусство кожевников - болгар оказали влияние на развитие в России кожевенного и мехового производства [50].

На территории СНГ в курганах скифской эпохи (V-I вв. до н. э.) обнаружены кожаная конская упряжь, кожаные коробки и даже сосуды.

В XVII веке только в Москве работали 64 скорняка, 63 шапочника, большое количество шубников, пушников и бобровиков [50].

В XVIII веке в Академии наук была создана комиссия по организации экспедиции в различные области России для изучения «натуральной истории». В 1798 году комиссия решила, что необходимо «с прилежанием исследовать свойства разной земли, дабы распознать, можно ли ... развести дубильные и красильные растения, которые способнее нежели хлеб, можно бы привозить в приморские гавани».

В 1898 г. в Санкт - Петербурге Н.Щеглов издал книгу «Хозяйственная ботаника, заключающая в себе описания и изображения полезных и вредных для человека растений». В книге раздел посвящен дубильным и волокнистым растениям с рекомендациями по их выращиванию на территории России. Поскольку климатические условия Кавказа и Закавказья более мягкие, чем в средней полосе России, то именно там образуется некий «центр» по выращиванию дубящих растений [51].

Российские скорняки, обрабатывая шкурки животных растительными дубителями, выделяли знаменитый за границей красный сафьян. В «Типике» - рукописной книге епископа Нектария (1599 г.) приводятся рецепты окраски мехов растительными соками [52]. Заготовки дикорастущих растений велись в очень широких масштабах. Созданная Петром I Академия

наук собрала в своих стенах целый ряд выдающихся ученых, где шло интенсивное развитие научных исследований [19, 46]. Жители царской России знали, что плоды айвы обладают вяжущими свойствами и применяли эти знания в быту. Так, сок плодов, окисленный железной стружкой, служил чернилами. Кора дуба применялась для получения так называемой «краснодубной» кожи, отчего процесс выделки кожи стал называться дублением.

В XVIII в. при царице Елизавете Петровне насчитывалось уже около 30 заводов по выделке кожи и меха [29], а также завелись фабрики для получения природных красителей. Первый получил право на заведение такой фабрики купец Тевлеев с компанией [53].

1.2. Красящие и дубящие растения Дагестана

Растительные красители и дубители отличаются от синтетических не только экологической чистотой, но и рядом особенностей. В отличие от синтетических растительные красители состоят из целого набора природных красящих и сопутствующих веществ [41].

Второй особенностью растительных красителей является весьма высокая устойчивость их связи с окрашенным материалом. Содержащиеся в этих красителях заместители хелатной природы обуславливают способность к комплексообразованию с металлами. Это, прежде всего, рядом расположенные гидроксилы. Поэтому растительные красители закрепляются на волокне не только силами ионных связей, как это имеет место при использовании кислотных или прямых красителей, но и силами координационных связей краситель – металл – волокно, как кислотно-хромовые, кислотные и металокомплексные красители [41, 54].

На Кавказе и в том числе в Дагестане распространено большое количество растений, которые являются природным сырьем красителей и дубителей. Всего из них насчитывается более 120 видов. В горных лесах Дагестана в массовом порядке встречаются такие растения как сумах, скумпия, айва дикая, барбарис, боярышник и т.д.; на равнинах растет птичий горец, крапива, зверобой гребенчук, кермек и т.д [41].

Наиболее важные из них приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. – Красящие и дубящие растения Кавказа

Наименование растения	Семейство	Получаемые цвета	Используемые части растения
1	2	3	4
Абрикос	розанных	черный	косточки
Барбарис	барбарисовых	желтый	корни
Вайда красильная	крестоцветных	зеленый, синий	листья
Девясил	сложноцветных	синий	корни
Душица	губоцветных	черный	листья, цветы
Зверобой	зверобоевых	желтый, красный	стебли, листья
Кермек	свинчатковых	желтый, черный, зеленый	корни
Клен	кленовых	желтый, черный	листья
Крушина	крушиновых	желтый, красный, фиолетовый, черный, коричневый, зеленый	кора, плоды
Крапива	крапивных	желтый, зеленый	листья
Орех грецкий	ореховых	коричневый	кожура
Горец птичий	гречичных	синий	корни

Марена	мареновые	красный	корни
Молочай	молочайных	хаки, черный, желтый	побеги, цветы
Подмаренник	мареновые	красный, желтый, коричневый	корни, листья, стебли
Полынь	сложноцветные	зеленый	все части
1	2	3	4
Скумпия	сумаховые	желтый, коричневый	кора стеблей, плоды, листья
Сумах	сумаховые	желтый, красный, черный, коричневый	кора стеблей, плоды, листья
Тамариск	тамарисковые	бежевый, серый, желтый, коричневый	древесина
Щавель	гречичных	желтый, красный, черный	корни
Шелковица	тутовых	желтый	древесина, листья

Данные таблицы 1.1 свидетельствуют о том, что получаемые цвета и оттенки зависят от используемых при окрашивании частей растений.

Все растительные красители и дубители состоят в основном из полифенолов. Фенольные соединения характеризуются присутствием в молекуле одного или нескольких ароматических циклов, к которым присоединена одна или более гидроксильных групп. Большинство фенольных соединений ведет начало от общего предшественника – шикимовой кислоты, в связи с этим говорят об общем шикимантном пути их биосинтеза (рисунок 1.1) [55, 56, 57, 58].

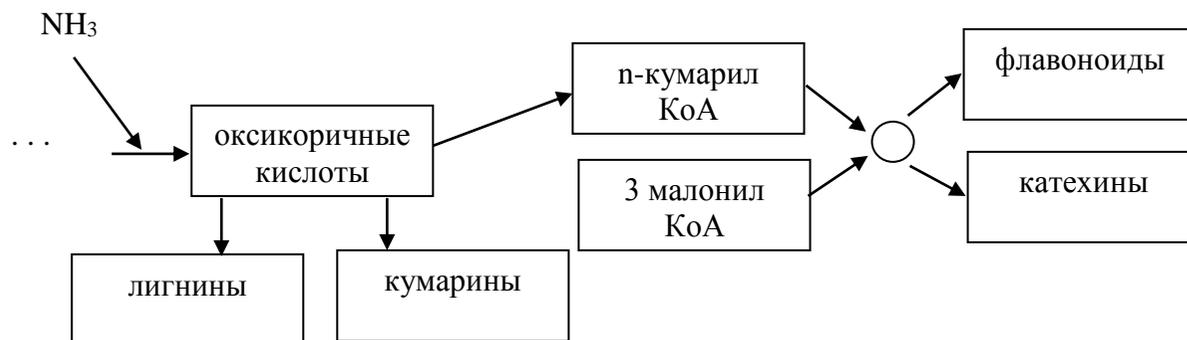
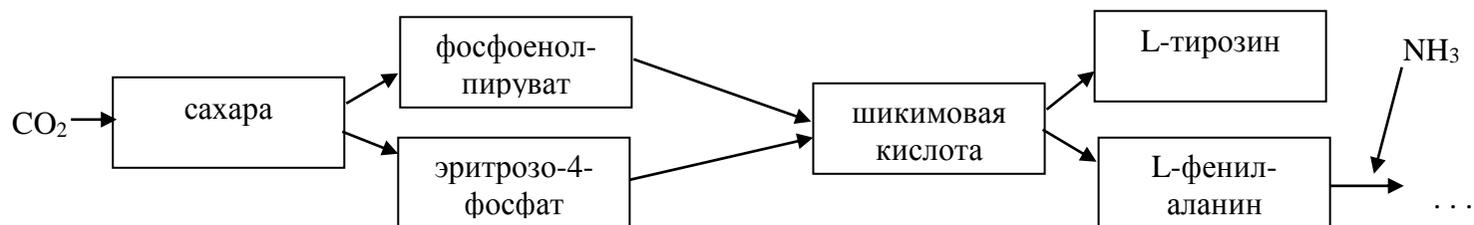
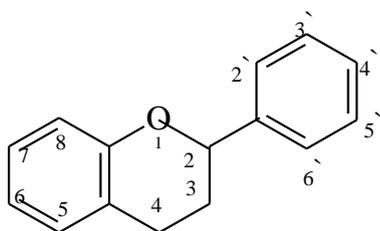


Рисунок 1.1. Шикимантный путь биосинтеза фенольных соединений.

Известно более 6500 флавоноидов. Общепринятая классификация флавоноидов предусматривает их деление на 10 основных классов, исходя из степени окисленности трехуглеродного фрагмента:

- катехины (флаван-3-олы, производные флавана - катехины, лейкоантоцианы)
- лейкоантоцианидины (флаван-3,4-диолы)
- флаваноны (производные флавана - флаваноны, флаванонолы, флавоны, флавонолы)
- дигидрохалконы
- халконы
- антоцианидины и антоцианы
- флаванонолы
- флавоны и изофлавоны
- флавонолы
- ауроны

Флавоноиды, растительные пигменты, представляющие собой гликозиды фенольного характера, содержащие в качестве агликона главным образом производные флавана (2-фенилхромана) (1). Разнообразие природных флавоноидов достигается вследствие того, что они, как правило, содержат в агликоне несколько гидроксильных или метоксильных групп, причем заместители находятся преимущественно в положениях 5, 7, 4', 3' и 5' [57].

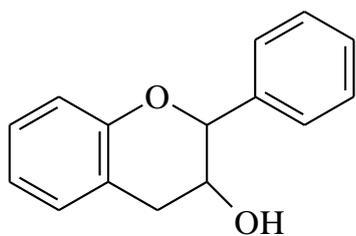


(1)

2-фенилхроман

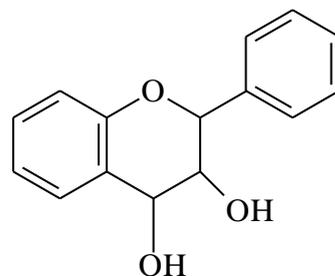
В зависимости от степени окисления центрального трехуглеродного фрагмента (атомы C₂, C₃ и C₄) флавоноиды подразделяют на производные

флавана, флаван-3-ола, флаван-3,4-диола (3), 3-гидрокси-2-фенилхромелийхлорида, флаванона (4), флаванонола, флавона (5), флавонола, изофлавола. К флавоноидам в широком смысле слова относят также соединения, химически и биосинтетически связанные с ними: производные халкона, дигидрохалкона (6) и аурана (7) [59, 60].



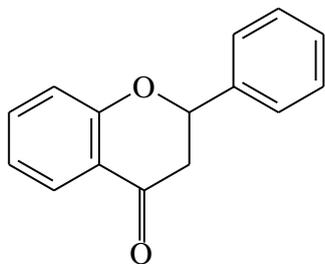
катехин

(2)



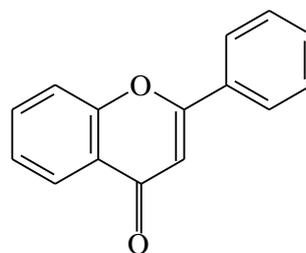
флаван-3,4-диол

(3)



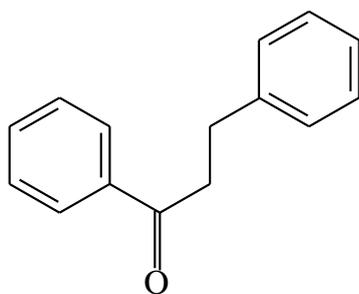
флаванон

(4)



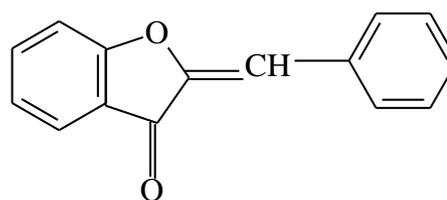
флафон

(5)



дигидрохалкон

(6)



аурон

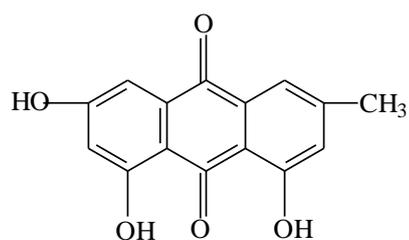
(7)

Многие из флавоноидов – пигменты, придающие разнообразную окраску растительным тканям (антоцианы – красную, синюю, фиолетовую и их оттенки, флавоны, флавонолы, ауроны, халконы – жёлтую и оранжевую). Бесцветные катехины и лейкоантоцианы служат родоначальниками конденсированных дубящих веществ. Многообразие флавоноидов

объясняется тем, что в растениях большинство из них присутствует в виде соединений с сахарами – гликозидов [61, 62].

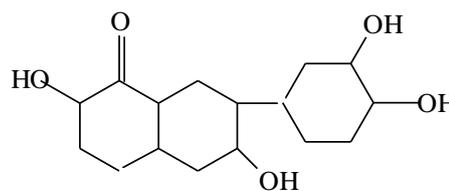
Функции флавоноидов в растениях мало изучены. Предполагается, что благодаря способности поглощать ультрафиолетовое излучение (330–350 нм) и часть видимых лучей (520–560 нм) флавоноиды защищают растительные ткани от избыточной радиации. Входя в состав экстрактивных веществ древесины, флавоноиды способны придавать ей особую прочность и устойчивость к поражениям патогенными грибами. Некоторые флавоноиды участвуют в регуляции роста растений [63, 43].

Некоторые растения в большей или меньшей степени содержат красящие вещества: эмодин (8), кемферол, кверцетин, фезитин, фустин (9), ализарин (10) и др. [64].



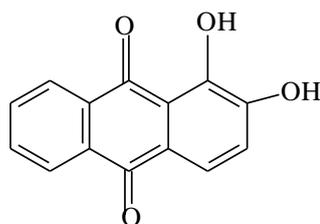
ЭМОДИН

(8)



фустин

(9)



ализарин

(10)

1.2. Классификация и характеристика основных видов растительных красителей

Дагестан богат растительным сырьем, способным давать растительные красители. Ниже приведено описание некоторых из них.

Горец птичий (спорыш) *Polygonum aviculare* L. – однолетнее травянистое растение семейства гречишных. Плод – трехгранный, черный, изредка каштановый орешек [65].

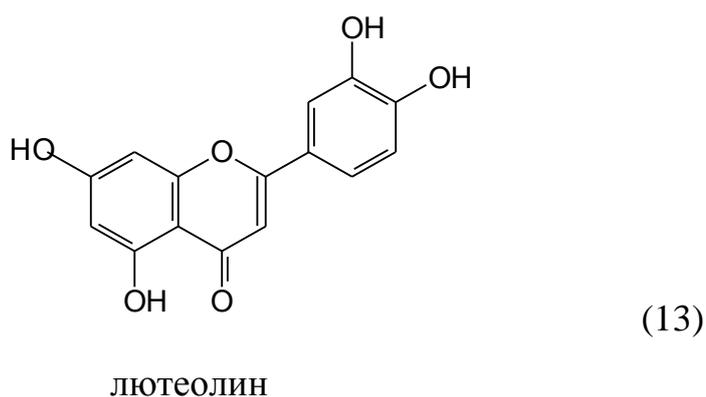
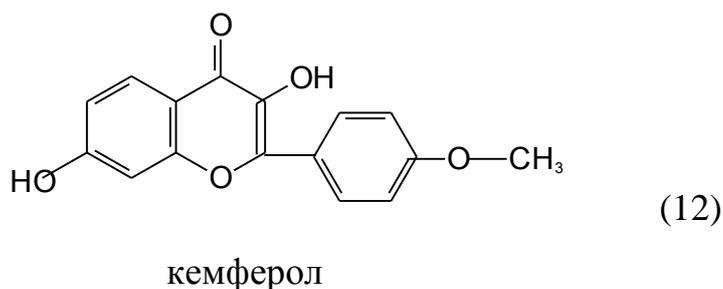
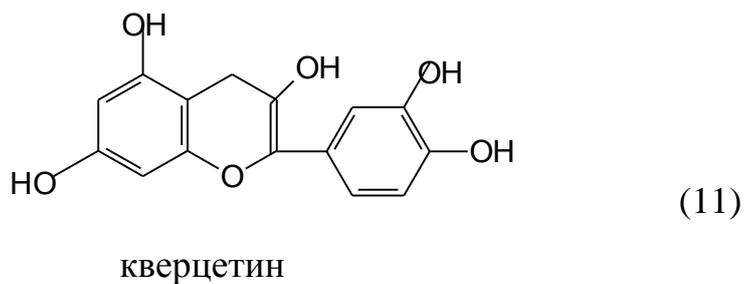
Горец птичий растет по обочинам дорог, тропинок, канав, улицам, дворам, песчаным и гравийным насыпям, по берегам рек пойменным лугам, на сильно выбитых выпасом пастбищах; как сорняк встречается в посевах, на огородах, в молодых посадках леса.

Сбор сырья проводят во время цветения практически в течение всего лета в сухую погоду. Сушат траву на открытом воздухе на чердаках или под навесами с хорошей вентиляцией, раскладывая тонким слоем, периодически перемешивая, или в сушилках при температуре 50 – 60°C. Сушку прекращают, когда стебли при сгибании станут ломаться. Выход сухого сырья составляет 22 - 24%.

В траве горца птичьего обнаружены дубильные вещества - 3%, флавоноиды - 1,48 - 1,97% (авикулярин, кверцетин (11), изорамнетин, мирицетин, кемпферол (12), лютеолин (13), витексин, изовитексин), кремневая кислота - около 1 %, витамин С, горечи, смолы, воск, следы эфирного масла и алкалоидов.

В некоторых частях Европы лютеолин используют, в качестве красителя для окрашивания кожи [43].

В работе [66] автор изучает возможность применения горца как красителя для натурального шелка.



[44, 45].

Чертополох поникающий – *carduus nutans l.*, он же расторопша пятнистая, марьин чертополох, марьин татарник, остропестер, колючник, татарник серебристый, осот белый, лягушечник.

Исторические документы свидетельствуют о том, что древние греки использовали отвар плодов чертополоха 2000 лет назад. Полагают, что римляне знали о его полезных свойствах и использовали при лечении заболеваний печени. В древнем медицинском справочнике греческий травник Диоскорид рекомендовал чертополох при очень многих заболеваниях. Другое письменное упоминание о чертополохе встречается в

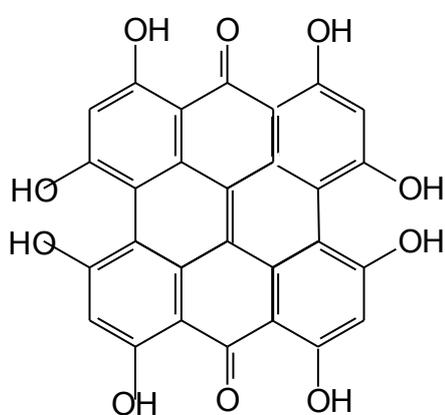
сочинениях настоятельницы женского монастыря в Бингене – Хильдергарды, которая жила в западной Германии в 1098-1179. Во всех русских справочниках о растениях есть упоминание о чертополохе [67].

И только в 1968 году в Мюнхенском институте фармацевтики расшифрован биохимический состав чертополоха (расторопши пятнистой). Главным составляющим расторопши пятнистой является редкое биологически активное вещество – силимарин, который имеет четыре изомера: силибин, изосилибин, силидианин и силикрестин. Кроме того в чертополохе обнаружены такие микроэлементы, как цинк, медь, селен, вся группа жирорастворимых витаминов, квертецин, полиненасыщенные жирные кислоты, некоторые аминокислоты, флаволигнаны: всего около 200 биохимических компонентов. Огромный вклад в дальнейшее изучение чертополоха внесли сотрудники кафедры биохимии Самарского медицинского института под руководством профессора Ф.Н. Гильмияровой. Ему посвящена солидная монография в 300 страниц [68].

Чертополох – двулетнее растение из семейства сложноцветных, высотой до 1 м., с прямостоячим, крылатым, слабо разветвленным в верхней части, колючим стеблем. Листья перисто-раздельные с тремя лопастными долями, жёсткие, колючие. Растёт повсюду: на краю поля, по обочинам дорог, степным склонам, на залежах, как сорняк в огородах, на пастбищах, в лесных оврагах, по берегам рек. растение внесено в список медоносных, мёд с него отличается высокими вкусовыми качествами. Семена чертополоха содержат до 30 % жирное масло, эфирное масло (0,08%), смолы, слизь, биогенные амины (тирамин, гистамин), флаваноллигнаны (2,8-3,8%) – силибин, силидианин, таксифолин, силихрестин; макроэлементы (мг/г) – калий - 9,2, кальций – 16,6, магний – 4,2, железо – 0,08; микроэлементы (мкг/г) – марганец – 0,1, медь – 1,16, цинк – 0,71, хром – 0,15, селен – 22,9, йод – 0,09, бор – 22,4 и др. В корнях – инулин, в листьях и стеблях – следы алкалоидов. [65, 69, 70, 71, 72].

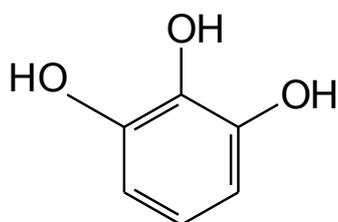
Зверобой продырявленный, или обыкновенный – *Hypericum perforatum* L., семейства зверобойных – многолетнее травянистое растение. При взгляде на зверобой, за счет черных пятен, создается впечатление, что краешки листьев в маленьких дырочках. Отсюда произошло название этого растения – «продырявленный» (лат. *Perforatum*).

Трава содержит около 10 -12 % дубильных веществ – производных преимущественно пирокатехина, желтое красящее вещество – гиперидин (14), псевдогиперидин и гиперфорин, которые обладают наиболее выраженной биологической активностью.



