

ОБРАЗОВАНИЕ СВЕТОСТОЙКИХ ВЫКРАСОК И ГРАДУИРОВКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ РАСТИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Луккен А. А., Логинов С. В., Максимов Ю. В.

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Представлены результаты действия декоративно-защитных пропиток для древесины на основе растительных экстрактов. Обсуждена роль красящего действия антоциановых, индигоидных, антрахиноновых, нафтохиноновых и хлорофиллсодержащих красителей растительного происхождения для древесины лиственных рассеянно-сосудистых пород при декоративной обработке мебельных и архитектурных деталей. Испытуемые образцы исследованы на светостойкость на аппарате Ксенотест Q-SUN B02. Проведены микроскопические исследования на распределение красителя по поверхности древесины. Испытаны антисептические свойства для древесины растительных экстрактов, которые свидетельствуют о защитных их свойствах для древесины лиственных рассеянно-сосудистых пород. Образцы исследованы на получение градуировки на поверхности древесины антоциановыми, индигоидными, нафтохиноновыми, хлорофиллсодержащими красителями. Представленные данные свидетельствуют о целесообразности данного метода получения градуировки на поверхности древесины растительными красителями. Таким образом, найден экологически чистый способ декоративной пропитки древесины.

Ключевые слова: крашение древесины, растительные экстракты.

FORMATION OF RESISTANT TO LIGHT PAINTINGS AND GRADUATION ON A WOOD SURFACE WITH VEGETATIVE DYES

Lukken A. A., Loginov C. V., Maksimov Y. U.

The National mineral resource of the University "Gorny"

Presents the results of the actions of the decorative and protective treatments for wood on the basis of vegetable extracts. Discussed the role of coloring actions antocians, indigoids, naftochinons, chlorophyll dyes dyes of vegetable origin for wood of deciduous diffused vesselsbreeds rocks with decorative processing of furniture and architectural details. The subjects samples tested for colour fastness on the unit Ксенотест Q-SUN B02. Held microscopic studies on the distribution of pigment on the surface of the wood. Tested antiseptic properties for wood plant extracts, which testify about the security of their properties to wood deciduous of deciduous diffused vesselsbreeds rocks. Samples were investigated to obtain the calibration on the surface of the wood antocians, indigoids, naftochinons, chlorophyll dyes. The presented data testify to the feasibility of the method of obtaining the calibration on the surface of the wood vegetable dyes.

Keywords: wood dyeing, vegetative extracts.

Введение

В центре внимания производства и эксплуатации изделий вопрос о светостойкости окрашенных поверхностей всегда стоит на одном из первых мест, т. к. это характеристика, определяющая устойчивость окрашенных волокон к действию света.

Наиважнейшими требованиями, предъявляемыми к красителям помимо светостойкости, являются:

- получение выкрасок достаточно полной цветовой гаммы;
- обладание сродством ко всем видам материалов;
- простота в применении.

Поэтому работа по изучению красителей, и тем более растительных, проводится постоянно. Что касается светостойкости красителей из растительного сырья, в рамках диссертационной работы по «Исследованию физико-химического взаимодействия растительных

красителей и природных материалов» проводились испытания с вариацией температурных режимов и сопутствующих компонентов при крашении и экстракции. По данным литературных источников[4-5] по величине светостойкости в порядке ее убывания растительные красители можно расположить в следующем порядке, указанном в таблице 1.

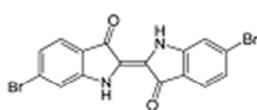
Таблица 1

Светостойкость растительных красителей по данным из литературных источников

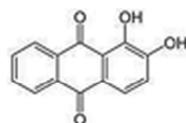
	Класс раст. красителя	субстативность	С-ть, балл
1.	Растительные красители с предварительной протравой солями металлов	шерсть, шелк, древесина	4-6
2.	Растительные красители с предварительной протравой материала таннинами	хлопок, лен, древесина	3-5
3.	Растительные красители класса индиго	шелк, хлопок, лен, древесина	3-4
4.	Растительные антрахиноны	шелк, хлопок, лен, древесина	3-4
5.	антоцианы	хлопок, лен, древесина	2-3
6.	хлорофиллы	шерсть, шелк,	1-2
7.	Индиго с тонировкой раст. красителями	шелк, хлопок, лен, древесина	1-3, 5

Для исследования светостарения выкрасок используют количество поглощенной солнечной энергии на аппаратах типа Ксенотест Q-SUN B02. Красители разрушаются под действием видимой части спектра и небольшой части излучения в ультрафиолетовой (УФ) области.