(14)

гиперидин



(15)

пирогаллол

Из флавоноидов в траве присутствуют кемферол, кверцетин, кверцитрин, рутин и другое, из простых фенолов – пирогаллол (15), эфирное масло, смолистые вещества, сапонины, холин и другое. Если цветок зверобоя растереть между пальцами или на белой бумаге, то выступит смолистая темно-красная жидкость, которая окрасит бумагу или пальцы в кроваво-красный цвет.

Цветы зверобоя служат для крашения, нейтральная вытяжка дает желтые и зеленые краски, горячий настой дает, в зависимости от концентрации, красную и розовую краски [49, 73].

К растительным дубящим веществам — *таннидам* относятся вещества, содержащиеся в различных органах разнообразных растений, экстрагируемые водой и способные при взаимодействии с гольем превращать его в выдубленную кожу. Однако это определение ввиду сложности строения таннидов не характеризует их как вещества с определенными физико-химическими свойствами.

Танниды чаще встречаются в коре; они содержатся и в листьях, ветвях, плодах и корнях растения, в древесине некоторых деревьев и очень редко в цветах [64, 74].

Исследования показали, что танниды различной природы дают разные продукты распада. Это послужило основанием для создания классификации таннидов, в основу которой положена систематизация их по продуктам распада, получаемым при сухой перегонке или сплавлении со щелочью.

Классификация по продуктам распада имеет практическое значение для колористов текстильщиков и кожевников, в отличие от созданных ранее классификаций, которые были основаны на ботанических, физиологических и, других признаках.

По этой классификации танниды разделяются на следующие группы:

- Пирогалловые дубильные вещества, в продуктах распада которых присутствует пирогаллол;
- Пирокатехиновые дубильные вещества, в продуктах распада которых присутствует пирокатехин;
- Смешанные дубильные вещества – в продуктах распада присутствуют пирогаллол и пирокатехин.

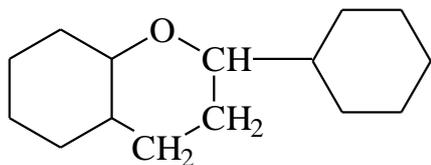
Наиболее обоснованной в настоящее время является классификация таннидов по признаку химических связей и химического состава. Согласно

этой классификации все таннины можно подразделить на три группы дубящих веществ [57, 74]:

- 1) гидролизующиеся;
- 2) конденсированные;
- 3) смешанные.

Гидролизуемые таннины содержат 50 – 53%, а конденсированные 60% углерода. При нагревании с разбавленной серной кислотой молекулы растворов гидролизуемых таннидов распадаются на углеводы и фенолкарбоновые кислоты, ранее соединенные посредством сложноэфирной связи.

Мономеры типа флавана (16) и соединений, родственных ему, содержащие в бензольных ядрах несколько фенольных гидроксиллов, в результате окислительного дегидрирования или других процессов образуют олигомеры, являющиеся конденсированными таннидами.



(16)

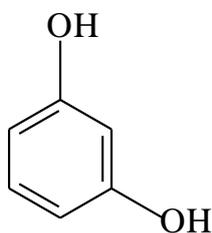
флаван

Несмотря на многочисленность и разнообразие многоядерных фенольных веществ, в составе любого таннида и других соединений этого типа их объединяет общность физико-химических свойств [43, 75].

Химическое строение таннидов достаточно многообразно, но еще не в полной мере изучено. В растениях таннины получаются из углеводов и полифенолов; при этом полифенолы образуются также из углеводов. Физиологическое значение таннидов в жизни растений точно не установлено.

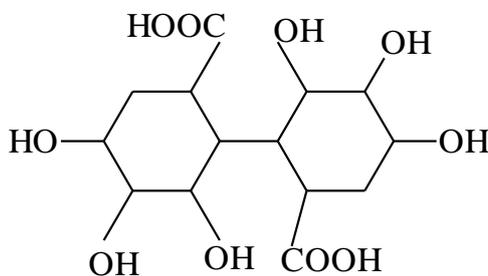
Подтверждением наличия полифенолов в составе молекул таннидов являются продукты их распада — образующиеся в процессе сухой перегонки при температуре 180 – 200° и выделенные в чистом виде пирогаллол, пирокатехин, флороглюцин, резорцин (17), галловая кислота,

протокатеховая, а также эллаговая кислота (18), другие фенолкарбоновые кислоты и многоатомные спирты [55, 75]:



(17)

резорцин



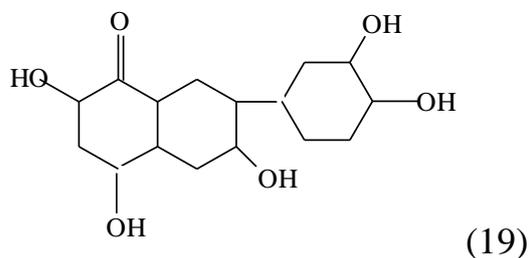
(18)

эллаговая кислота

Дубильные экстракты, содержащие таннины, растворяются в воде при комнатной температуре неограниченно. Неограниченное растворение характерно только для таннидов, имеющих аморфное строение. Таннины химически неоднородны, что подтверждалось осаждением последних солями тяжелых металлов. При осаждении получают фракции таннидов с различным удельным вращением плоскости поляризации. Фракции с большей степенью вращения плоскости поляризации состояли из галлоилированной глюкозы, фракции с меньшей степенью вращения – галловой кислоты.

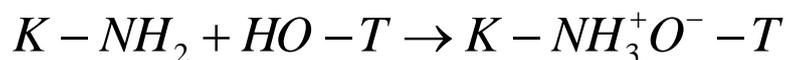
По отношению к растворам щелочей и кислот таннины относятся двойственно: в щелочной среде они действуют как слабые основания; в кислой среде – как типичные коллоиды (степень устойчивости, способность к коагуляции, ξ - потенциалом) [74].

Как правило, дубящим действием обладают такие вещества как резорцин, пирокатехин, катехин и пирогаллол, галловая и эллаговые кислоты.



катехин

Растительные дубильные вещества обычно несут отрицательный заряд за счет диссоциации их карбоксильных и фенольных групп и обладают кислым характером. В реакциях взаимодействия между коллагеном и дубителем участвуют, с одной стороны, аминогруппы и пептидные группы коллагена, и, с другой стороны, танниды, главным образом с гидроксильными группами фенольного характера; между аминогруппами коллагена и активными группами таннидов образуется электровалентная связь по схеме:



При погружении кожной ткани в раствор растительного дубителя происходит диффузия молекул таннидов в толщу кожной ткани и взаимодействие дубителя с активными группами коллагена. Молекула дубителя «сшивает» молекулы белка, в результате чего повышается его термоустойчивость. Это связано с повышением числа поперечных химических связей между соседними молекулами коллагена, что способствует повышению температуры сваривания. Повышается химическая устойчивость, это связано с тем, что функциональные группы коллагена дермы связаны молекулами дубителя [76].

Дагестан имеет огромные растительные ресурсы по запасу **тамариска** (гребенчук), который произрастает по равнинной местности [77].

Кермек также произрастает по всей равнинной местности республики. Корни кермека также можно использовать для получения красителей, и в том числе он дает до 20 % качественного дубильного материала.

Скумпия и **сумах** произрастают в горной части Дагестана. Все части растений имеют большое количество дубящих соединений – 25- 35 %.

Айва дикая – *Cydonia Oblonga Mill.* Известно под названиями айва продолговатая, бодряна, гуни, пигва, цидония. Дерево или кустарник семейства розоцветных – *Rosaceae*, с черно-коричневой корой. Листья очередные короткочерешковые, цельнокрайние (5 – 10 см. длиной и до 7,5 см. шириной), сверху темно-зеленые, снизу сероватые от войлочного опушения. Цветки одиночные, с пятью шерстисто-опушенными чашелистиками, пятью белыми или розовыми лепестками, многочисленными фиолетовыми или желтыми тычинками, пестиком с пятигнездной нижней завязью. Плоды – крупные, войлочноопушенные, лимонного цвета, яблоневидной формы, с твердой ароматичной вяжущей мякотью, с многочисленными светло-коричневыми семенами. Цветет в мае – июне, плоды созревают в сентябре. Плоды очень крупные.

Айва очень древнее растение. История ее возделывания насчитывает 4000 тыс. лет. Одним из первых очагов выращивания айвы являются Кавказ и Средняя Азия. Здесь наряду с садовой айвой довольно часто встречается айва дикая.

В айве содержится от 5 до 12,2 % сахара, органические кислоты, много пектиновых и дубильных (0,42 – 0,66 %) веществ, железа, меди и витамина С.

В текстильной промышленности иногда пользуются слизью из семян айвы для наведения лоска на ткани [78].

Барбарис. *Berberis vulgaris L.* Семейство барбарисовые *Berberidaceae*.

Барбарис был известен еще в глубокой древности, его знали в Древнем Вавилоне и Индии. В библиотеке ассирийского царя Ашурбанипала в

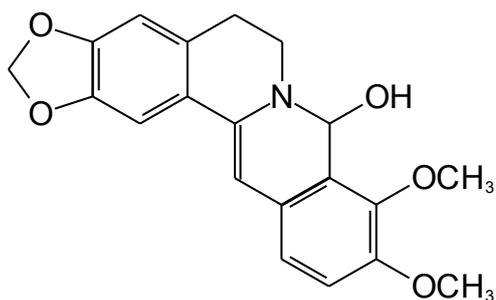
надписях на глиняных дощечках, сделанных за 650 лет до н. э. упоминается это растение.

Барбарис имеет вид сильноветвистого колючего листопадного кустарника высотой 1,5 – 2,5 м, с серой корой и мощным корнем. Ветки с многочисленными крепкими колючками длиной до 2 см, в пазухах которых сидят очередные зеленые листья длиной до 6 см и шириной 2 см. Цветки обоеполые, светло-желтые, диаметром 6 – 10 мм, собраны по 8 – 25 в простые поникающие кисти длиной до 6 см. Плоды – продолговатые, цилиндрические, длиной до 1,2 см, темно-красные или пурпурные, с восковым налетом, очень кислые на вкус, сочные ягоды, собранные в кисти. Цветет в апреле – мае в течение 15 – 20 дней, плоды созревают в сентябре – октябре. Размножается семенами и вегетативно, с помощью корневищ.

На Кавказе, в том числе и Дагестане барбарис произрастает по лесным опушкам и полянам, склонам оврагов и балок, в изреженных лесах, поймах рек, зарослях кустарников, на каменистых склонах гор, поднимаясь до высоты 2200 м. над уровнем моря. К почвам мало требователен, однако предпочитает более богатые известковые. Застойного увлажнения не переносит, солевынослив. Встречается также в поймах рек на галечниках и по морским побережьям. Образует заросли на открытых, хорошо освещенных склонах и опушках. Зимо- и жаростоек, засухоустойчив и светолюбив.

Древесина барбариса твердая, желтого цвета, используется для мелких поделок и декоративных работ. Корни окрашивают в желтый цвет шерсть и кожу, плоды с квасцами – в розовый цвет шерсть, лен и бумагу. Является хорошим декоративным растением, используется главным образом для создания живых стриженных изгородей и бордюров. Хороший медонос.

Все части барбариса обыкновенного содержат алкалоиды (до 0,3%), берберин, пальмитин и др. В коре корней барбариса обыкновенного и разноножкового, кроме берберина (20), найдены также алкалоид оксиакантин, а также пальмитин.



(20)

берберин

Плоды барбариса содержат сахара, каротин, витамины К, С (до 172 мг/%), лимонную, яблочную, винную кислоты, алкалоиды (берберин и др.), дубильные, пектиновые, красящие вещества, минеральные соли. В листьях найдены дубильные и смолистые вещества, эфирное масло, витамины С, Е, яблочная кислота, каротин; в коре ветвей – алкалоиды, дубильные, красящие, смолистые вещества; в корнях – алкалоиды берберин, берберрубин, леонтин и др. [79, 80, 81].

Боярышник дикорастущий кроваво-красный – *Crataegus sanguinea* Pall., принадлежит к семейству розоцветных *Rosaceae*. Виды этого рода – высокие кустарники, реже небольшие деревья с прямыми пазушными колючками. Листья очередные, с прилистниками, коротко-черешковые, обратно-яйцевидные, с клиновидным основанием, более или менее глубоко-лопастные, с крупнозубчатым краем. Цветки в щитках, некрупные, белые, с пурпурными пыльниками. Плод – ложный, яблокообразный мелкий, красный. Цветут в мае – июле; плодоносят в августе.

В плодах боярышника содержатся кристаллические красящие вещества – флавоновые гликозиды [82].

1.3. Характеристика и классификация шерсти дагестанских пород овец

В республике Дагестан насчитываются овцы пяти основных пород:

- грозненская;
- дагестанская горная (помесная);
- лезгинская;
- тушинская;
- андийская.

По республиканской классификации овцы, не вошедшие в указанные группы, объединены под названием местной (горской) породы. Из них к меховым овчинам можно отнести горскую и андийскую породы овец. К шубным – тушинскую, лезгинскую и помесную породы. Особенностью дагестанских пород овец является то, что, например, из лезгинской породы можно получать как шубные, так и кожевенные полуфабрикаты [87].

Овчинами называют шкуры, снятые с убитых или павших овец в возрасте старше 5-6 мес. В зависимости от свойств шерстного покрова и характера использования различают три группы овчин: шубные, меховые, кожевенные.

Шубными овчинами называют шкуры грубошерстных и полугрубошерстных пород овец (романовская, русская, степная) с неоднородной (смешанной) шерстью длиной не менее 1,5 см. Эти овчины используют для пошива тулупов (длина шерсти 6 см и более), полушубков и прочих видов шубной одежды. Во всех этих изделиях кожная часть овчин (мездра) обращена наружу, а шерстный покров – внутрь. Поэтому к мездре шубных овчин предъявляют повышенные требования в отношении ее прочности и устойчивости против внешних воздействий (влага, охлаждение, трение и др.). Необходимо, чтобы у выделанной шубной овчины мездра была мягкой, тонкой и легкой, но в тоже время прочной, достаточно блестящей и

эластичной. Шерсть должна быть густой, стойкой против сминания и свойлачивания, длиной не менее 1,5 см, достаточно мягкой на ощупь, без сколько-нибудь значительной примеси мертвого волоса. Основными показателями оценки качества шерстного покрова шубной овчины служат: количественное соотношение волокон основных типов (ость, пух, переходный волос), тонины и длины ости и пуха, густота шерсти, величина и волнистость косиц [83, 84, 85].

Меховые овчины – овечьи шкуры с однородной, тонкой и полутонкой шерстью. Получают их с тонкорунных, полутонкорунных или тонкорунно-грубошерстных овец как с однородной, так иногда и с неоднородной шерстью. Основными источниками меховых овчин до последнего времени были шкуры цыгайских овец, поэтому в торговле мехами и среди населения меховые овчины были известны под названием цигеек. Теперь сырьем для меховых овчин служат также шкуры тонкорунно-грубошерстных помесей с однородной шерстью [83, 86].

Количество племенных хозяйств по данным министерства сельского хозяйства на январь 2012 года составляет 41. В среднем республика имеет около 4,7 млн. поголовья овец, из которых более 2,5 млн. приходится на долю населения. Среди этого количества овец 1,3 млн. составляет помесную породу. Второе место по численности (около 350 тысяч) занимают овцы лезгинской породы. Стадо грозненской породы насчитывает примерно 200-250 тысяч; тушинская - 80 тысяч; андийская – 20-25 тысяч [88]. Численность поголовья овец в Республике Дагестан указано в таблице 1.2.

Таблица 1.2. – Численность поголовья овец в Республике Дагестан за период 2004-2006 гг.

Период гг.	бараны-производители	овцематки и ярки от 1 года и старше	ярочки от 1 года и старше	баранчики и валухи на выращивание и откорм	всего
1	2	3	4	5	6
2004	141680	2590960	685391	576291	3998377
2005	160314	2907133	752565	621787	4446727
2006	150319	2995250	821145	711761	4680024

По данным министерства сельского хозяйства Республики Дагестан настриг шерсти в период с 2007 по 2011 год составил по республике (таблица 1.3.):

Таблица 1.3. – Показатели производства овечей шерсти в Республике Дагестан за период 2007 – 2011 гг.

Производство, тыс. тонн	2007	2008	2009	2010	2011
Шерсть	14,0	13,9	13,9	13,8	13,9

Лезгинская порода

Эта овчина характеризуется малой площадью, которая часто не превышает 40-50 кв. дм. Кожевая ткань тонкая, но плотная. Сетчатый слой занимает в среднем 15-20 % от общей толщины дермы. Подкожный слой состоит из мощной жировой клетчатки, удаление которой часто сопровождается разрушением сетчатого слоя. Поэтому основная масса шкур лезгинской породы не пригодна для шубного производства [89, 90].

Тушинская порода

Эта порода отличается от лезгинской породы большей площадью и толщиной. Сетчатый слой развит удовлетворительно, в связи, с чем она может быть использована в овчинно-шубном производстве [91].

Помесная порода (дагестанская горная)

Площадь шкур иногда достигает 80 дм. Живая масса баранов 75-80 кг, маток 45-50 кг. Толщина кожной ткани достаточно большая, но плотность меньше, чем у других пород. Сетчатый слой развит хорошо. Шерсть белая, недостаточно уравнена, тонина 60-64 качества, длина шерсти 8-9 см. Эта овчина в основном используется на производство меха, но она может быть использована при производстве шубных полуфабрикатов [92, 93].

Грозненская порода

Средний вес овец составляет 65-70 кг. Шерсть густая, мягкая, шелковистая, извитость отчетливо выражена. Тонина шерсти 64-70 качества. У шкур этой породы, как и у других аналогичных пород, наблюдаются различные прижизненные пороки в виде небольших округленных уплотнений на мездровой части кожной ткани. Эти пятна в процессе выделки плохо шлифуются и окрашиваются. Поэтому шкуры грозненской породы могут быть использованы только в меховом производстве [90, 94].

Горская порода (местная)

Эта группа овец объединяет большое число подпород, отличающихся между собой весьма разнообразными свойствами волосяного покрова и кожной ткани. Наличие мертвых и сухих волос у многих из них, указывает на ограниченность их использования для различных целей. В тоже время плотная кожная ткань с развитым волосяным покровом делает горскую овчину незаменимым сырьем в овчинно-шубном производстве [95, 96].

Табасаранская порода

Площадь шкур составляет 50-60 дм². Кожная ткань достаточно плотная. Но ценность шкуры вместе с волосяным покровом снижает наличие

мертвого волоса, который плохо закрашивается. Для получения изделий мехом наружу не используется. Можно получать шубные полуфабрикаты.

Таким образом, особенности строения кожной ткани и волосяного покрова различных пород овец, позволяет установить строго определенные направления их практического использования [97].

Андийская порода

Андийские овцы дают хорошую овчину, идущую на производство полушубков, тулупов, шуб. Также используются на воротники, кавказские лохматые шапки. Цвет шерсти этих овец бывает белый и черный. Длина шерсти в мае достигает 17-19 см. Шерсть мягкая, эластичная, с характерной для нее шелковистостью, обладает хорошей упругостью и крепостью на разрыв. Шерсть полугрубая, с тониной 18,3 мкм, считается хорошим сырьем для бурочного, войлочного производства, ковроделия [98].

ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

1. Показано, что на территории Республики Дагестан произрастает более ста двадцати видов растений, имеющих в своем составе красители и дубители.

2. Выявлено, что такие растения как, зверобой продырявленный, барбарис, горец птичий, чертополох поникающий, айва дикая целесообразно использовать для колорирования белковых волокон.

3. Изучены дагестанские породы овец, такие как дагестанская горная, грозненская, андийская, тушинская и лезгинская, и установлено, что они дают высококачественное сырье для производства волокон, а также шубных полуфабрикатов.

ГЛАВА 2. СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

2.1. Выбор и обоснование вида текстиля и шерсти дагестанских пород овец. Характеристика выбранных материалов

В работе для окрашивания использована тонкосуконная чистошерстяная ткань, выработанная из аппаратной пряжи, линейной плотности 92 текс. Ткань полотняного переплетения, отбеленная. Поверхностная плотность ткани 250 г/м². Ткань мягкая, рыхлая, имеет ворсовый застил, слегка уваленный, частично закрывающий рисунок переплетения [98, 99].

К шубной овчине относят шкуры грубошерстных пород овец площадью более 35 дм² и высотой волосяного покрова 2,5 см и более [100, 101].

Из дагестанских грубошерстных овчин к русской группе можно отнести лезгинскую и андийскую породы овец, к монгольской – тушинскую. [102].

Как известно овечью шерсть делят на 4 класса: грубую, полугрубую, полутонкую и тонкорунную. Грубую шерсть получают от лезгинской, тушинской, горской пород овец. Полугрубую шерсть получают от грозненской породы, полутонкую – от андийской породы.

По толщине овечья шерсть подразделяется на тонкую, полутонкую и грубую. Как известно, шубные овчины получают из пород грубошерстных и полугрубошерстных пород овец [103].

По средней длине волос наиболее качественной оказались овчины лезгинской, тушинской и помесной пород овец.

Таблица 2.1. – Средняя длина волос пород дагестанских овец

Порода	Средняя длина в мм	
	ости	пуха
лезгинская	215	120
тушинская	215	150
андийская	110	60
табасаранская	120	70
горская (местная)	145	75
помесная	300	110

Содержание различных категорий волос в шерсти различных пород овец колеблется в широких пределах. Как показывают данные таблицы 2.1., по составу наиболее ценной является шерсть тушинской и помесной пород овец. Шерсть табасаранской и горской пород овец содержит более 9-11 % мертвых волос [103].

Сравнительная характеристика волосяного покрова дагестанских пород овец дана в таблице 2.2.

Таблица 2.2. – Сравнительная характеристика волосяного покрова дагестанских пород овец

Породы овец	Содержание волос			
	ость	пух	переходный	мертвый
андийская	20,43	48,34	31,20	-
горская (местная)	28,10	53,82	8,16	9,92
лезгинская	64,04	25,47	10,48	-
помесная	69,0	30,39	0,60	-
тушинская	36,63	64,43	-	-
табасаранская	43,68	41,98	3,07	11,28

Тонина волос – наиболее важный показатель качества шерсти. У табасаранской и горской пород овец тонина волос достаточно не однородна,

что естественно снижает ее качество для изготовления изделий как ковры, ткани, пряжи. Тонина шерсти остальных пород овец более равномерная.

Таблица 2.3. – Характеристика остевых и пуховых волос шерсти дагестанских пород овец по тонине

Порода	Тонина в мкм	
	ости	пуха
Лезгинская	47,3	17,9
Тушинская	50,5	25,7
Андийская	45,7	20,5
Табасаранская	60,4	24,3
Горская (местная)	60,2	22,3
Помесная	47,6	16,6

Как следует из таблицы 2.3., по тонине остевых и пуховых волос выделяются волосяные покровы помесной, лезгинской и тушинской пород овец [100].

Свойства кожной ткани в сочетании со свойствами волосяного покрова определяют назначение использования шкур для производства тех или иных изделий. В таблице 2.4 приведены данные по толщине кожной ткани дагестанских пород овец.

Таблица 2.4. – Характеристика кожной ткани дагестанских пород овец

Толщина элементов кожи	Лезгинская порода		Грозненская порода		Дагестанская горная	
	в мк	в %	в мк	в %	в мк	в %
1	2	3	4	5	6	7
Общая толщина	2878,8	100	1885,5	100	2561,4	100
Толщина эпидермиса	30,1	1,05	20,74	1,1	26,89	1,05

1	2	3	4	5	6	7
Толщина подэпидермиального слоя	268,9	9,34	233,8	12,4	286,88	11,2
Толщина сетчатого слоя	972,9	33,78	1118,1	59,3	1500,98	58,6

Как видно из таблицы 2.4, наиболее толстой является шкура от лезгинских пород овец – 2878,8 мк. Для выработки кожевенных, шубных и меховых полуфабрикатов главным условием износостойкости является наличие достаточно толстого, эластичного сетчатого слоя. К сожалению, овцы лезгинской породы не отвечают этим условиям. Толщина сетчатого слоя менее 50 % - 33,78 % [100].

2.2. Выбор и обоснование красителей, дубителей и протрав

При окрашивании использовались экстракты следующих растений: айва дикая, зверобой продырявленный, чертополох поникающий, горец птичий, барбарис. В зависимости от вида протравы в процессе окрашивания возможно получение на волокне различной окраски. В таблице 2.5 приведена характеристика этих растений.

Таблица 2.5. – Характеристика растений, используемых для
окрашивания шерстяной ткани и овчины

Название растения	Используемые части	Время сбора	Получаемые цвета
Айва дикая <i>Cydonia Oblonga Mill.</i>	листья	август-сентябрь	коричневый, бежевый, болотный
Зверобой продырявленный <i>Hypericum perforatum L.</i>	все растение	март-апрель	красный, желтый, зеленый
Чертополох поникающий <i>Carduus nutans l.,</i>	все растение	август - сентябрь	коричневый, зеленый, лимонный, табачный
Барбарис <i>Berberis vulgaris L.</i>	плоды	сентябрь-октябрь	красный, розовый, малиновый
Горец птичий <i>Polygonum aviculare L.</i>	трава, листья	май-июнь	желтый, салатový, бежевый, болотный

Для создания различных цветов и оттенков в процессе колорирования шерстяной ткани и шубной овчины использовались различные химические реактивы, характеристика которых приведена в таблице 2.6.

Таблица 2.6. – Характеристика химических веществ, используемых при окрашивании

Препарат	Химическая формула	Внешний вид	Квалификация
Химические протравы			
1	2	3	4
Алюмокалиевые квасцы	$AlK(SO_4) \cdot 12H_2O$	бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде	ч. д. а.
Бихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	кристаллы ярко-оранжевого цвета, растворимые в воде	х. ч.

1	2	3	4
Медный купорос	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ярко-синие кристаллы, хорошо растворимые в воде	ч. д. а.
Железоаммонийные квасцы	$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	кристаллы растворимы в воде, практически нерастворимы в спирте	ч.д.а. х.ч.
Реактивы для создания pH-среды			
Карбонат натрия	Na_2CO_3	бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде	ч. д. а.
Уксусная кислота	CH_3COOH	бесцветная жидкость, с характерным запахом	техн.

2.3. Выбор методики извлечения красителей и дубителей из растительного сырья и доведение их до технической формы

Для получения «сухого» растительного красителя были использованы следующие приборы и материалы: электрическая мельница, бумажные фильтры, роторный вакуумный испаритель марки РМ -1, сушильный шкаф, весы.

Целью технологии извлечения красителей и дубителей из растительного сырья является наименьшие энергозатраты и экологичность.

Разработанная технология (на примере получения экстрактивных веществ из зверобоя продырявленного) включает следующие этапы:

1. Измельчение растительного сырья;
2. Экстракция красителя из расчета 150 грамм растительного сырья на 1 литр воды. Краситель экстрагируют водой из сухого сырья до 1 литра в течение 1 часа при температуре 80-85 °С;

3. Фильтрация экстракта;
4. Упаривание полученного извлечения на роторном вакуумном испарителе при температуре 40-45 °С и атмосферном давлении 100 мм.рт.ст.;
5. Сушка остатка до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 95 – 100 С°.

2.4. Выбор и обоснование технологии, крашения, дубления и протравления

Целью технологии крашения является получение на шерстяном волокне и шубной овчине устойчивой окраски различных цветов и оттенков, получение экологичных материалов.

Краситель экстрагируют водой из сухого сырья 150г до 1 литра в течение 1 часа и применяют его для крашения. Шерстяную ткань погружают в красильную ванну с красителем в количестве 10% к массе исходного окрашиваемого материала и красят в течение 40-60 минут при температуре 75-80 °С. Закрепление красителя на волокне проводят протравливанием солями хрома, меди, железа или алюминия в количестве 0,5 -1% от массы окрашиваемого материала. Дополнительные компоненты, уксусную кислоту берут пропорционально количеству красителя.

Использование водных экстрактов в качестве красителя, различных типов протрав и режимов протравления дает возможность получать выкраски шерстяной ткани, не уступающие по своим характеристикам синтетическим протравным красителям. Получаемые окраски имеют достаточно широкую гамму «теплых и благородных» цветов.

При крашении шубной овчины методика крашения отличается от метода крашения шерстяной ткани лишь температурным режимом. Это

обусловлено тем, что при высоких температурах кожная ткань имеет свойство «свариваться» (денатурация белка коллагена).

Краситель экстрагируют водой из сухого сырья 150г до 1 литра в течение 1 часа и применяют его для крашения. Кожевую ткань погружают в красильную ванну с красителем в количестве 10% к массе исходного окрашиваемого материала и красят в течении 40-60 минут при температуре 65-70 °С. Закрепление красителя на волокне проводят протравливанием солями хрома, железа, меди или алюминия в количестве 0,5 -1% от массы окрашиваемого материала. Дополнительные компоненты уксусную кислоту, щелочь берут пропорционально количеству красителя.

Использование водных экстрактов в качестве красителей, различных типов протрав и режимов протравления дает возможность получать выкраски кожной ткани шубной овчины, не уступающие по своим характеристикам, полученных с помощью синтетических протравных красителей.

2.5. Методика исследования влияния вида протравы и pH среды на процесс крашения шерстяной ткани растительными красителями

Целью данного вида эксперимента является возможность определить, каким образом выбранный вид протравы влияет на цветовые характеристики полученного образца. Крашение проводили следующим образом: краситель экстрагировали водой из сухого сырья (150 г птичьего горца) до 1 литра в течение 1 часа. Продолжительность крашения 45 мин., температура 80-90°С. Критерием оценки служили цветовые характеристики окраски, снятые на приборе Datascolor и рассчитанные в системе CIE Lab [104].

Обработку протравами проводили после крашения. Было использовано три протравы: железоаммонийные и алюмокалиевые квасцы, сульфат меди.

Концентрация была постоянной: 0,5% от массы окрашиваемой шерстяной ткани.

Методика влияния рН среды на процесс крашения растительными красителями шерстяных волокон. Целью данной методики является возможность определения влияния среды крашения на получаемый оттенок.

При крашении использовались кислая (рН 3–4), слабокислая (рН 5 – 6) и нейтральная (рН 7) среды. Реактивом для создания кислой и слабокислой рН среды является уксусная кислота. Колорирование образцов шубно-меховой овчины проходило без применения протравы при температуре 60 °С в течении 60 минут водным экстрактом барбариса.

2.6. Методика исследования устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям и условиям эксплуатации

Целью данной методики является определение показателей устойчивости окраски текстильных и кожевенных материалов к физико-химическим воздействиям.

Испытания устойчивости окраски проводят по комплексу физико-химических воздействий: света и светопогоды, сухого и мокрого трения, мыльного или мыльно-содового растворов.

Испытания устойчивости окраски к свету и светопогоде проводят согласно ГОСТ 28698 – 90. Сущность метода заключается в оценке устойчивости окраски образцов, подвергнутых воздействию света и светопогоды, по восьмибальной шкале. Испытания проводили на приборе Ксенотест 150 С. Оптическая влажность $65 \pm 1\%$, температура 27 ± 2 °С, режим облучения: день – ночь.

Испытание устойчивости окраски к стиркам проводят согласно ГОСТ 9733.4 – 83. Это испытание проводят в механическом устройстве с определенным раствором. Оценивают по шкале серых эталонов.

Испытание устойчивости окраски к сухому и мокрому трению проводят согласно ГОСТ 9733.27 – 83. Устойчивость окраски к трению оценивают по степени закрашивания смежной хлопчатобумажной ткани по шкале серых эталонов.

2.7. Методы спектрального анализа растительных красителей и окрашенных образцов

Для данного вида эксперимента были взяты растительные экстракты следующих растений: горца птичьего, чертополоха поникающего, зверобоя продырявленного, айвы дикой и барбариса. Экстракты получали путем экстрагирования водой из сухого сырья массой 150 г. до объема 1 литр в течение одного часа. Экстракты данных растений помещали в кюветы и снимали спектры поглощения.

Спектры поглощения сняты на приборе «ПАНОРАМА ФЛЮОРАТ» в Дагестанском Научном Центре Российской Академии Наук.

Методы спектрального анализа окрашенных образцов. Целью данного вида эксперимента является изучение изменения окраски образцов в зависимости от процесса крашения. Окрашенные образцы подвергались спектральному анализу на приборе Data Color (спектры отражения). Изменение цвета образцов можно охарактеризовать по следующей имеющейся информации: координаты цвета и цветности, цветовые различия в системах психологического восприятия цвета с координатами светлота, цветовой тон и насыщенность (ΔL , ΔH , ΔC) [104].

2.8. Методика количественного анализа флавоноидов при колорировании шерсти растительными красителями

В процессе крашения молекулы флавоноидов способны диффундировать в толщу волокна, связываясь с активными группами белка. Во временном интервале происходит истощение красильной ванны и насыщение флавоноидами межволоконного пространства кератина шерсти. Таким образом, необходимо выяснить процентное содержание красящих веществ, связанных с волокном. Это можно сделать путем подсчета процентного содержания флавоноидов в растворе. Поэтому целью методики является количественное определение содержания флавоноидов в красильной ванне.

С учетом изученных методик количественного определения флавоноидов в растительном сырье [105, 106, 107] была предложена методика количественного анализа флавоноидов чертополоха (расторопши).

Для данного вида эксперимента готовилась красильная ванна из экстракта чертополоха по следующей схеме:

50 г. измельченного сырья помещали в колбу объемом 500 мл., добавляли 200 мл. воды. Экстрагировали в течение 40 мин. Затем жидкость сливали, добавляли воду объемом 200 мл. и продолжали экстракцию. Таким образом, проводили несколько экстракций до истощения продукта. Степень истощения сырья оценивали визуально по обесцвечиванию раствора. Объем экстракта доводили до 500 мл.

Навеску шерсти массой 5 г. помещали в колбу объемом 250 мл. с красящим экстрактом. Содержимое доводили до температуры 80 °С и фиксировали время крашения.

В процессе колорирования брались пробы красящего экстракта объемом 2 мл через 15, 30, 45 и 60 мин. Каждый раз объем восстанавливали до исходного для сохранения постоянства модуля крашения.

Измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в видимой части спектра.

В качестве раствора сравнения использовали стандартный раствор рутина.

Расчет проводили по рутину, для чего готовили стандартный раствор сравнения. 0,05 г. (точная навеска) ГСО рутина растворяли в 70 мл 70 % этилового спирта на водяной бане. Затем добавляли 30 мл 70 % спирта.

Содержание флавоноидов вычисляли по формуле:

$$C = \frac{D_x * a_{cm} * 100}{D_{cm}} * \frac{W}{V} \% , \text{ где} \quad (2.1)$$

a_{cm} - концентрация стандартного раствора рутина;

D_x, D_{cm} – оптические плотности анализируемого и стандартного растворов;

$\frac{W}{V}$ - разведение и аликвота анализируемого раствора.

2.9. Метод определения концентрации тяжелых металлов на шерстяном волокне после окрашивания растительными красителями и протравой

Последние 20 лет вопрос о качестве и экологической безопасности текстиля и изделий из него становится все актуальней. Страны Европы добровольно вошли в сертификационную систему «Экотекс», в основы которой положены принципы экобезопасности текстиля. Стандарт Экотекс имеет более жесткие ограничения, чем другие действующие стандарты и предусматривает контроль за содержанием вредных веществ в структуре волокна. Экотекстиль представляет собой природное волокно, окрашенное растительными красителями. Поэтому задачей исследования являлось

количественное содержание металлов согласно предельно допустимым концентрациям Экотоекс – стандарт.

Для данного вида испытания были взяты следующие образцы: чистошерстяная ткань без окрашивания (эталон) и чистошерстяная ткань, окрашенная растительным красителем чертополоха по медной протраве.

Первоначально эталон массой 10 г. помещался в заранее взвешенные фарфоровые чашки и выдерживался в тигле при температуре 800-900 °С до полного сгорания. Образовавшаяся зола представляет собой примеси возможных неорганических соединений, содержащихся в ткани. Остаток взвешивался. Далее были взяты, образцы ткани массой 10 г., окрашенные растительным красителем чертополоха с применением сульфата меди через 30, 40 и 60 минут колорирования. Образцы ткани помещали в заранее взвешенные фарфоровые чашки и выдерживали в тигле при температуре 800-900 °С до полного сгорания. В процессе прокаливания получили неорганический остаток. Для конечного перевода меди в оксид была добавлена концентрированная перекись водорода. Остаток снова довели до постоянной массы, высушивая несколько раз в сушильном шкафу при температуре 95-100 °С. Взвешивали неорганический остаток на аналитических весах и методом пропорции рассчитывали массу меди, сорбировавшейся на волокне.

2.10. Математическая обработка результатов

Опыт показывает, что вследствие неточности измерительных приборов, несовершенства наших органов чувств, неполноты наших знаний, трудности учета всех побочных явлений, при многократном повторении одного и того же измерения получаются разные числовые значения изучаемой физической величины. Так бывает, даже если измерения производить в совершенно

одинаковых условиях (равноточные измерения). При практическом использовании результатов тех или иных измерений возникает вопрос об истинном значении изучаемой физической величины, о точности измерения [108, 109].

Обработка экспериментальных данных выполнена с помощью стандартных формул, используемых при математической обработки результатов эксперимента.

С целью определения достоверности измерений в процессе исследований для всех показателей проводили серию опытов, после чего рассчитывали среднее арифметическое значение.

Основой для данных вычислений служило исследование изменения степени адсорбции растительного красителя в процессе колорирования шерстяной ткани экстрактом птичьего горца.

В качестве факторов были выбраны: время X_1 , температура X_2 и pH среды X_3 . В качестве показателя была выбрана степень адсорбции растительных красителей на волокно.

На основании предварительных экспериментальных данных по изучению процесса адсорбции, были выбраны следующие интервалы варьирования: для времени 20-60мин, для температуры: 70-90°C, pH среды: 3-7.

ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

1. Предложено для исследований использовать красящие растения, такие как зверобой продырявленный, барбарис, горец птичий, чертополох поникающий, айва дикая, произрастающих на территории Республики Дагестан.
2. Предложено, в качестве дополнительного объекта исследований использование полуфабрикатов дагестанских пород овец.
3. Выбраны методики исследования влияния протравы и pH среды на процесс колорирования.
4. Обоснована технология крашения, дубления и протравления растительными красителями.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЯ РАСТИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В современном мире, где большинство стран развивается по пути рыночной экономики, особое внимание уделяется новым разработкам технологий с высокими технико-экономическими и экологическими показателями.

Серьезное отставание отечественных технологий переработки ценного, широко доступного растительного сырья для получения натуральных качественных экологически чистых красящих веществ, связано не только с материальными и финансовыми проблемами отрасли, но и с отсутствием должного внимания со стороны федеральных и региональных органов управления, а также исследователей и технологов к новейшим эффективным направлениям, развивающимся в мировой практике и способным коренным образом изменить основу многих известных технологических процессов.

Одной из главных задач перерабатывающих предприятий агропромышленного комплекса – стабильное обеспечение постоянно возрастающих потребностей населения в натуральных экологически чистых, высококачественных красящих и дубящих веществ. Как известно, эти вещества используются и в пищевой, фармацевтической, ликероводочной, парфюмерно-косметической, текстильной и кожевенной промышленности [110].

Поэтому для решения важной научно-практической задачи, связанной с обеспечением потребителя отечественными экологически чистыми, натуральными, конкурентоспособными красителями растительного происхождения, необходимо коренные изменения в сторону интереса к экологичным технологиям.

Одним из приоритетных направлений, привлечших внимание отечественных и зарубежных ученых, является получение экологически чистых природных красителей, и их широкое использование в производстве одежды и текстиля.

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

В данное время растительные экстракты производят лишь некоторые предприятия. ОАО «Дубитель» было основано еще в 1934 г. как завод по выпуску растительных дубителей для кожевенных производств, и действует до сих пор. Компания «Речицкий опытно-промышленный гидролизный завод» (Республика Беларусь) производит экстракт дубовый и другие растительные экстракты. В основном растительные экстракты выпускаются в жидком виде и имеют высокую концентрацию экстрактивных веществ.

Изучив несколько методик экстрагирования активных веществ из растительного сырья [51, 61, 62, 110], была выбрана собственная технология извлечения экстрактивных веществ из таких растений, как зверобой продырявленный, горец птичий, айва дикая, барбарис, чертополох поникающий.

Целью данного исследования является разработка технологии получения высококонцентрированных экологически чистых растительных экстрактов красителей и дубителей.

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

Ниже предложена схема получения растительных экстрактов (рисунок 3.1).

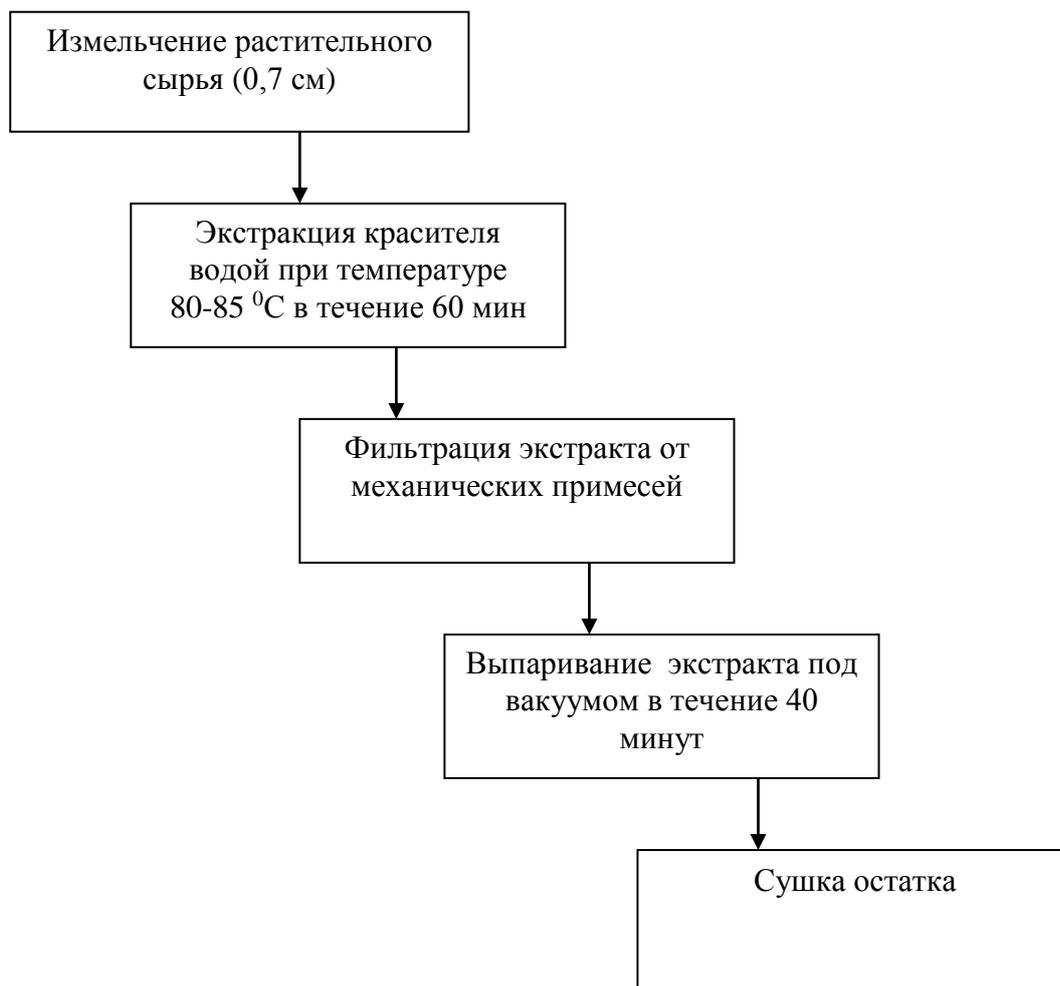


Рисунок 3.1. Технология получения растительных экстрактов.

Процесс выпаривания происходит в вакууме при атмосферном давлении 100 мм. рт. ст. при температуре кипения экстракта 40-45 °C. 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 веществ, разлагающихся при повышенных температурах. При разрежении увеличивается полезная разность температур между греющим агентом и раствором, что позволяет уменьшить поверхность нагрева аппарата.

Получаемый после выпаривания продукт подвергают сушке при температуре 60 °С. При высушивании идет процесс удаления влаги из твердого вещества. В сушильном шкафу инфракрасное теплоизлучение способствует более интенсивному удалению влаги [110].

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. По подобной схеме был получен сухой экстракт серо-коричневого цвета, представляющий собой комплекс красящих веществ птичьего горца. Выход продукта составил 21,2 % от массы сухого растительного сырья.

Разработанная автором технология не предполагает использования дорогостоящих установок использования таких растворителей, как ацетон, этиловый и метиловый спирты [51, 62, 110]. Вся технология водная, экологичная.

Полученный сухой экстракт (на примере экстракта зверобоя) хорошо растворим в том растворителе (вода), из которого первоначально был экстрагирован.

Таким образом, можно предположить, что экстрагирование из других растений будет проходить аналогичным способом с получением сухих растительных экстрактов. По данному способу получен патент на изобретение РФ «Способ получения сухого растительного экстракта зверобоя продырявленного» № 2541134 от 24.12.2014 г.[151].

Данные экстракты можно таблетировать, и при производственной необходимости легко переводить в жидкое состояние путем растворения в воде. Сухие растительные концентраты легко хранить и транспортировать.

3.2. Спектральный анализ растительных красителей и окрашенных образцов

Для разработки технологии использования природных красителей необходимо установить их спектральные свойства, что позволит прогнозировать колористические параметры окраски ими и предложить методы ее закрепления.

Одним из наиболее информативных методов молекулярной спектроскопии является спектроскопия поглощения ультрафиолетового (УФ) излучения. Исследования в видимой области спектра и в дальнем ультрафиолете являются обычными методами качественного и количественного исследования фенольных соединений [112].

Окрашенные вещества изучают в видимой области спектра. При поглощении молекулой видимого света происходят переходы электронов на более высокие энергетические уровни и в результате наблюдается электронный спектр поглощения. Полосы поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра связаны с поглощением квантов света с меньшей энергией и поэтому соответствуют переходам электронов на более низкие энергетические уровни [113].

При поглощении молекулой УФ и видимого света происходят переходы электронов на более высокие энергетические уровни и в результате наблюдается электронный спектр поглощения.

Переход из одного электронного состояния в другое может происходить на разные колебательные и вращательные уровни.

Вид полос электронного спектра поглощения обусловлен преимущественно электроно-колебательными переходами, так как у многоатомных молекул, каковыми являются органические красители, разность энергий между соседними вращательными уровнями мала.

У реальной молекулы органического соединения наблюдается одна или несколько полос поглощения в УФ области спектра (200 – 400 нм) и одна или несколько полос поглощения в видимой части спектра. Полосы поглощения в дальней УФ области спектра связаны с поглощением квантов света с большой энергией и соответствует переходам электронов на более высоковозбужденные синглетные уровни энергии [113].

Поглощение света веществом характеризуется кривой поглощения, которая строится на основе измерения интенсивностей поглощения света определенных длин волн, рассчитанных по закону Бугера-Ламберта-Бера: $I = I_0 \exp(-\varepsilon CL)$, где I_0 и I - интенсивности светового луча соотв. до и после прохождения через раствор вещества; C - молярная концентрация вещества; L - толщина слоя раствора; ε - молярный коэффициент поглощения, или экстинкции, характерный для каждого вещества. Если кривая поглощения построена в координатах $\varepsilon - \lambda$, то положение ее максимума на оси абсцисс λ_{\max} характеризует спектральный цвет и является мерой энергии возбуждения, а положение максимума на оси ординат ε_{\max} - интенсивность окраски и является мерой вероятности электронного перехода.

С уменьшением энергии возбуждения λ_{\max} смещается в длинноволновую часть спектра, при этом окраска изменяется от желтой к оранжевой, красной и т. д.; такое изменение цвета называют его углублением или батохромным сдвигом; увеличение энергии возбуждения, приводящее к смещению λ_{\max} в коротковолновую область и изменению окраски в обратной последовательности, называется повышением цвета или гипсохромным сдвигом.

Поглощение вещества в ближнем ультрафиолете и в видимой области связано с возбуждением $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ переходов. Переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ находятся в далекой УФ области. Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ наблюдаются в УФ области, содержащие n -электроны, локализованные на орбиталях атомов O, N, Hal, S и имеют полосы поглощения при длине волны

около 200 нм. Полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ переходам, находятся в ближней УФ и видимой областях спектра. Они характерны для соединений в молекулах которых имеются такие хромофорные группы, как $C=O$, $C=S$, $N=N$ [114].

УФ спектр флавоноидов характеризуется наличием, как правило, двух максимумов поглощения. Положение максимумов и их интенсивность характерны для различных групп флавоноидов [115].

Горец птичий (спорыш)

Получена 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.



Рисунок 3.2. Спектр поглощения водной вытяжки птичьего горца

Несколько максимумов поглощения связано с тем, что в экстракте птичьего горца содержится смесь нескольких красителей, смешение которых дает песочно-коричневый цвет раствора. λ_{\max} соответствует величине 495-500 нм. Также имеется отчетливо выраженный пик соответствующий $\lambda = 450$ нм, который говорит о наличии ауранов и $\lambda = 535 - 540$ нм [117]. Далее небольшие пики сдвигаются в сторону более длинных волн.

В случае применения различных протрав или среды крашения красители птичьего горца дают целый набор «мягких» цветов и оттенков на шерстяной ткани. Это обусловлено тем, что металл и красители смеси образуют комплексы различного строения, которые и окрашивают волокно в различные цвета, а мы наблюдаем результирующую их смешения.

Зверобой продырявленный



Рисунок 3.3. Спектр поглощения водной вытяжки зверобоя продырявленного

Получена кривая поглощения водного раствора красителя зверобоя в диапазоне волн 190 нм – 850 нм. На кривой также наблюдается несколько пиков максимального поглощения в диапазоне длин волн 500 – 660 нм. Положение максимумов зависит от строения молекулы красителя. В зверобое содержится гиперин – 4, 5, 7, 4, 5, 7 – гексаокси – 2,2 – диметил-мезонафтодиантрон. Он относится к конденсированным производным антрахинона. Кроме гиперина в траве содержится второй пигмент – псевдогиперин. Содержание этих соединений в траве гиперина составляет 0,1 – 0,4 % [116].

В спектре красящих веществ зверобоя продырявленного наблюдаются полосы в интервале 500-560 нм, что говорит о наличии в экстракте антоцианов, а полоса поглощения при $\lambda=540$ нм – пирокатехина или пирогаллола [117]. Длина волны, соответствующая 650 нм и 830 нм характерна для колебаний связи C=C ароматических циклов [14]. Полоса поглощения соответствующая $\lambda=700$ нм соответствует колебаниям бензольного кольца [118]. Суммарный цвет раствора темно-коричневый с легким бардовым оттенком.

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.

Чертополох поникающий



Рисунок 3.4. Спектр поглощения водной вытяжки чертополоха

Получен 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.

Характер наблюдаемых изменений полос поглощения также определяется типом электронного возбуждения.

Возможные полосы поглощения соединений в красителе таковы:

- длинноволновые бензольные полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ (полосы локального возбуждения типа $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$). Это полосы около 530 нм. Далее они сдвигаются к большим длинам волн, и их интенсивность уменьшается, $\lambda_{\max}=600$ нм.

Небольшой пик при $\lambda=720$ нм указывает на группу –ОН в положении 4^1 кверцетина [41].

Эти данные свидетельствуют о возможности получения разных цветов в промежуточных зонах, соответствующих зеленовато-синему, желтому, оранжевым цвета, создающим суммарный эффект (рисунок 3.4).

Наличие нескольких полос поглощения в области 625 – 700 нм указывают на неплоские деформационные колебания $= C - H$ связи или колебания $C = C$ кольца [119].

Полоса поглощения около 840 нм обусловлена колебанием $\gamma(CH)$ для цис-двойной связи [119].

Айва дикая

Получена кривая поглощения водного раствора красителя айвы дикой в диапазоне волн 190 нм – 850 нм.



Рисунок 3.5. Спектр поглощения водной вытяжки листьев айвы

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 (рисунок 3.5). Следовательно, краситель айвы дикой окрасит шубную овчину в темные тона, о чем говорит рисунок 3.5; цвет раствора – темно-коричневый с легким красным оттенком.

В экстракте айвы дикой содержатся дубильные вещества, которые в своей структуре имеют функциональные группы. Эти группы, связываясь с функциональными группами белковой ткани оказывают дубящий эффект. По-видимому 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

Получена кривая поглощения водного раствора красителя барбариса обыкновенного в диапазоне длин волн 190 нм – 850 нм.



Рисунок 3.6. Спектр поглощения водной вытяжки барбариса

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 небольшой, но отчетливо заметный пик. Возможно, экстракт барбариса помимо бербериона ($\lambda = 430$ нм), содержит антрацепроизводные. В УФ области эти соединения имеют несколько максимумов поглощения свыше 200 нм. Каждый тип замещения характеризуется определенным набором спектральных характеристик, что используется при установлении структуры новых соединений этой группы [115]. Цвет экстракта барбариса насыщенный бардовый.

Спектральный анализ окрашенных образцов. Окрашенная поверхность часть падающего на нее света поглощает, а часть лучей с определенной длиной волны отражает. Отраженный свет, его спектральный состав и интенсивность являются количественной характеристикой цвета, и может быть измерена с помощью специальных приборов – спектрофотометров. Эти приборы имитируют наше зрение и являются более чувствительными, чем наши глаза.

Окрашенный объект облучается источником света со спектральными характеристиками, близкими к солнечному спектру. Отраженный от цветной поверхности свет собирается, фокусируется с помощью специального оптического устройства, расщепляется на составляющие по длине волны и полученные электрические импульсы записываются в форме спектральной кривой [120].

В данном случае окрашенные растительными красителями образцы оценивались на спектрофотометре Data Color на кафедре «Химические технологии» МГУТУ им. К.Г. Разумовского. Ниже представлены спектральные кривые отражения образцов, окрашенных красителем, извлеченным из барбариса без протравы и с применением хромовой протравы.

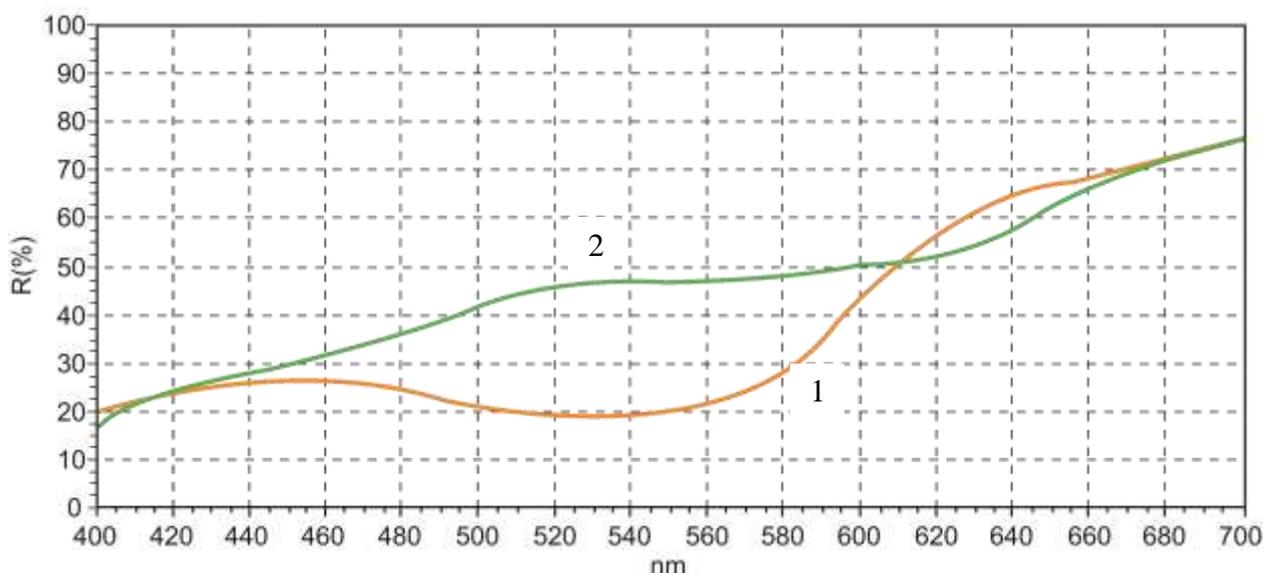


Рисунок 3.7. Спектральные кривые отражения образцов, окрашенных растительным красителем барбариса:

- 1 — без протравы
- 2 — по хромовой протраве

Как видно из рисунка 3.7., 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 C . Если $C \rightarrow \infty$, то образцы воспринимаются как ахроматические.

Положение λ_{\max} указывает на цветовой тон окраски. Положение λ_{\max} окрашенных образцов соответствует цифрам: $\lambda_1 = 536$ нм, $\lambda_2 = 460$ 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 мономеров, либо в виде ассоциатов, концентрация протравы и т.д. Поэтому точное описание отражения текстильным материалом затруднено [113, 121].

3.3. Взаимодействие растительных флавоноидов с окрашиваемыми материалами

Все процессы колорирования текстильных материалов из водных систем основаны на самосборке, происходящей на платформе надмолекулярной структуры волокна под воздействием двух факторов: кинетического и термодинамического.

Первый по законам массопереноса вынуждает молекулы красителя покидать водную внешнюю среду и диффундировать сначала к поверхности, а затем внутрь волокна.

Второй фактор – наличие сродства красителя к волокну [120].

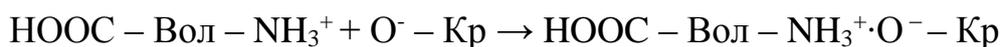
Диффузия и сорбция являются основными явлениями, определяющими фиксацию красителей волокном. При этом условия крашения (температура, pH - среды) природа красителя и волокна, вносят существенный вклад в специфику протекания этих явлений.

Белковые волокна, в том числе шерсть обладают уникальным химическим строением, надмолекулярной структурой и морфологией. Благодаря этому они обладают системой микро – и нано – пор, которые образуют развитую внутреннюю поверхность с активными центрами, на которых краситель может сорбироваться [1, 120].

Природное белковое волокно – шерсть наиболее богата активными центрами, способными связывать молекулы красителя. Чем богаче

ассортимент потенциальных активных центров, чем разнообразны они по химической природе, тем больше возможностей открывается для связывания молекул красителя. После процесса карбонизации текстильные материалы из шерстяных волокон в основных цепях содержат новые функциональные группы – сульфогруппы (результат сульфирования некоторых аминокислот), что сказывается на поведении кератина при колорировании.

Сродство природных красителей к шерсти зависит от pH среды и наиболее пригодно крашение: в этих условиях не происходит разрушение шерсти, в тоже время имеется достаточное количество заряженных аминогрупп для ионного взаимодействия с катионом красителя. В образовании связи принимают участие ионизированные гидроксильные группы растительного красителя с одной стороны, и активные (амино –, сульфо – и гидроксо –) группы кератина с другой стороны.



Таким образом, при крашении шерсти в слабокислой среде, роль кислоты сводится к переводу волокна в форму заряженного активного сорбента. Сорбция растительных красителей шерстяными волокнами не сводится только к взаимодействию ионов. После того, как такая связь возникает, проявляются и ван – дер – ваальсовое взаимодействие и образуются водородные связи.

Наиболее вероятно образование водородных связей между красителями и волокнами осуществляется за счет следующих групп, содержащих атомы водорода и электроотрицательные атомы: – OH, – NH₂ –, – SH –, – CONH – и другие.

Водородная связь играет чрезвычайно важную роль при взаимодействии красителя с волокном. Расстояния, на которых они возникают, составляют 2,5 – 3 ангстрем, а энергия водородных связей – 8 – 40 кДж/моль. Водородные связи могут возникать по схеме: Кр ... Н – волокно или Кр – Н ... волокно [122].

Цепи макромолекул волокна связаны межмолекулярными водородными связями, и, кроме того, функциональные группы волокна удерживают молекулы воды также за счет водородных связей.

В свою очередь, молекулы красителя во внешней среде связаны в агрегатах водородными связями между собой и молекулами воды. В результате своеобразного «обмена» происходит замещение, и молекула красителя связывается с молекулой полимера [1].

Закрепление красителя на волокне является многоступенчатым процессом и представляет собой функционал многих факторов.

Важную роль в этом процессе играют электронные факторы, обусловленные строением молекулы красителя и макромолекулы волокна, поскольку на хемосорбционной стадии процесса крашения реализуется донорно-акцепторный механизм взаимодействия красителя с волокном, сопровождающийся образованием комплекса с переносом заряда: краситель — волокно [123].

Таким образом, природа связи между красителем и волокном может быть различна. Связывание красителя с волокном происходит между активными группами белка и «активными центрами» молекулы красителя с помощью различных связей. Повышение температуры при крашении увеличивает проникновение красителя внутрь волокна, шерсть окрашивается интенсивнее, поскольку происходит сильное набухание ороговевших чешуек шерсти и начинает проявляться разница в равновесной сорбции красителя между шерстью.

В процессе исследования красящей способности природных красителей на белковых волокнах была поставлена задача: изучить степень выбирания красителя из красильной ванны. Для чего был взят образец шерстяной ткани массой 5 г. и экстракт чертополоха. В красильный экстракт объемом 500 мл помещали шерсть и проводили процесс крашения без протравы [152].

В процессе колорирования брались пробы раствора из красильной ванны для определения концентрации красящих веществ. Пробы объемом 25 мл брались через 15, 30, 45 и 60 мин колорирования при температуре 80 °С. Сразу после отбора пробы восстанавливали объем экстракта до исходного.

Из литературных данных известно [124], что в составе красящих веществ растительного происхождения значительная доля принадлежит веществам полифенольного строения, в частности флавоноидам. Флавоноиды – это обширная группа фенольных соединений растительного происхождения, имеющих общую дифенилпропановую структуру. 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 производится в пересчете на кверцетин либо на рутин [125, 126].

В данном случае для количественного определения флавоноидов в красильной ванне в качестве раствора сравнения был взят стандартный раствор рутина.

На рисунке 3.8 представлены спектры поглощения растительного экстракта чертополоха и стандартного раствора рутина.

Из литературных данных известно [127], что максимум поглощения рутина приходится на длину волны при $\lambda = 412$ нм. Поэтому определение оптической плотности испытуемых растворов проводили при $\lambda = 412$ нм.

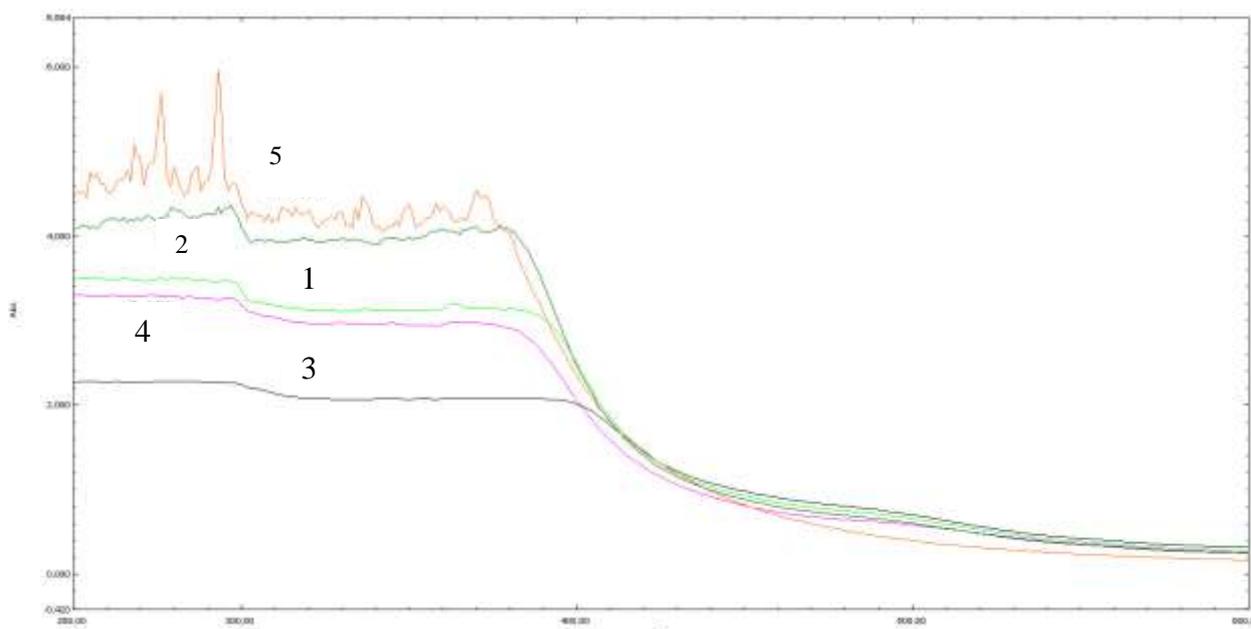


Рисунок 3.8. Спектры поглощения рутина и экстракта чертополоха на разных этапах колорирования

- 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 $D = 1,731$.

Результаты количественной оценки измерения концентрации красителей в процессе колорирования шерстяной ткани экстрактом чертополоха приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. – Изменение концентрации флавоноидов в красильной ванне в процессе колорирования шерстяной ткани экстрактом чертополоха

№ п/п	Время крашения, мин	Оптическая плотность раствора	Содержание флавоноидов, С %
1	0	1,923	100
2	15	1,740	62,86
3	30	1,695	61,20
4	45	1,687	60,91
5	60	1,502	54,23

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

Установлено, что в растительных экстрактах содержатся, на ряду с красящими веществами, в большом количестве и дубильные вещества.

Первым шагом в дублении является связывание гидроксильных растительных дубильных веществ с активными центрами коллагена. Следующий шаг – сорбция молекул дубителя до полного заполнения межфибрилярного пространства. На сильно развитой внутренней поверхности коллагена вначале происходит адсорбция, а затем более прочная фиксация таннидов, происходящего при помощи сил химического сродства – главных и побочных валентностей.

Как коллаген, так и танниды обладают не одной, а многими реакционными группами. Находясь на поверхности структурных элементов коллагена, частица таннида в виде индивидуальной молекулы или агрегата реагирует с несколькими структурными элементами коллагена, образуя мостики или стежки между ними, приводящие к скреплению структуры. При этом, как указано выше, характер этих связей, а следовательно, и прочность могут быть различными.

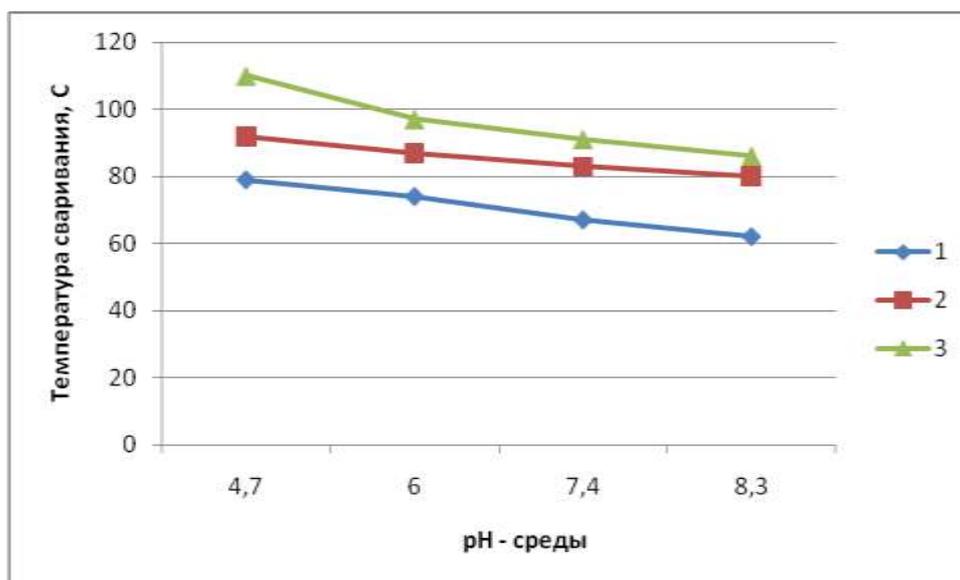
Таким скреплением структуры хорошо объясняется повышение температуры сваривания голя в процессе дубления и улучшения других показателей термоустойчивости кожи [71].

Учитывая вышеизложенное, поставлена задача: исследовать зависимость температуры сваривания кожной ткани от продолжительности дубления растительными дубителями и от pH – среды дубящего раствора. В качестве объекта исследования был выбран дубящий экстракт листьев айвы без протравы, а также с хромовой и железной протравами.

Таблица 3.3. – Зависимость температуры сваривания кожной ткани от pH среды дубящего экстракта айвы

Температура сваривания до обработки, °С	pH - среды	Температура сваривания без протравы, °С	Температура сваривания по железной протраве, °С	Температура сваривания по хромовой протраве, °С
56	4,7	79	92	110
58	6	74	87	97
57	7,4	67	83	91
56	8,3	62	80	86

На графике представлена зависимость температуры сваривания от pH – среды дубящего экстракта.

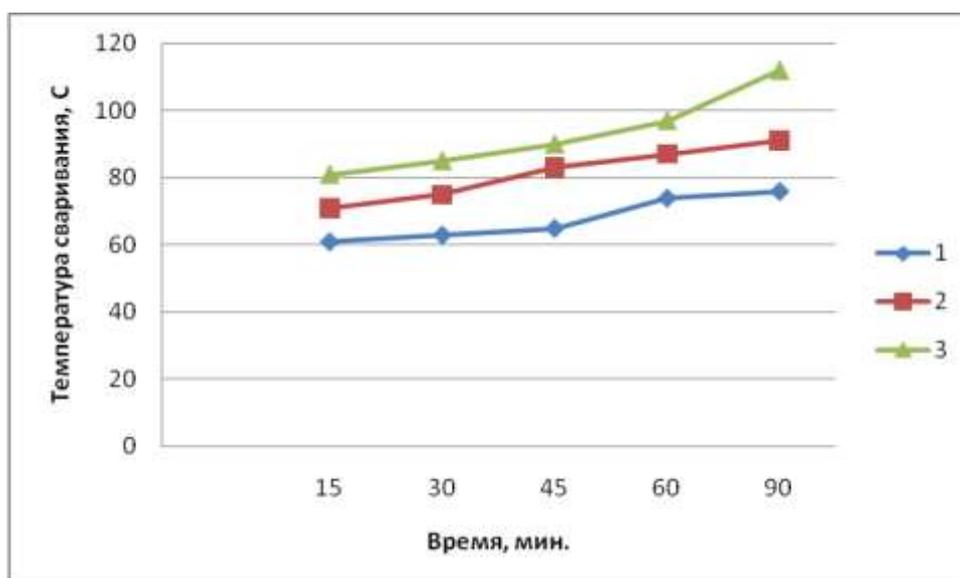


1 – без обработки протравой; 2 – обработка солями железа; 3 – обработка с солями хрома.

Рисунок 3.10. График зависимости температуры сваривания от pH среды дубящего раствора

Как видно из графика, с повышением pH среды от 4,7 до 8,3 термоустойчивость образцов снижается. Это говорит о том, что в слабощелочной среде происходит связывание таннидов с гидроксильными группами, так как сами по себе танниды в растворе имеют кислый характер [136]. Соли хрома, по сравнению с солями железа сообщают образцу термоустойчивость в среднем на 10,5 °C выше, соли железа, по сравнению с образцом не прошедшим протравливание на 15 °C повышают термостойкость белка.

Также была проверена термоустойчивость коллагена в зависимости от продолжительности дубления. Данные исследования представлены в таблице.



1 – без обработки протравой; 2 – обработка солями железа; 3 – обработка с солями хрома.

Рисунок 3.11. График зависимости температуры сваривания от времени дубления растительным красителем айвы дикой

Таблица 3.4. – Зависимость температуры сваривания кожаной ткани от продолжительности дубления растительным дубителем айвы

Температура сваривания до обработки, °С	Время дубления, мин	Температура сваривания без протравы, °С	Температура сваривания по железной протраве, °С	Температура сваривания по хромовой протраве, °С
56	15	61	71	81
56	30	63	75	85
58	45	65	83	90
57	60	74	87	97
56	90	76	91	112

Как видно из таблицы 3.4 и из рисунка 3.11, наибольшей температурой сваривания обладают образцы, обработанные протравой. Причем, образцы, додубленные солями хрома повышают термостойкость коллагена в среднем

на 11,6 °С по сравнению с образцами додубленными солями железа, а те, в свою очередь, на 13,6 °С по сравнению с необработанным солями коллагеном. По – видимому, это объясняется тем, что при комбинированном дублении таннидами и соединениями хрома взаимодействие таннидов с белком происходит не только непосредственно, но и через хромовые комплексы, в которые танниды вступают, вытесняя из них другие лиганды. Вхождение таннидов в дубящие хромовые комплексы меняет их природу и при определенных условиях может ослабить связь хромовых соединений с коллагеном. В зависимости от условий дубления танниды и хромовые соединения могут образовывать нерастворимые продукты в межволоконном пространстве – необратимо связанные танниды. При додубливании кожи могут образовываться связи между различными молекулами таннидов, фиксированных белком. Таким образом, кожа комбинированного дубления может содержать следующие виды мостиков, образованных дубителями между белковыми цепями [55] (рисунок 3.12).

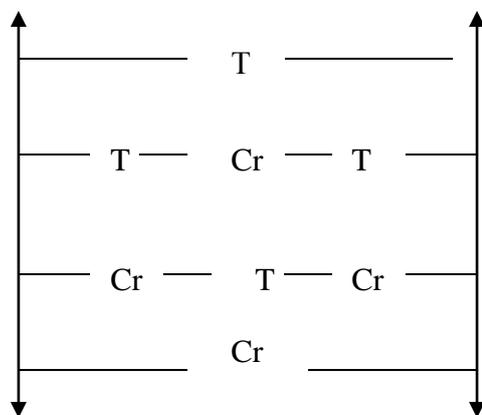


Рисунок 3.12. Виды связей между белком и молекулами дубителя при додубливании

Такое явление, видимо, обусловлено тем, что соли трехвалентного хрома способны образовывать комплексы. Координационное число Cr^{+3} равно шести. Известны сотни комплексных соединений хрома, содержащих разные лиганды. Для дубления коллагена также используются соли хрома, в которых содержатся сульфатогруппы SO_4^{2-} и гидроксогруппы OH^- .

Гидроксильные группы обладают способностью реагировать с атомами хрома. В результате образуются многоядерные комплексы, в структуре которых атомы-комплексобразователи связаны одним, двумя или тремя мостиками, которые именуются олгруппами (-ОН-), в следствии чего образуются циклические структуры [138].

Циклические структуры, как и межъядерные мостики, повышают прочность связи, а также интенсивность координационного взаимодействия между ионами Cr^{+3} и COO^- [139, 140].

Перспективной альтернативой традиционного хромового дубления может являться таннидное дубление. Замена «хромовых» технологий дубления на «чистые» бесхромовые технологии обусловлена ужесточением природоохранного законодательства, которым строго контролируется содержание ионов хрома в сточных водах и в твердых отходах кожевенного производства [128, 129, 131].

Додубливание растительными таннидами способствует:

- Повышению термической устойчивости коллагена;
- Повышению вбираемости красителя;
- Повышению светостойкости кожи;
- Повышению механической прочности готовых кожевенных полуфабрикатов;
- Расширению ассортимента изделий из кожи и шубной овчины;
- Снижению токсичности полуфабрикатов.

Современное состояние экологии, международные стандарты качества и сертификации товара, требования потребителя определяют стратегию технологического перехода кожевенной промышленности на совершенно новые «чистые» технологии дубления. Поэтому технологии таннидного дубления и додубливания являются перспективным направлением в кожевенной и овчинно-шубной промышленности.

Эффект дубления достигается введением дубящих веществ в дерму и взаимодействием их с функциональными группами белка. Взаимодействие

дубящих веществ с функциональными группами белков может происходить благодаря образованию как электровалентных и водородных связей, так и более прочных ковалентных связей. Образование таких связей происходит при взаимодействии дубящих частиц с функциональными группами параллельных молекулярных цепей. Вследствие такого взаимодействия дубящие частицы «сшивают» смежные молекулярные цепи белка. В последнее время ведутся работы по получению фотохимически – сшитого коллагена с помощью лазерного излучения в присутствии фотосенсибилизатора [132].

Коллаген является наиболее распространенным белком у животных и основным компонентом соединительной ткани. Макромолекула коллагена представляет собой правозакрученную спираль, состоящую из трех α -спиралей [133]. Коллаген состоит из спиралей белковых макромолекул. Длина молекулы коллагена примерно 300 нм. В настоящее время в мире ведутся исследования по созданию синтетического коллагена (длина фибрилл более чем 400 нм). Причем, технологии получения идут по методу самосборки молекул (биомиметика, нанотехнологии) [134].

Движущие силы молекулярной самосборки – нековалентные связи между элементарными звеньями (молекулами, макромолекулами), включая силы Ван-дер-Ваальса, водородные, электростатические, перенос заряда, гидрофобный эффект, $\pi - \pi$ – взаимодействие и координационную связь. В самосборке участвуют два или более видов нековалентных связей, которые дают начало эффекту объединения и далее стабилизируют ассамблею [120].

По аналогии процесс дубления можно рассматривать как процесс самосборки между молекулами дубителя и молекулами белка, в результате чего получается материал с совершенно новыми свойствами: термостойкость, эластичность мягкость.

В растворе таниды присутствуют в виде ассоциированных частиц и в виде отдельных молекул. Между ними существует определенное равновесие. При помещении кожной ткани в раствор растительного дубителя, за счет

разности потенциалов, диффузии к поверхности молекул таннидов, сорбции на поверхности, диффузии вглубь волокна отдельных молекул дубителя это равновесие нарушается. Система в целом снова приходит в равновесие за счет диссоциации агрегатов молекул таннидов. Процесс дезагрегации идет до тех пор, пока в системе дубитель – кожаная ткань не восстановится равновесие с учетом продиффундировавших частиц таннидов вглубь волокна[71]. Аналогичные явления происходят при крашении дисперсными красителями [1].

В процессе дубления в качестве мембраны-сита выступает структура коллагена. Сначала танниды проникают в мономолекулярной степени раздробления и уже на поверхности структурных элементов образуют агрегаты, скрепляющие эти элементы. Танниды, продиффундировавшие сквозь структуру коллагена, и танниды, оставшиеся в растворе, отличаются друг от друга не только размером частиц, но и в химическом отношении. В процессе диализа наблюдается «каталитическое» действие мембраны, заключающееся в том, что часть крупных таннидов (агрегатов) превращается в более мелкие, и даже «нетанниды». А присутствовавшие ранее в растворе «нетанниды», являясь стабилизаторами частиц таннидов, оказывают влияние на агрегативную и на кинетическую устойчивость частиц дубящего вещества (рисунок 3.9.) [52]. Эта закономерность проявляется в случае коллоидных систем, в которых нарушения и восстановления равновесия происходит при введении в систему субстрата (волокно, кожа), сорбирующего моноформу дисперсии [1].

Как указывают авторы [135, 136], танниды в структуре кожи присутствуют в свободном и связанном различными силами состоянии и по-разному ведут себя по отношению к вымыванию водой и щелочами. Большая часть танина диффузионно проникает в структуру кожи, а оставшаяся часть остается на поверхности кожи и в растворе. Это свойство растительных дубителей объясняет такое качество кожи как наполненность кожаной ткани.

Природа связей таннидов в коже различна. Вид взаимодействия дубящих веществ с белком и его интенсивность определяются строением молекул таннидов, характером предварительной обработки коллагена, т.е. степенью активности его функциональных групп, и природой растворителя [137].

Таннидное дубление коллагена осуществляется на поверхности фибрилл. Фибриллы в структуре зрелого волокнистого коллагена до его дубления изолированы друг от друга межфибриллярным пространством, влияющим на термостойкость белка. Эти белковые уплотнения также затрудняют равномерное распределение таннидов в тонкой структуре коллагена [52].

3.4. Влияние минеральных протрав на процесс крашения шерстяной ткани растительным красителем, извлеченного из горца птичьего

Издавна известно, что «протрава», т.е. обработка солями металлов, текстильных материалов перед крашением или после крашения повышает устойчивость окраски. Наши предки использовали этот прием еще несколько тысяч лет назад по отношению к окраске природными красителями и, применяя природные вещества – протравы. Прием этот был найден эмпирически и только в конце прошлого века систематические исследования позволили сделать заключение, что эффект этот относится к явлению комплексообразования. Атомы d - металлов и хромофор красителя, который должен иметь специфическое строение, т.е. содержать хелатные группировки, образуют комплекс. Образуются комплексы с пяти и шести членными циклами очень устойчивые к действию света, краситель на волокне приобретает меньшую растворимость и тем самым повышается

устойчивость окраски к стиркам и другим мокрым обработкам. Однако при этом в результате химической модификации хромофора изменяется оттенок окраски, и она становится менее яркой [1].

Большинство природных красителей, содержащихся в растениях, являются производными гидроксидантрахинона и находятся в растениях в виде гликозидов – антрагликозидов. В процессе экстракции и крашения гликозиды распадаются на глюкозу и соответствующее производное антрахинона. На волокне большинство природных красителей закрепляется с помощью протрав – минеральных или органических соединений, образующих связи с одной стороны с волокном, а с другой – с гидроксилами красителя. Известно что, используя различные протравы, из одного и того же препарата можно получить до 40 оттенков [66].

Более детально нами было изучено влияние протрав на процесс крашения экстракта птичьего горца. Экстракт птичьего горца содержит такие флавоноиды как авикулярин, кверцетин, изорамнетин, мирицетин, кемпферол, лютеолин, витексин, изовитексин, дубильные вещества (3 %). Перечисленные выше вещества содержат гидроксильные группы, которые могут связываться с атомами металлов электроноакцепторными и электронодонорными связями, образуя комплексы различного строения с активными группами волокна. В зависимости от вида обработки протравами (предварительное окрашивание, одновременное и последующее [1]) волокно может окрашиваться в более темные или более светлые тона. Это, по-видимому обусловлено тем, что образуются комплексы различного строения.

Как известно, образующие комплекс центральные ионы d – металлов могут вступать в связь с определенным числом ионов или молекул (H_2O). Это число называют координационным. Так, для меди (II) это число 4 (реже 5 или 6), для хрома (III) – 6. В образовании комплекса принимают участие как хелатные группировки красителя (- OH, - COOH), так и амино – и гидроксильные группы волокна (- NH_2 , - COOH). При крашении по протраве дихроматом калия хелатные группы растительного красителя замещаются на

гидроксил – и аминогруппы кератина шерсти, образуя более прочные, чем вода, связи с хромом [1].

Дихромат калия в качестве протравы применяется по следующим причинам: соли Cr (VI) более устойчивы при нагревании (не подвергаются гидролизу) и более равномерно распределяются по всей толщине волокна, в отличие от солей Cr (III); переход шестивалентного хрома в трёхвалентный происходит уже на волокне, при этом под влиянием окисляющего действия шестивалентного хрома на краситель в молекуле последнего могут возникнуть новые группировки, способные к комплексообразованию, что способствует получению более глубокой и устойчивой окраски, чем при использовании солей трёхвалентного хрома [41, 141].

Поскольку дихромат калия является сильным окислителем, то во время операции «протравливания» может происходить окислительная деструкция кератина. На волокне шестивалентный хром окисляется до трехвалентного, который и участвует в комплексообразовании. При этом происходит окисление и разрыв дисульфидных связей шерсти [1] (см. рис. 3.13).

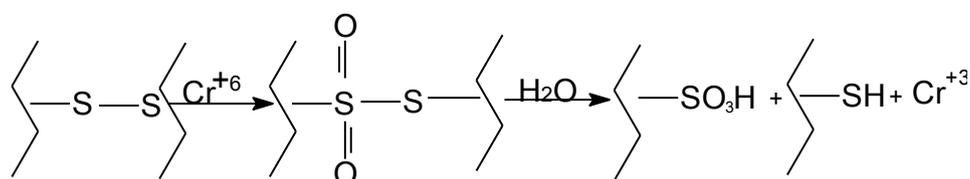


Рисунок 3.13. Окисление и разрыв дисульфидных связей кератина шерсти при окислении его ионами хрома

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. Причем, молекулы красителя насыщают четыре из шести координационных связей хрома, а две остальные связывают - NH₂, - OH и другие группы кератина шерсти, повышая устойчивость окраски [1].

Крашение следует вести в слабо кислой среде, с добавлением уксусной кислоты. Можно использовать при крашении вещества - протравы

естественного, местного происхождения. К примеру, для подкисления красильного отвара на Кавказе применяли плоды алычи и кизила, соки кислых сортов винограда [142, 158].

Для протравливания шерстяной ткани можно также использовать в качестве протрав соли железа (III), алюминиевые квасцы, сульфат меди. Использование экстракта растительного красителя, различных типов протрав и режимов протравления даёт возможность получать окраски шерсти, не уступающие по своим характеристикам окраскам, полученным с помощью синтетических протравных красителей. Получаемые окраски имеют достаточно широкую гамму «благородных» цветов.

Учитывая вышеизложенное, в качестве источника красящего вещества мы использовали растительный краситель горца птичьего и в качестве протравы – дихромат калия, сульфат меди и алюмокалиевые квасцы.

В процессе окрашивания в качестве растительного красителя был использован экстракт горца птичьего, а в качестве протрав дихромат калия, сульфат меди и алюмокалиевые квасцы. За эталон принимали образец, окрашенный экстрактом птичьего горца без применения протравы.

При окрашивании шерстяной ткани с использованием в качестве протравы дихромата калия получились окраски светло-коричневого цвета. При использовании в качестве протравы сульфата меди – фишашковский цвет. С применением в качестве протравы алюмокалиевых квасцов образцы шерстяной ткани окрасились в бледно-желтый цвет.

Таблица 3.5. – Влияние вида протравы на цветовые характеристики шерстяной ткани, окрашенной экстрактом птичьего горца

Вид образца	X	Y	Z	L	C	H	Цвет образца
Отвар травы птичий горец	37,08	37,45	24,60	67,61	22,38	76,43	Бледно-желтый
Экстракт птичьего горца Алюмокалиевые квасцы	40,48	41,55	20,70	70,56	33,85	84,22	Светло-желтый

Уксусная кислота							
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

По-видимому, 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 3.2 наиболее ярким цветом ($Y = 41, 55$) обладает образец, окрашенный с применением алюмокалиевых квасцов, наиболее светлым ($L = 70,56$) также образец, окрашенный по алюминиевой протраве, наиболее насыщенным – образец, окрашенный с применением сульфата меди ($H = 93,16$).

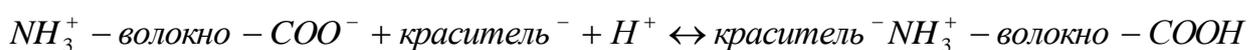
Следует учитывать то, что при использовании протрав в сточные воды попадут ионы хрома (Cr^{3+}). Влияя на состав и свойства природных вод, соединения хрома вызывают необратимые изменения в растениях и в организмах животных, а через них воздействуют на всю биосферу. Токсическое действие хрома на организм человека во всех случаях приводит к ухудшению обмена веществ. Соединения хрома вызывают местное раздражение кожи и слизистых. Независимо от пути введения соединений хрома в организм в первую очередь поражаются почки. Все соединения хрома изменяют ферментативную активность и угнетают тканевое дыхание в организме человека [31].

В западно-европейском стандарте ЕКО – ТЕХ – 100 строго определено допустимое содержание хрома (VI) в текстильных изделиях, контактирующих с кожей человека [143].

Поэтому в данной работе произведен расчет содержания тяжелых металлов в структуре волокна.

3.5. Исследование влияния pH среды на цветовые характеристики окрашенных образцов

В данное время для крашения протеиновых волокон широко применяются различные виды красителей. Способы и механизмы крашения синтетическими красителями хорошо известны. В процессе крашения шерсти происходит взаимодействие анионов красителей с аминогруппами волокна. Поглощение красителя может происходить посредством сил Ван – дер-Ваальсового притяжения, солеобразования и силами водородной связи. Известно, что немаловажную роль в процессе крашения играет кислота, поскольку в кислой среде происходит протонизация аминогрупп белковых волокон [1]. Схематично это можно выразить так:



При подкислении красильной ванны краситель поглощается волокном в результате химического взаимодействия – процесса солеобразования. Кроме этого, при длительном крашении в условиях сильно кислой среды возможен некоторый гидролиз кератина с разрывом полипептидных цепей и образованием новых аминогрупп. В результате гидролиза повышается кислотная емкость волокна, следовательно, и фиксация красителя [144].

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 3.6.

Таблица 3.6. – Влияние рН 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	рН 7	66,91	23,16	12,81				розовый
Экстракт барбариса	рН 5-6	63,93	26,06	5,91				Пепельно-розовый
					-2,98	5,1	7,82	
Экстракт барбариса	рН 4	59,83	30,53	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.

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 аминокруппы шерсти протонируются, т.е. приобретают положительный заряд и готовы взаимодействовать с отрицательно заряженными группами растительного красителя. Схематично взаимодействие красителя с волокном можно выразить следующим образом:

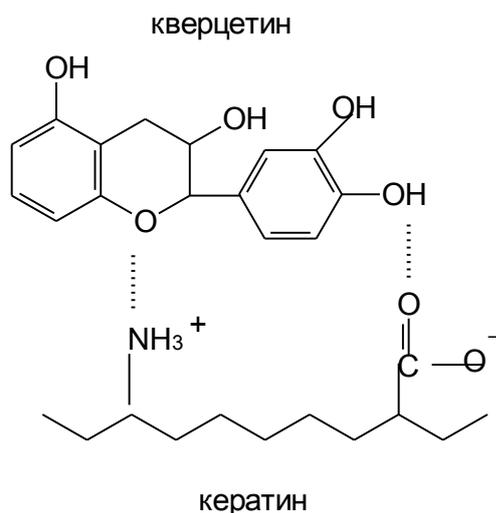


Рис. 3.14. Схема взаимодействия растительного красителя с шерстяным волокном

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

3.6. Оценка качества шерстяных волокон, окрашенных растительными красителями

В условиях эксплуатации одежды текстильные материалы испытывают воздействие световых лучей, влаги, температуры, механических нагрузок и т.д. Под влиянием этих факторов происходят различные изменения в структуре красителей, нарушение их связей с функциональными группами волокна и, как следствие, необратимое изменение цвета.

Светостойкость окраски текстильных материалов по международным стандартам оценивается по восьмибалльной шкале. Испытания могут проводиться в естественных условиях или в специальных приборах ускоренного старения, имитирующих естественные условия [2].

Оценку качества окраски проводили согласно ГОСТам. Набор этих ГОСТов входит в комплекс на испытание текстильных материалов по международному стандарту ИСО. Учитывая область 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 3.7.

Таблица 3.7. – Результаты испытаний устойчивости окраски шерстяной ткани к физико-химическим воздействиям

Краситель	Вид протравы	Цвет образцов шерстяной ткани	Устойчивость окраски в баллах			
			к р-ру мыла при 40°С	к свету	к трению	
					сухому	мокрому
1	2	3	4	5	6	7
Водный экстракт зверобоя	хромовая	горчичный	5/5	4/4	3/4	3/3
Водный экстракт зверобоя	медная	фисташковый	5/4	4/5	4/5	4/4
Водный экстракт зверобоя	железная	табачный	5/5	3/4	4/4	4/3
Водный экстракт зверобоя	алюминиевая	лимонный	5/5	4/4	5/5	4/4

1	2	3	4	5	6	7
Водный экстракт чертополоха	хромовая	желтый	4/4	–	5/4	4/5
Водный экстракт чертополоха	медная	светло-зеленый	5/4	–	5/5	5/4
Водный экстракт чертополоха	железная	серый	4/5	–	5/4	4/4
Водный экстракт чертополоха	алюминиевая	бледно-желтый	5/5	–	5/5	4/4
Водный экстракт птичьего горца	хромовая	светло-коричневый	3/5	–	5/4	4/4
Водный экстракт птичьего горца	медная	зеленый	5/4	–	5/5	5/4
Водный экстракт птичьего горца	железная	темно-серый	4/4	–	5/5	4/4
Водный экстракт птичьего горца	алюминиевая	светло-желтый	5/5	–	5/5	5/4

Как видно из таблицы, устойчивость окраски образцов к сухому и мокрому трению довольно высокая. Окраска образцов шерстяной ткани, полученная с применением алюминиевой и медной протрав более устойчива к механическим воздействиям, чем окраска, полученная с хромовым и железным протравливанием. Тогда как допустимые нормы по устойчивости окраски к сухому и мокрому трению согласно ТР ТС 017 и ЭКОТЕКС 100 составляют соответственно 4 и 3 балла [2, 153]. Таким образом, устойчивость окраски шерстяной ткани к сухому и мокрому трению, полученной с применением растительных красителей, отвечает требованиям для данного ассортимента. Светостойкость окраски растительными красителями

приведена на примере зверобоя и составляет в среднем 4/4,2 балла. Образцы ткани, окрашенные по железной протраве имеют самую низкую устойчивость к свету.

Влияние условий крашения на механические свойства шерстяной ткани. В процессе эксплуатации одежды, а также при переработке ткани подвергаются разнообразным механическим воздействиям. Под этими воздействиями ткани растягиваются, изгибаются, испытывают трение [145].

Экспериментально изучено влияние условий крашения растительными красителями на механическую прочность шерстяной ткани, т.е. определение показателей при растяжении ткани до разрыва. Для определения разрывных характеристик использовали разрывную машину с постоянной скоростью опускания нижнего зажима РМ – 250. Для определения механических характеристик были взяты следующие образцы шерстяной ткани: 1 – без окрашивания; 2 – окрашенный экстрактом чертополоха без протравливания; 3 – окрашенный экстрактом чертополоха по железной протраве; 4 – окрашенный экстрактом чертополоха по медной протраве.

Таблица 3.8. – Показатели механических свойств шерстяной ткани при разрыве

№ образцов	Р, кгс(н)		l _p , мм		ε _p , %	
	основа	уток	основа	уток	основа	уток
1	19,2	12,25	2,8	3	14	15
2	20,3	11,3	2,2	2,5	11	12,5
3	23	11,3	2,2	2,7	11	13,5
4	21,3	12	2,3	2,7	11,5	13,5

Как видно из таблицы 3.8, разрывные характеристики по основе выше у тканей прошедших операцию окрашивания. Это может быть обусловлено тем, что чистошерстяные ткани после операции крашения в результате повышения температуры имеют свойство свойлачиваться. То есть ткань становится более плотнее, и, следовательно, прочнее, нежели ткань не

прошедшая операцию крашения ($P_{\text{основа}} = 19,2$ кгс). В целом показатели разрывной нагрузки и удлинение ткани при разрыве окрашенных образцов с протравой или без нее не имеют больших отклонений от показателей неокрашенного образца. Следовательно, процесс крашения природными красителями по протраве на разрывную нагрузку не влияет.

Оценка качества окраски шубной овчины растительными красителями. Устойчивость окраски кожаной ткани для одежды к сухому и мокрому трению определяют по ГОСТ 938.29-77. Крашение проводилось с последующим протравливанием.

Таблица 3.9. – Результаты испытаний устойчивости окраски кожаной ткани шубной овчины 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

1	2	3	4	5
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

Как следует из таблицы 3.9 наименьшей устойчивостью к сухому и мокрому трению обладают окраски, полученные с применением растительного красителя листьев айвы дикой. Образцы, окрашенные с применением хромовой протравы, при испытании также получили низкие баллы. То есть устойчивость окраски зависит не только от применяемого растительного красителя, но и от вида протравы.

3.7. Математическое моделирование и оптимизация процесса адсорбции растительного красителя птичьего горца

Методы компьютерного и математического моделирования находят все более широкое применение при изучении различных процессов [148].

Эти подходы обеспечивают возможность изучения динамики процессов, а также вести обоснованный поиск технологических режимов, тонкого управления процессом.

Цель данной работы – выявить корреляционные зависимости между факторами, которые оказывают наибольшее влияние на процесс адсорбции растительного красителя птичьего горца и показателями, которые характеризуют данный процесс. Затем исследовать и 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:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_3 X_3 + b_{13} X_1 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 \quad (3.1)$$

При планировании эксперимента был использован ротатабельный план второго порядка Бокса-Хантера [149, 150], так как ортогональные планы не обладают свойством ротатабельности, т.е. коэффициенты полинома определяются с разной степенью точности. При использовании ротатабельных планов второго порядка отпадает необходимость в постановке дополнительных параллельных опытов для оценки дисперсии воспроизводимости. Расчет коэффициентов регрессии и их дисперсия проводилась по следующим формулам:

$$b_0 = \frac{A}{N} \left[2\lambda_4^2 (k + 2) \sum_{i=1}^N y_i - 2\lambda_4 C \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i \right] \quad (3.2)$$

$$b_j = \frac{C}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (3.3)$$

$$b_{uj} = \frac{C^2}{N\lambda_4} \sum_{i=1}^N x_{ui}x_{ji}y_i \quad ; \quad u \neq j; \quad u, j = 1, 2, \dots, k \quad (3.4)$$

$$b_{jj} = \frac{A}{N} \left\{ [C^2(k+2)\lambda_4 - k] \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i + C^2(1-\lambda_4) \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i - 2\lambda_4 C \sum_{i=1}^N y_i \right\} \quad (3.5)$$

где k – число факторов, N – количество опытов, λ_2 и λ_4 – константы

$$C = \frac{N}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2} \quad ; \quad (3.6)$$

$$A = \frac{1}{2\lambda_4[(k+2)\lambda_4 - k]} \quad ; \quad (3.7)$$

Выражения после преобразования примут следующий вид:

$$b_0 = a_1 \sum_{i=1}^N y_i - a_2 \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i \quad (3.8)$$

$$b_j = a_3 \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (3.9)$$

$$b_{uj} = a_4 \sum_{i=1}^N x_{ui}x_{ji}y_i \quad ; \quad u \neq j; \quad u, j = 1, 2, \dots, k \quad (3.10)$$

$$b_{jj} = a_5 \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i + a_6 \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i - a_7 \sum_{i=1}^N y_i \quad (3.10)$$

$$s_{b_0}^2 = a_1 s_y^2; \quad s_{b_j}^2 = a_3 s_y^2; \quad s_{b_{uj}}^2 = a_4 s_y^2; \quad s_{b_{jj}}^2 = (a_5 + a_6) s_y^2 \quad (3.11)$$

где, $a_1 - a_7$ – константы

$$s_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} (y_u^0 - \bar{y}^0)^2}{n_0 - 1} \quad - \text{ дисперсия воспроизводимости} \quad (3.12)$$

$$\bar{y}^0 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} y_u^0}{n_0} \quad - \text{ среднее значение } y^0 \text{ в центре плана} \quad (3.13)$$

n_0 - количество точек в центре плана, в нашем случае $n_0=6$. Значение для звездной точки $\approx 1,68$.

Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Матрица проведения эксперимента.

N п/п	X ₁ , Время, мин	X ₂ , Темп-ра, °С	X ₃ , рН,	Y, Ст.адсорбции, %
1	2	3	4	5
1	30	75	4	31,5
2	50	75	4	35,4
3	30	85	4	34,6
4	50	85	4	38,4
5	30	75	6	33,1
6	50	75	6	36,9
7	30	85	6	36,1
1	2	3	4	5
8	50	85	6	40,1
9	56,8	80	5	44,5
10	23,2	80	5	37,7
11	40	88,4	5	33,4
12	40	71,6	5	28,3
13	40	80	6,7	38,2

14	40	80	3,2	35,1
15	40	80	5	42
16	40	80	5	42,1
17	40	80	5	41,8
18	40	80	5	42,3
19	40	80	5	42,1
20	40	80	5	43

Значимость коэффициентов b_0, b_{ij}, b_j, b_{jj} проверяли по критерию Стьюдента. Адекватность полученных уравнений эксперименту проверяли по критерию Фишера. В результате статистической обработки экспериментальных данных, отсева незначимых коэффициентов и проверки адекватности, получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 0.5X_1 - 25.92X_2 + 17.72X_3 - 0.004X_1^2 - 0.16X_2^2 - 18,0X_3^2 - 13448,1 \quad (3.14)$$

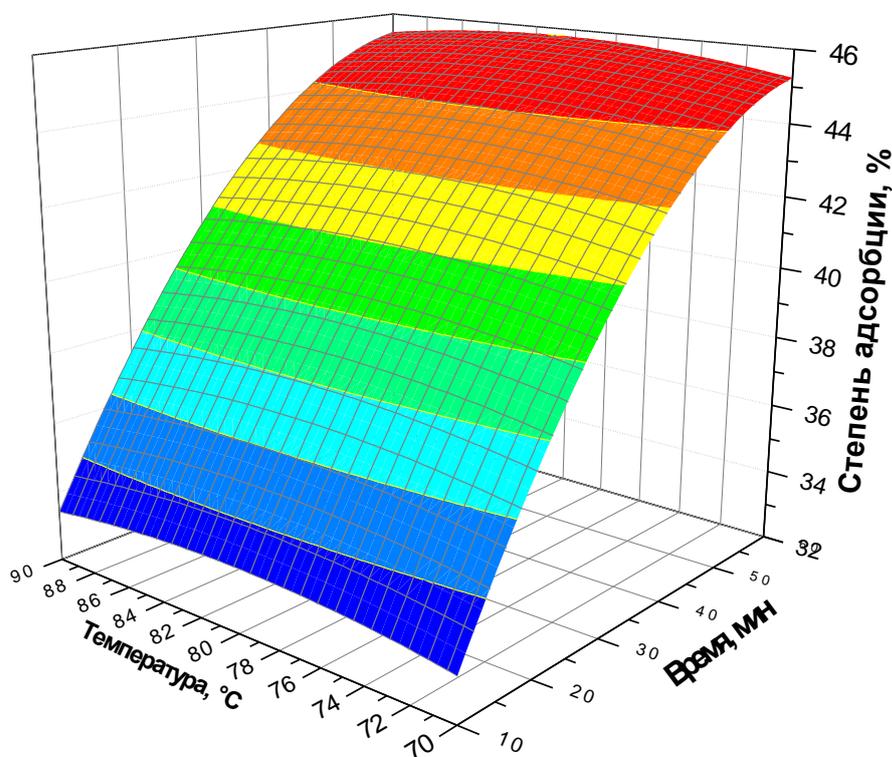


Рис. 3.15. Степень адсорбции (%) в зависимости от двух факторов: температуры и продолжительности процесса.

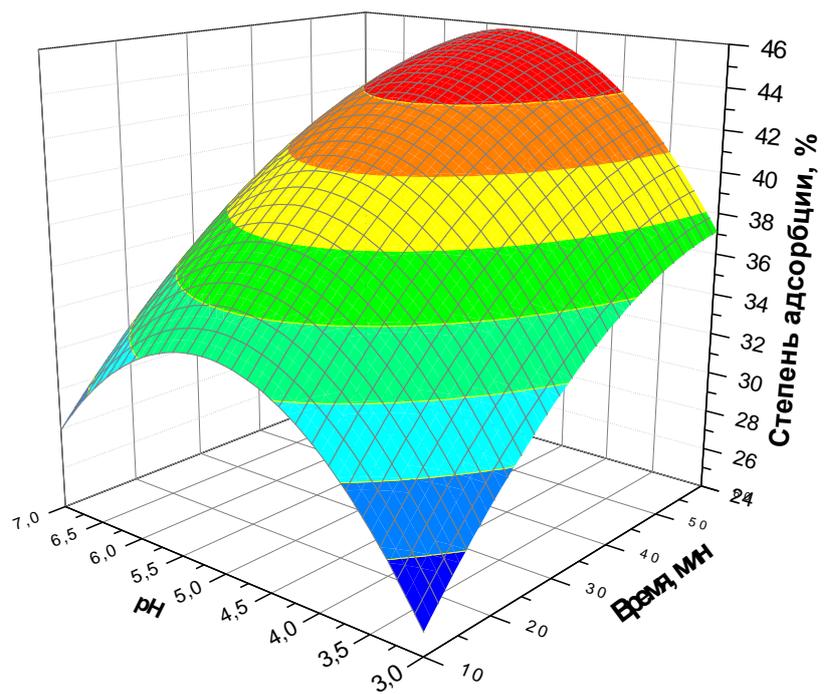


Рис. 3.16. Степень адсорбции (%) в зависимости от двух факторов: pH и продолжительности процесса

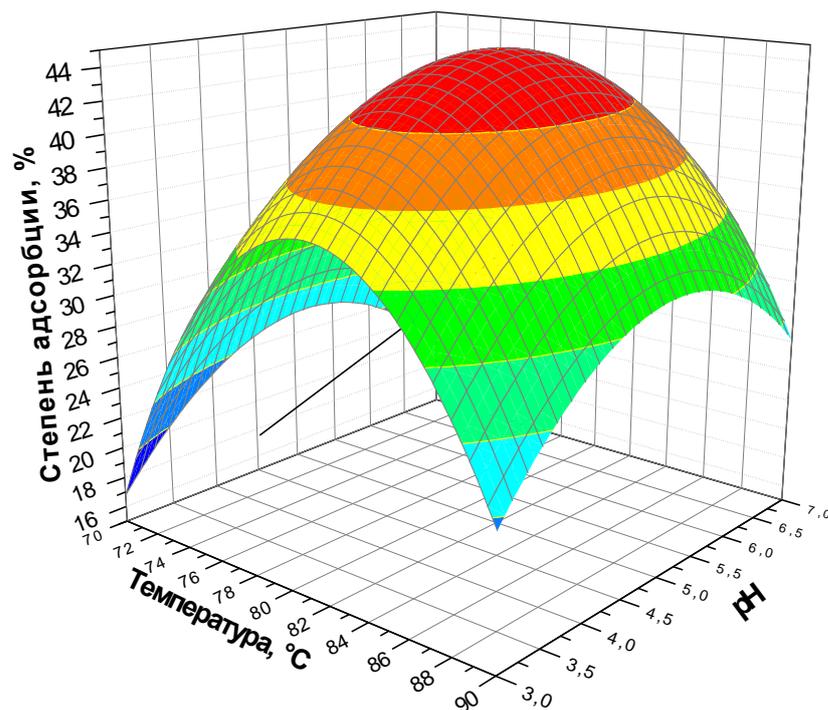


Рис. 3.17. Степень адсорбции (%) в зависимости от двух факторов: рН и температуры

Как видно из уравнения, степень адсорбции возрастает с увеличением времени. Для температуры и рН среды - зависимость нелинейная. Максимумы парабол приходятся на исследуемую область.

Для заданного значения продолжительности адсорбции равного 46 мин проведена оптимизация уравнения. Оптимальные значения оказались равными: для температуры 71,1°C , рН среды 5,2.

3.8. Решение экологических проблем при крашении текстиля из природных белковых волокон красителями растительного происхождения

Производство текстиля разделяется на механическую (прядение, ткачество, вязание) и химическую (беление, крашение, печатание, аппретирование) технологии.

С точки зрения экологии механическая технология не представляет опасности для окружающей среды, в то время как химическая технология текстильных материалов, как и все химические технологии, безусловно, несет в себе множество рисков и опасностей экологического характера [2]. По данным [146], каждый год в мире в реки попадает 40000 – 50000 тонн красителей и 200000 тонн неорганических соединений. Поэтому, как и для всех предлагаемых новых способов, методов химических технологий их оценивают, тестируют на экологичность, которая наряду с другими показателями (экономичность, технологичность и др.) является пропуском в дальнейшую практику применения в производстве.

В работе [2] Г. Е. Кричевский указал на следующие основные экологические проблемы отделочного производства текстильной промышленности, которые должны учитываться при оценке экологичности новых технологий и которые были применены к разработанной в диссертации технологии крашения шерсти красителями природного происхождения:

1. В процессах колорирования краситель и текстильно-вспомогательные вещества не полностью (60-90%) фиксируются волокном и попадают в сточные воды, где могут вызывать вредное воздействие на живые организмы.

В 1854 г. во время 1-ой промышленной революции был синтезирован первый синтетический краситель студентом Лондонского Королевского

колледжа Вильямом Перкином, который стал великим химиком и президентом Международной Ассоциации Химиков-технологов. С этого момента начала создаваться новая отрасль химии – анилинокрасочная промышленность. Синтетические красители, которые в своем ассортименте сегодня насчитывают более 3000 оригинальных марок, практически полностью вытеснили из практики колорирования красители природного происхождения, которые человек использовал в колорировании текстиля и других (кожа, мех) материалов в течение нескольких тысячелетий.

Экология как наука формулирует следующую максиму: все то, что создает человек искусственно, чего не создает природа, что в окружающей нами среде отсутствует, природа не способна адаптировать в полной мере [2]. Другими словами, синтезированные материалы в большей или меньшей степени вредны для человека и окружающей среды в целом.

Этот тезис в полной мере относится и к синтетическим красителям.

Поскольку в диссертации разработана технология крашения природными, не токсичными, красителями, то первый вид риска для экологии в данной работе разрешен успешно.

2. Красители и твердые вспомогательные вещества, зафиксированные на текстиле, которые при эксплуатации могут контактировать с кожей человека, должны быть не токсичными, поскольку способны при десорбции с волокна проникать через поры кожи в организм человека и вызывать различные заболевания (вплоть до онкологических). Токсичность красителей оценивается специальной международной системой оценки безопасности текстиля «Экотекс-100» [2]. Поскольку, в отличие от синтетических красителей, имеющих различный уровень токсичности, природные абсолютно безвредны, то и по этому признаку токсикологического риска предлагаемая технология может быть признана экологичной.

Поскольку, в разработанной технологии сам процесс крашения дополняется операцией протравления солями меди с целью повышения

устойчивости окраски к стиркам и трению, то необходимо было оценить 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 [147].

Однако в результате операции протравливания медь комплексобразно 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 3.10.

Таблица 3.10. – 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.

Полученные результаты, соответствующие общему содержанию меди на ткани, укладываются в требования «Экотекс»-100, а поскольку медь на

ткани находится в химически связанном виде, то она не представляет опасности для организма человека.

3. Поскольку все текстильные материалы и изделия из них не вечны, то возникает проблема утилизации и вредности продуктов утилизации. В этом разработанная технология также является экологичной. Какие бы пути утилизации не были выбраны (производство строительно-композитного материала, сжигание, биодеструкция и др.), природные, белковые волокна, шерсть и растительный краситель не представляют никакой опасности для природы и человека.

4. Риски на производстве для персонала при реализации технологии.

Риски с точки зрения здоровья персонала могут возникать при крашении синтетическими красителями, поскольку при приготовлении окрашенных растворов (взвешивание, растворение) дисперсные частицы токсичного красителя могут попадать в дыхательные пути человека и вызывать заболевания легких.

В случае красителей растительного происхождения такие проблемы отсутствуют. Более того, многие растительные красители обладают лечебными свойствами и используются в производстве лечебного текстиля [2].

5. Дополнительная опасность в случае применения синтетических красителей может возникать не в отделочном производстве, а на заводах анилино-красочной промышленности, где производят многоступенчатый синтез красителей. В этом случае не только и не столько сам синтетический краситель, а исходное сырье и полупродукты являются в различной степени токсичными. Поэтому производство синтетических красителей классифицируется как вредное химическое производство со всеми вытекающими из этого последствиями с точки зрения действующих законодательств. Предлагаемая технология крашения шерсти красителями растительного происхождения, предусматривающая экстракцию (извлечение) красителей из растений, абсолютно безвредна для природы и

человека. Более того, эти природные красители могут быть использованы в качестве природных лекарственных средств, а жмых после извлечения из растений красителей может быть использован в качестве корма для скота, в качестве удобрений и как наполнитель при производстве композитов (саман) для строительства.

В таблице 3.11 суммированы сравнительные показатели оценки экологичности разработанной технологии крашения растительными красителями и традиционной технологии крашения синтетическими красителями.

Таблица 3.11. – 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 3.11, 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.

3.9. Разработка экологичной 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.

Целью технологии крашения является проведение более экологичного процесса, усовершенствование процессов крашения растительными красителями, получение экологически чистых тканей, получение на шерстяном волокне различных цветов и оттенков, устойчивых к трению и стиркам.

Для крашения используются водные экстракты (вытяжки) растений. Экстракцию проводят в воде из высушенного сырья, которое предварительно измельчается. Красящий растительный экстракт готовят следующим образом: красильное сырье погружают в экстрактор, добавляют воду (на 1 кг. сухого растительного сырья берется 6,6 частей воды) и экстрагируют в течение 60 минут. Объем, по мере испарения жидкости доводят до постоянного путем добавления воды в экстрактор.

Возможный технологический процесс представлен на рисунке 3.18.

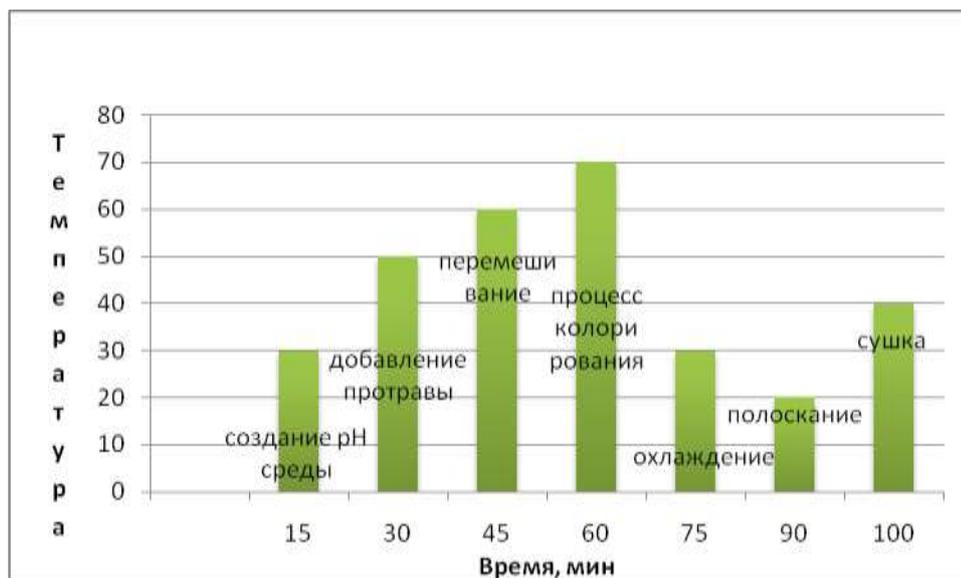


Рисунок 3.18. Технологический процесс колорирования шерсти растительными красителями

Крашение шерстяной ткани начинаем в красильной ванне объемом 10 л. при температуре 30 °С. Через 15 минут добавляем 150 мл. уксусной кислоты для создания рН среды в пределах 5-6 и 50 г сульфата натрия в качестве электролита. Создание кислой среды необходимо для перевода шерстяного волокна в форму заряженного активного сорбента. Еще через 15 минут в ванну добавляем протраву в количестве 50 г. В качестве протравы используются комплексообразователи, включающие соли меди, хрома, алюминия и железа. После добавления протравы красящий экстракт подвергается механическому перемешиванию в течение 15 минут. Перемешивание раствора необходимо для равномерного окрашивания. Далее температура красильной ванны повышается до 70 градусов. При повышении температуры скорость диффузии ионов металла возрастает, таким образом, возрастает и сорбция металлов на волокне и их связывание между активными группами белка и растительного красителя. Постепенно красящий раствор доводим до температуры 80-90°С. Такой режим необходим для предотвращения деструкции шерстяного волокна и получения равномерной окраски. Время крашения 60 мин. После колорирования шерстяной ткани в течении 15 минут красильную ванну остужаем до температуры 30 °С,

промываем окрашенные образцы при комнатной температуре и сушим при температуре 35-40 °С [154].

Такие временные и температурные параметры обеспечивают оптимальное прокрашивание по всей структуре шерстяного волокна. Увеличение времени и температуры колорирования нецелесообразно ввиду дополнительных затрат на электроэнергию.

Крашение шубной овчины проводится подобным образом. Кожевую ткань погружают в красильную ванну с растительными дубителями в количестве 10% к массе исходного материала и додубливают в течении 40-60 минут при температуре 65-70 °С. Через 15 минут добавляют уксусную кислоту для создания слабокислой среды (рН 5-6) и сульфат натрия. При использовании протравы (солей железа, хрома, меди и алюминия) наряду с додубливанием идет процесс крашения шубной овчины. Закрепление красителя на волокне проводят протравливанием солями хрома, железа, меди и алюминия в количестве 0,5% от массы окрашиваемого материала. Путем подбора протравы кожаная ткань окрашивается в различные цвета [155, 156, 157].

Для патентования способов получения сухого красителя и способов крашения поданы заявки на изобретения и получены положительные решения: Шагина Н.А. №2009117627. – Способ протравного крашения шерстяной ткани растительным красителем травы птичьего горца. (п/р от 26.10.2010г.); Шагина Н.А., Азимова Ф.Ш. №2009117628. – Способ протравного крашения кожаной ткани шубной овчины растительным красителем травы зверобоя. (п/р от 13.09.2010г.); Шагина Н.А. №2012101148. – Способ протравного крашения шерстяной ткани растительным красителем чертополоха поникающего (п/р от 26.02.2013г.). Получен патент РФ на изобретение № 2493306 - Способ протравного крашения шерстяной ткани растительным красителем чертополоха поникающего и патент РФ № 2541134 – Способ получения сухого растительного экстракта зверобоя продырявленного.

ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

1. Экспериментально изучены красящие и дубящие свойства тех или иных растений;
2. Проведена оценка устойчивости окраски растительными красителями на текстиле к мокрому и сухому трению, свету и светопогоде;
3. Показано, что предельно допустимые концентрации ионов меди на шерстяном волокне при использовании данной технологии колорирования выдерживаются.
4. Построена регрессионная модель, отражающая степень адсорбции лютеолина от трех выбранных факторов. Найдены оптимальные значения температуры и pH.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработана технология колорирования белковых волокон растительными экстрактами, полученных из растений, произрастающих на территории Республики Дагестан;

2. Исследован химический состав, строения красящих и дубящих веществ таких растений как, зверобой продырявленный, барбарис, горец птичий, чертополох поникающий, айва дикая;

3. Изучено влияние рН-среды и вида протравы на образование цвета и оттенков окраски при крашении растительными красителями шерстяной ткани, а также шубной овчины;

4. Исследовано взаимодействие растительных красителей с окрашиваемым волокном путем количественного определения флавоноидов в красильной ванне на разных этапах колорирования.

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

6. Показано, что предельно допустимые концентрации ионов меди на шерстяном волокне при использовании данной технологии колорирования выдерживаются.

7. Построена регрессионная модель, отражающая степень адсорбции лютеолина от трех выбранных факторов. Найдены оптимальные значения температуры и рН.

8. 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.

9. Выявлена целесообразность внедрения результатов исследования в производство экологичных текстильных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов / Г.Е. Кричевский. - М.: РосЗИТЛП, 2001. - Т.2. - 540 с.
2. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов / Г.Е. Кричевский. - : М.: РосЗИТЛП, 2001. – Т.3. - 298 с.
3. Ashis Kumar Samanta, Priti Agarwal. Application of natural dyes on tetiles. // Indian Journal of Fibre & Textile Research. Vol. 34. - December 2009. - pp 384-399.
4. Padma S Vankar. Chemistry of natural dyes. // Resonance. October. - 2000. – pp 73 -80.
5. David A. Katz. Natural plant dyes. [Электронный ресурс] / . David A. Katz // Department of Chemistry, Pima Community College. Режим доступа: www.bbg.org.
6. S Gupta and D Gupta. Green concept: natural dyers // Asia Textile Apparel. – 10 (Oct/Nov 1999). - 18 (3pp).
7. Журнал Эксперт [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.expert.ru
8. Ashis K. S., Adwaita K. Dyeing of Textiles with Natural Dyes [Электронный ресурс] / К. S Ashis, К. Adwaita // Natural Dyes – режим доступа: www.intechopen.com
9. Пармон, Ф.М. Композиция костюма. / Ф.М. Пармон – М.: - Легпромбытиздат, 1997. – 318 с.
10. P Khanna, E.M. Dedhia. Natural colour from ratanjot and eucalyptus leaves. // Colourage. – Oct 1999. – № 46. – Vol. 25. – 3 pp.
11. K. Nakagawa, M. Sugita. Spectroscopic characterisation of vegetable tannins // Soc. Leath. Technol. Chem. – 1999. – № 83. – Vol. 261. – 4 pp.
12. S.D. Bhattacharya, A.K. Shah. Metalion effect of dyeing of wool fabric with catechu. // The Society of dyers and colourists. – January 2000. – Vol. 116. – pages 1-40.

13. Илларионова, К. В. / Влияние биоповреждений на структуру и свойства природноокрашенного волокна новых селекционных линий хлопчатника : автореф. дисс. ... канд.техн.наук : 05.19.01 / Илларионова Ксения Викторовна. – С-Пб, 2007. – 18 с.
14. Берлова, Н.В. / Товароведное исследование маньчжурского ореха как сырья легкой промышленности : дисс. ... канд.техн.наук : 05.19.08 / Берлова Наталья Викторовна. – М, 2005. – 176 с.
15. Супрун, А., Филановский, Г. Почему мы так одеты / А. Супрун, Г., Филановский. – М.: Молодая гвардия, 1990. – с. 151.
16. Elmar Steingruber. Indigo and Indigo Colorants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2004, Wiley-VCH, Weinheim.
17. Всеобщая история химии. / под ред. Ю.И. Соловьева. - М.: Наука, 1980. - 399 с.
18. Гаммерман, А.Ф. Растения-целители / А.Ф. Гаммерман, Г.Н. Кадаев, А.А. Яценко-Хмелевский. – М.: Высшая школа, 1990. – 544 с.
19. Тоневицкий, Ю.В. Получение синтетических красителей реакцией азосочетания на примере синтеза 3-окси-4-карбок시아зобензола /Ю.В. Тоневицкий, Н. Ситникова.– Улан-Уде: ГОУ ВПО «БГУ», 2003. – 39 с.
20. Лубо-Лесниченко, Е.И. Китай на шелковом пути (Шелк и внешние связи древнего и раннесредневекового Китая) / Е.И. Лубо-Лесниченко. – М.: Восточная литература, 1994. – 326 с.
21. Schorlemmer Carl. A Manual of the Chemistry of the Carbon compounds; or, Organic Chemistry / Carl Schorlemmer. – Quoted in the Oxford English Dictionary, second edition. London, 1989.
22. Хованчук, О. А. История японского костюма с древнейших времен до середины XX в.: автореф. дисс. ... канд.истор.наук : 07.00.03 / Хованчук Ольга Александровна. – Владивосток: ДВГУ, 2006. – 16 с.
23. Садыкова, И. В. Обозначение красного цвета в русском языке в историко-этимологическом аспекте : – автореф. дисс. ... канд.филол.наук : 10.02.01 / Садыкова Ирина Викторовна. – Томск: ГОУ ВПО «ТГУ», 2006. – 16 с.

24. Савиткин, Н.И. Химические знания в России до М.В. Ломоносова / Н.И. Савиткин, Я.Г. Авдеев // ИНиТ. – 2008. – №9. – С. 10-19. – 64 с.
25. Shishlina, N. Bronze Age Textiles from the North Caucasus: new evidence of fourth millennium BC fibres and fabrics / N. Shilina, O. Orfinskaya, V. Golikov. // Oxford Journal of Archaeology. – November. – 2003. – Vol. 22. – № 4. – p. 331-344.
26. Иерусалинская, А.А. Кавказ на Шелковом пути / А.А. Иерусалинская. – Санкт-Петербург. – 1992. – 72 с.
27. Доде, З. В. Костюм населения Северного Кавказа VII–XVII веков : автореф. дисс. ... д-ра.истор.наук : 07.00.06 / Доде Звездана Владимировна. – Москва: Институт археологии РАН, – 2007. – 40 с.
28. Ташлицкая, Э. Безворсовые ковры Дагестана / Э. Ташлицкая. – Махачкала: Дагкнигиздат, 1995. – 84 с.
29. Гаджиев, М.Г. История Дагестана с древнейших времен до конца XV в. / М.Г. Гаджиев, О.М. Давудов. – Махачкала: ДНЦ РАН, 1996. – 462 с.
30. Магомедов, Р.М. История Дагестана с древнейших времен до начала XIX в. / Р.М. Магомедов. – Махачкала: Дагучпедиздат, 1991. – 302 с.
31. Артемов, А.В. Производство изделий из кожи проблемы экологии / А.В. Артемов // Экология и промышленность России. – февраль. – 2004. – С.32–35.
32. Гаджимурадов, С.М. Основы ковроделия / С.М. Гаджимурадов. – Махачкала: Дагучпедиздат, 1993. – 130 с.
33. Дебиров, П.М. Ковры Дагестана: традиционное и современное / П.М. Дебиров. – Махачкала: ДГПУ, 1995. – 94 с.
34. Виноградов, С.И. Очерк растительности Дагестана / С.И. Виноградов, Г.А. Толчагин. – Махачкала: ДагНИИ Экономики и организации, 1991. – 54 с.
35. Гаджиева, С.Ш. Кумыки. Историческое прошлое. Культура. Быт / С.Ш. Гаджиева. – Книга первая. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 2000. – 262 с.

36. Elmar Steingruber. Indigo and Indigo Colorants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Wiley-VCH. Weinheim, 2004.
37. Kriger, Colleen E. & Connah. Cloth in West African History. Rowman Altamira. – Graham – 2006.
38. Горвард Картер. Гробница Тутанхамона [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://samlib.ru/>
39. Mary Hancock. Potential for colourants from plant sources in England & Wales. Cambridge. – 1997. – p 52.
40. Ковры ручной работы [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.Heriz.ru.
41. Азимова, Ф.Ш. Разработка технологии колорирования ковровых текстильных материалов красителями растительного происхождения : дисс. ... канд.техн.наук : 05.19.01 / Азимова Фаина Шамиловна. – М., 2006. – 125 с.
42. Ихласова, Б.И. Крашение растительными красителями с точки зрения химии. // Проджи. – №9. – 2009. – 26-27 с.
43. Якубов, А.Н. Растительные дубильные материалы / А.Н. Якубов, Б.А. Гуров. – Махачкала: Дагпресс, 1998. – 85 с.
44. 41. Страхов, И.П. Химия и технология кожи и меха / И.П. Страхов, И.С. Шестакова, Д.А. Куциди. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 632 с.
45. Середин, Р.М. Лекарственные растения и их применение / Р.М. Середин, С.Д. Соколов. – Ставрополь.: Ставропольское книжное издательство, 1969. – 236 с.
46. Acharia Prafulla Chandra Ray. History of Chemistry Ancient and Medieval India. – Calcutta, 1956. – 494 p.
47. Демина, И.Г. Кожа и меха в одежде и быту / И.Г. Демина. – Минск.: Миринда, 2000. – 496 с.
48. Зайцев, А. Мировая культура: Шумерское царство. Вавилон и Ассирия. Древний Египет / А. Зайцев, В. Лаптева, А. Поръяз А. – М.: ОЛМА-ПРЕСС, 2000. – с.: ил. – (Мировая культура).

49. Абдулнатилов, А.И. Курс лекций по биоорганической химии / А.И. Абдулнатилов. – Махачкала: Дагпресс, 2005. – 242 с.
50. Ушаков, А. Кожа в торговом и техническом отношении в их историческом развитии в России / А. Ушаков. – М. – 1862.
51. Неборако, О.Ю. Химическая модификация и исследование свойств природных красителей растительного происхождения : дисс. ... канд.хим.наук : 02.00.03 / Неборако Ольга Юрьевна. – М, 2005. – 120 с.
52. Фигуровский, Н.А. Химия в допетровской Руси. Очерки по истории химии Н.А. Фигуровский // История науки и техники. – 2008. – №9 . – С 10-19.
53. Костомаров, Н.И. Русская история в жизнеописаниях ее главнейших деятелей / Н.И. Костомаров. – М.: Эксмо, 2004. – 1024 с., илл. С 1011.
54. Уруджев, Р.С. Растительное дубильное сырье Дагестана / Р.С. Уруджев // Кожевенно – обувная промышленность. – 1996. – №2. – С. 26.
55. Михайлов, А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А. Н. Михайлов. – М.: Легкая индустрия, 1961. – 528 с.
56. Пасешниченко, В.А. Растения – продуценты биологически активных веществ / В.А. Пасешниченко // Соросовский образовательный журнал. 2001. – Т. 7. – № 8. – С. 13-19.
57. Шаталина, Н.В. Исследования биологически активных веществ различных вегетативных частей кровохлебки лекарственной, лопуха большого, тысячелистника обыкновенного, одуванчика лекарственного, произрастающих на территории Сибири : дисс. ...канд.биол.наук : 03.00.16 / Шаталина Наталия Владимировна. – Красноярск, 2001. – 150 с.
58. Блажей, А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения / А. Блажей, Л. Шутый. – М.: Высшая школа, 1993. – 243 с.
59. Запрометов, М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях / М.Н. Запрометов. – М.: Наука, 1993. – 272 с.
60. Кретович, В.Л. Биохимия растений / В.Л. Кретович. – М.: Высшая школа, 1980. – 448 с.

61. Рыжова, Н.В. Разработка биотехнологии натуральных пищевых красителей из растительного сырья : дисс. ... канд.техн.наук : 05.18.10 / Рыжова Наталья Валентиновна. – М., 2006. – 243 с.
62. Хайрутдинова, А.Д. Разработка технологии антоциановых красителей из растительного сырья : дисс. ... канд.техн.наук : 05.18.01 / Хайрутдинова Анна Дамировна. – Воронеж, 2004. – 180 с.
63. Запрометов, М. Н. Основы биохимии фенольных соединений / М.Н. Запрометов. – М.: Высшая школа, 1974. – 214 с.
64. Гаджиева, А.М. Додубливание шубной овчины растительными таннидами / А.М. Гаджиева, А.Ф. Демирова, Н.А. Шведенко (Н.А. Шагина) // Кожевенно-обувная промышленность. – 2006. – №5. – С. 38-39.
65. Большая энциклопедия народной медицины / под ред. Г.А. Непокойчицкого – М.: Олма-пресс, 2003. – 1020 с.
66. Ковтун, Л.Г. Применение природных красителей для колорирования текстильных материалов / Л.Г. Ковтун, Е.Л. Маланкина // Текстильная химия. – 1999. - №1 (16). – С. 69 – 74.
67. Fastness properties of natural dyes. Part 1: Introductic and review of literature. // Colourage. – July 1999. – № 46. – Vol. 35. – 3 pp.
68. Wagner, H. On the chemistry of silymarin (silybin), the active principle of the fruits from *Silybum marianum* (L.) Gaertn. (*Carduus marianus* L.) / H Wagner, L. Hörhammer, R Münster. *Arzneimittelforschung*, 1968. – Vol. 688.
69. Губанов, И.А. Дикорастущие полезные растения России / И. А. Губанов. – М.: МГУ, 1993. – 300 с.
70. Чертополох поникший [Электронный ресурс]. – Экологический центр «экосистема». – Режим доступа : <http://www.ecosystema.ru/08nature/flowers/>
71. Hikino, H. Antihepatotoxic actions of flavonolignans from *Silybum marianum* fruits / H Hikino, Y Kiso, H Wagner, M Fiebig // *Planta Med.* – 1984. – p. 248-250.
72. Bisset, N. *Herbal Drugs and Pharmaceuticals* / N Bisset. – England. London: CRC Press, 1994. – p. 121-123.

73. Яруллина, Н. Ядовитые и вредные растения горного Дагестана / Н. Яруллина, М. Омаров. – Махачкала: Дагкнижиздат, 1996. – 136 с.
74. Чернов, Н.В. Химия кожевенного и мехового производства / Н.В. Чернов. – М.: Легпром, 1967. – 456 с.
75. Флаэрти, Ф.О. Химия и технология кожи / Ф.О. Флаэрти, В.Т. Роди, Р.М. Лоллэр. – М.: Ростехиздат, 1962. – Т.2. – 516 с.
76. www.znaitovar.ru
77. Экологические проблемы прикаспийской низменности : сборник статей. – Под. ред. д.б.н., Залибекова З.Г. – Махачкала: ДНЦ АН СССР, 1991. – 143 с.
78. Алексеев, Б.Д. Важнейшие дикорастущие полезные растения Дагестана / Б.Д. Алексеев. – Махачкала: Дагучпедиздат, 1998. – 142 с.
79. Ловкова, М.Я., Рябинович А.М. Почему растения лечат / М.Я. Ловкова, А.М. Рябинович. – М.: Наука, 1990. – 256 с.
80. Srivastava, S.K. Pharmacognostic Evaluation of the Root of *Berberis asiatica* / S. K. Srivastava, A. K. S. Rawat, S. Mehrotra // *Pharmaceutical Biology* /. – 2004. – Vol. 42, № 6. – Pages 467-473.
81. Mazumder, P. M. Phyto-pharmacology of *berberis aristata* dc / P. M. Mazumder, D. Saumya, D. Sanjita, D.M. Kumar // *Journal of Drug Delivery & Therapeutics*. – 2011. – 1 (2). – p. 46-50.
82. Ebrahimzadeh, M.A. Antioxidant Activiti of *Crataegus pentaegyna* Subsp. *Elburensis* Fruits Extracts Used in Traditional Medicine in Iran / M.A. Ebrahimzadeh, F. Bahramian // *Pakistan Journal of Biological Sciences*. – 2009. – ю. 12 (5). – p. 413-419.
83. Николаев, А.И. Овцеводство / А.И. Николаев, А.И. Ерохин. – М.: Агропромиздат, 1987. – 384 с.
84. Батуева, И.Б. Бурятия на рубеже XIX-XX веков / И.Б. Батуева. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1992. – 74 с.
85. www.mcx.ru
86. Джапаридзе, Т.Г. Овцеводство / Т.Г. Джапаридзе, В.С. Зарытовский. – М.: Колос, 1983. – 446 с.

87. Государственная программа развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на 2008-2012 годы : сборник статей Международной НПК. – Пенза: ПДЗ, 2008. – 77с. С. 71-72.
88. www.mcxrd.ru
89. Итоги учета скота по состоянию на 1 января : Территориальный орган федеральной службы государственной статистики по Республике Дагестан. Статистический бюллетень. – 2004, 205,2006. – 69 с.
90. Набиева, У.Н. Традиционные ремесла Дагестана / У.Н. Набиева // Народы Дагестана. – 2008. – № 1.
91. Абуев, М. Некоторые важнейшие вопросы экономики овцеводства Дагестанской АССР / М. Абуев, М. Козлов. – Махачкала.: Дагкнигоиздат, 1990. – 84 с.
92. Разкумеев, К.Э. Российское породное овцеводство / К.Э. Разкумеев // Текстильная промышленность, 2003. – № 11-12. – С. 76-83.
93. Близниченко, В.А. Дагестанская горная порода овец / В. А. Близниченко, А. В. Потанина. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1996. – 117 с.
94. Карачаев, С.Г. Породы сельхозхозяйственных животных и птицы, разводимые в Дагестане / С.Г. Карачаев, А.А. Хожохов. – Махачкала: Министерство сельского хозяйства и продовольствия Республики Дагестан, 2002. – 112 с.
95. Породы овец / М: Министерство сельского хозяйства СССР, 1955. – 118 с.
96. Гусейнов, С.И. Новая порода овец «Дагестанская горная» / С.И. Гусейнов, А.В. Потанина, В.А. Близниченко. – Махачкала: ДГСХА, 1992. – 97 с.
97. Кадиев, З. – Андийские овцы Дагестана / З. Кадиев. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1996. – 62 с.
98. Орленко, Л.В. Конфекционирование материалов для одежды / Л.В. Орленко, Н.И. Гаврилова. – М.: Форум: ИНФРА-М, 2006. – 288 с.

99. Бузов, Б.А. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности / Б.А. Бузов, Н.Д. Алыменкова. – М.: Академия, 2010. – 448 с.
100. Гаджибекова, И.А. Технология изготовления шубных изделий / И.А. Гаджибекова. – Махачкала: ИПЦ ДГТУ, 2008. – 212 с.
101. Ерохин, А.И. Овцеводство / А.И. Ерохин, С.А. Ерохин. – МГУП, 2004. – 479 с.
102. Уруджев, Р.С. Перспективы рационального использования овечьей шерсти. // Текстильная промышленность, 1994. – № 7,8.
103. Зубаиров, М. Шерсть и ковры / М. Зубаиров. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1997. – 104 с.
104. Методы исследования в текстильной химии: Справ./ Под ред. Г.Е. Кричевского – М.:РосЗИТЛП, 1993. – 401 с.
105. Анисимова М. М. Фармакогностическое исследование травы гречихи посевной (*FAGOPYRUM SAGITTATUM GILIB.*). – Автореф. ...к.фарм.н. – Самара 2011. – 25 с.;
106. Д.И. Писарев, О.О. Новиков и др. Химическое изучение биологически активных полифенолов некоторых сортов рябины обыкновенной – *SORBUS AUCUPARIA* // Научные ведомости/ Серия Медицина. Фармация. 2010. № 22 (93). Вып. 12/2. – С. 123 – 128.;
107. М.М. Анисимова, В.А. Куркин, В.Н. Ежков Качественный и количественный анализ флавоноидов травы гречихи посевной. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 12, № 1(8), 2010. – С. 2011-2014.
108. Кравченко Н.С. Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме: учебное пособие / Н.С. Кравченко, О.Г. Ревинская; – Томск: ТПУ, 2011. – 88 с.;
109. Яворский В.А. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных. Методические указания к лабораторным работам. – М. МФТИ. – 2006, 44 с.

110. Бадалова, Э.К. Разработка путей повышения эффективности процесса экстрагирования и качества красящих веществ из растительного сырья : дисс. ... канд.техн.наук : 08.00.20 / Бадалова Эврика Кадыровна. – М, 2000. – 130 с.
111. Захаров, В.П. Лекарственные вещества из растений и способы их производства / В.П. Захаров, Н.И. Либизов, Х.А. Асланов. – Ташкент.: Фан, 1980. – 232 с.
112. Правдивцева, О.Е. Исследования по обоснованию новых подходов к стандартизации сырья и препаратов зверобоя продырявленного / О.Е. Правдивцева, В.А. Куркин // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 81 – 86.
113. Кричевский, Г.Е. Методы исследования в текстильной химии : справочник / Г.Е. Кричевский, Ю.К. Овчинников, Т.Г. Хачатурова и др.; под общ. ред. Г.Е. Кричевского. – М.:РосЗиТЛП, 1993. – 401 с.
114. Булатов, М.И. Практическое руководство по колориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – М.: Химия, 1965. – 224 с.
115. Ладыгина, Е.Я. Химический анализ лекарственных растений / Е.Я. Ладыгина, Л.Н. Сафронич, В.Э. Отряшенкова – М.: Высшая школа, 1983. – 176 с.
116. Ломаченко, Н.В. Накопление фенольных соединений растениями *Hypericum perforatum* L. в эколого-ценотический градиентах : дисс. ... канд.биол.наук : 03.00.12 Ломаченко Наталья Владимировна. – Уфа, 1999. – 120 с.
117. Икрами, М.Б. УФ-спектры растительных экстрактов. Актуальные проблемы естественных наук: материалы международной заочной научно-практической конференции / М.Б. Икрами, К.К. Мирзорахимов, Рахимова Ф.А., Тураева Г.Н., Гулбекова Г. - Новосибирск: Априори, 2011. -138 с.
118. Бранд, Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд, Г. Эглинтон. – М.: Мир, 1967. – 279 с.

119. Шрайнер, Р. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл. – М.: Мир, 1983. – 704 с.
120. Кричевский, Г.Е. Нано-, био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды / Г.Е. Кричевский. – 1-е издание. – М., 2011. – 528 с.
121. Медведев В. Ю. Цветоведение и колористика: Учебное пособие. - СПб.: СПГУТД, – 2005. – 116 с.; Ж. Агостон. Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне. Пер. с англ. М.: Мир. – 1982. – 184 с.
122. Кричевский, Г.Е. Толковый словарь терминов: текстиль и химия / Г.Е. Кричевский. – М., 2005. – 298 с.
123. Егорова, Л. Р. Взаимосвязь электронного строения органических красителей и свойств окрашенных текстильных материалов : дис. ... канд.хим.наук : 02.00.03 / Егорова Лариса Робертовна. – М., 2003. – 176 с.
124. Власова, И.В. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения / И. В. Власова, В.И.Вершинин, Т.Г. Цюпко // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 1. – с. 25–33.
125. Зими́на, Л.Н. Фармакогностическое исследование по обоснованию создания антидепрессантных препаратов на основе травы зверобоя : автореф. дис... канд.фарм.наук : 14.04.02 / Зими́на Любовь Николаевна. – Самара, 2011. – 25 стр.
126. Наумова, И.А. Исследование светостойкости антрахиноновых красителей при однокомпонентном использовании и в смесях / И.А. Наумова, В.Е. Зайцева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1983. – Т. 26. – Вып. 6. – С. 723-731.
127. О.Е. Правдивцева, В.А. Куркин. Сравнительное исследование химического состава наземной части некоторых видов рода *HYPERICUM L.* // Химия растительного сырья. 2009. - № 1, С. 79-82.
128. Чурсин, В. Влияние подготовительных процессов на эффективность бесхромового дубления [Электронный ресурс] / В. Чурсин, Ю.Лысова,

- Н.Чиркова. – Информационный портал Легпромбизнес // Кожа и обувь 2 (25).
Режим доступа: легпромбизнес.рф
129. Brown, E. Exploring a Role in Tanning for the Gap Region of the Collagen Fibril: Catechin-Collagen Interactions [Электронный ресурс] / Brown Eleanor, Qi Phobe // Eastern Regional Research Centre. – Режим доступа: www.ars.usda.gov.
130. Carmen Gaidau. Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes [Электронный ресурс]. – Режим доступа: benthamsience.com; Mahdi A.H., Khirstova P., Gurashi A.G., Covington A. Potential of vegetable tanning materials and basic aluminum sulphate in sudanese leather industry [Электронный ресурс]. – Режим доступа: jestec.taylors.edu.my;
131. Malea E., Stamatis C., Kehagia M. Cleaning of Tanned Leather: Testing with Infra Red Spectroscopy [Электронный ресурс]. – Режим доступа: users.teiath.gr
132. Chan, B.P. Photochemical crosslinking improves the physicochemical properties of collagen scaffolds / B.P. Chan, K.F. So // Biomed Mater Res. – 2005. – p. 689-701.
133. Кричевский, Г.Е. Все или почти все о текстиле. Технический защитный и медицинский текстиль и одежда / Г.Е. Кричевский. – М.: Т 3. – 400 с.
134. Kotch, F.W. Self-assembly of synthetic collagen triple helices / F.W. Kotch, R.T. Raines // Proc Natl Acad Sci. – USA, 2006. – vol. – 103. – p. 3028-3033.
135. Арбузов, Г.А. Процесс образования кожи при растительном дублении / Г. А. Арбузов. – М.: Гизлегпром, 1941.
136. Mahdi, H. Potential of vegetable tanning materials and basic aluminum sulphate in sudanese leather industry / H. Mahdi, K. Palmina, A. Gurshi, D. Covington // Journal of Engineering Science and Technology: School of Engineering, 2009. – Vol. 4. – № 1. – p. 20 – 31.
137. Химия и химические технологии : материалы II международной конференции «Научный потенциал студенчества – будущему России». – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – Т. 3. – 180 с.

138. Komsa-Penkova, R. Thermal stability of calf skin collagen type I in salt solutions / R. Komsa-Penkova, R. Koynova, G. Kostov, B.G. Tenchov // *Biochim Biophys Acta.* – 1996. Vol. – 1297. – p. 171-181.
139. Желиговская, Н.Н. Химия комплексных соединений / Н.Н. Желиговская, И.И. Черняев. – М.: Высшая школа, 1966.
140. О`Флаэрти, Ф.М. Химия и технология кожи / Ч. Тостенсен, С. Шаттельворт; под ред. Ф.М. О`Флаэрти. – М.: Гизлегпром, 1962. – т. 2.
141. Лаптев, Н.Г., Богословский Б.М. Химия красителей / Н.Г. Лаптев, Б.М. Богословский. – М.: Химия, 1970. – 495 с.
142. Гроссгейм, А.А. Растительные богатства Кавказа / А.А. Гроссгейм; переизданное. – Махачкала: ДГПУ, 1992. – 344 с.
143. Ольшанская, О.М. Стандарты серии ИСО – 14000 – основа экологической политики текстильных предприятий / О.М. Ольшанская, А.В. Артемов // *Легпромбизнес-Директор.* – 2000. – № 12. – С. 26.
144. Мельников, Б.Н. Применение красителей / Б.Н. Мельников, П.В. Морыганов. – М.: Легкая индустрия. – 1971. – 264 с.
145. Савостицкий, Н.А. Материаловедение швейного производства / Н.А. Савостицкий, Э.К. Амирова. – М.: Академия, 2000. – 240 с.
146. Dyes – synthetic and “natural” [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://oecotextiles.wordpress.com>.
147. Walters, A., An overview of textiles processing and related environmental concerns [Электронный ресурс] / A. Walters, D. Santillo, P. Johnston // *Greenpeace research laboratories: Department of biological sciences.* – 2005. – June. – Режим доступа: www.greenpeace.to/publications/textiles 2005.
148. Малашенко Ю.Р., Мучник Ф.В., Романовская В.А., Садовников Ю.С./Математические модели и ЭВМ в микробиологической практике.-Киев: Наукова Думка, 1980. 195с
149. P.R. Patnaik// *Biotechnology Advances*, 18 (2000), 4 , 267-288; Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.//Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. –М.:Высшая школа.,1985.,327С

150. Бирюков В.В., Кантере М.В./ Оптимизация периодических процессов культивирования микроорганизмов. –М.: Наука, 1985.215с.
151. Шагина Н.А. Способ получение сухого растительного экстракта зверобоя продырявленного / Патент РФ № 2541134 от 24 декабря 2014 г.
152. 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. - №1. – Т. 28. – С. 106-111.
153. ТР ТС 017 / О безопасности продукции легкой промышленности.
154. Шагина, Н.А., Азимова Ф.Ш. Способ протравного крашения шерстяной ткани растительным красителем чертополоха поникающего / Патент РФ № 2493306 от 20.09.2013 г.
155. Шагина, Н.А., Азимова Ф.Ш. Способ крашения шубной овчины растительным красителем зверобоя по алюминиевой протраве // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2011. – №2. – Т. 21. – с. 178-180.
156. Шагина, Н.А., Азимова Ф.Ш. Способ крашения шубной овчины растительным красителем зверобоя по алюминиевой протраве // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. – №2. – С. С.- 43- 44.
157. Шагина, Н.А., Азимова Ф.Ш., Гаджибекова И.А. Способ крашения шубной овчины растительным красителем зверобоя // Естественные и технические науки. – 2014. - №1 (69). – С. 279-281.
158. Шагина, Н.А., Азимова Ф.Ш. Влияние минеральных протрав на процесс крашения шубной овчины растительным красителем кермека // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. – №4. – С 33- 34.
159. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2015611617 от 02.02.2015 г., Российская Федерация. Математическая модель процесса адсорбции растительного красителя на волокне / В.В. Пинякин, Н.А.

Шагина, Ф.Ш. Азимова; правообладатель Дагестанский государственный технический университет.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Компоненты красящего раствора	Среда крашения	Количество реагентов	Получаемый отте- нок
1	2	3	4
Экстракт птичьего горца Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Светло-желтый
Экстракт птичьего горца Сульфат меди Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Фисташковый
Экстракт птичьего горца Бихромат калия Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Светло-коричневый
Экстракт птичьего горца Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Серый
Экстракт чертополоха Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Бледно-желтый
Экстракт чертополоха Сульфат меди Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Салатовый
Экстракт чертополоха Бихромат калия Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Лимонно-желтый
Экстракт чертополоха Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Светло-серый
Экстракт зверобоя Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Грязновато-желтый
Экстракт зверобоя Сульфат меди Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Грязновато-зеленый
Экстракт зверобоя Бихромат калия Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Коричневый
Экстракт зверобоя Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Серый с табачным оттенком

Компоненты красящего раствора	Среда крашения	Количество реагентов	Получаемый оттенок
1	2	3	4
Экстракт зверобоя Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Светло-желтый
Экстракт зверобоя Сульфат меди Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Зеленый
Экстракт птичий горец Бихромат калия Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Коричневый
Экстракт зверобоя Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Темно-серый
Экстракт айвы дикой Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Песочный
Экстракт айвы дикой Сульфат меди Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Светло-коричневый
Экстракт айвы дикой Бихромат калия Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Ярко-желтый
Экстракт айвы дикой Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Серый
Экстракт барбариса Алюмокалиевые квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Бледно-розовый
Экстракт барбариса Сульфат меди Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Розовый
Экстракт барбариса Бихромат калия Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Алый
Экстракт барбариса Железоаммонийные квасцы Уксусная кислота	слабокислая	10 л. 50 г. 150 мл.	Пепельно-розовый