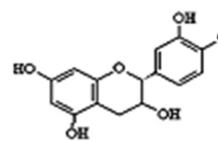
Исходя из наблюдений степени выцветания древних материалов в среде реставраторов о природных красителях есть мнение, как об очень светостойких. К бесспорно светостойким красителям древности можно отнести всего несколько красителей, таких как пурпур, ализарин, резеда, формулы которых представлены ниже.



Пурпур (индиго)



Ализарин(антрахинон)

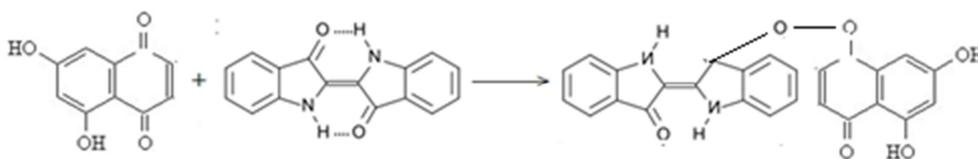


Резеда (антоциан)

В литературных данных [5] информация о растительных красителях содержит сведения о средней светостойкости, а красители, получаемые из красильных тропических деревьев, и цветков, не имеющие субстативности к древесине, обладали крайне низкой светостойкостью.

Крашение – это в большей степени химическое взаимодействие компонентов, поэтому при смешивании красителей различных классов происходит задействование химических связей, необходимых для закрепления молекулы пигмента на окрашиваемом волокне. Ис-

пользование смеси, содержащей более трех красителей, и смешивание красителей разных классов приводит к понижению светостойкости выкраски на 1–2 балла и изменению оттенка окрашенных поверхностей. Например, молекула нафтохинона, извлеченная при экстракции из *Lawsonia inermis* L., с одновременной экстракцией из *Indigoferatinctoria*, приводит к образованию связей между молекулами пигмента [2, 3].



Цель исследования

В течение трех лет проводились испытания на светостойкость более 500 образцов древесины лиственных рассеянно-сосудистых пород, окрашенных вышеперечисленными красителями, при использовании инсоляции солнечным светом.

Целью исследования было изучить процесс образования светостойких соединений пигментов экстрагированных из растительного сырья и компонентов древесины, участвующих в процессе крашения, образования на их основе градуировки на поверхности древесины лиственных рассеянно-сосудистых пород и их дальнейшее применение в качестве защитно-декоративной обработки древесных поверхностей элементов деревянной архитектуры и декоративно-прикладного искусства, а также определить надежность найденного способа крашения.

Материалы и методы исследования

Для изучения воздействия на древесину растительных экстрактов: индигоферы красильной, лавсонии, чайного дерева, хвойного экстракта, черноплодной рябины, были выбраны образцы древесины лиственных рассеянно-сосудистых пород: береза, ольха, тополь, клен, осина, размерами 10x40x60 мм.

После пропитки образцов холодным способом (t до 40°C) в течение 3-х часов экстрактом чайного дерева, производилась сушка на открытом воздухе при комнатной температуре и нормальной влажности (50 %) в течение 1-го часа, затем производилась пропитка растительными экстрактами: индигоферы красильной, лавсонии, хвойного экстракта, черноплодной рябины в течение 12-ти часов, производилась сушка на открытом воздухе при комнатной температуре и нормальной влажности (50 %) в течение 4 часов. После чего образцы были подвержены испытаниям на светостойкость покрытий на аппарате ксенотест *Q-SUN B02*. Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Результаты испытаний светостойкости покрытий

Таблица 3

Краткая характеристика покрытия, цвет	Номер режима испытаний порода древесины	Интенсивность суммарной радиации, Вт/м ² 900±70 (1,3±0,3)	Интенсивность суммарной ультрафиолетовой радиации Вт/м ² 54,0±2	Температура воздуха, °С 20±2	Относительная влажность воздуха, % 50±3	Продолжительность испытаний до зад. ст. разруш., ч
Антоциановый, (экстракт черники)	береза	900±70 (1,3±0,3)	54,0±2	20±2	50±3	5
	ольха	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	4
	тополь	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	5
	клен	400±70 (1,3±0,3)	20,0±2	20±2	50±3	3
	осина	500±70 (1,3±0,3)	38,0±2	20±2	50±3	4
Антоциановый, (экстракт аронии)	береза	900±70 (1,3±0,3)	54,0±2	20±2	50±3	5
	ольха	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	4
	тополь	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	4
	клен	400±70 (1,3±0,3)	20,0±2	20±2	50±3	3
	осина	500±70 (1,3±0,3)	38,0±2	20±2	50±3	4
Антоциановый, (экстракт свеклы)	береза	900±70 (1,3±0,3)	54,0±2	20±2	50±3	5
	ольха	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	4
	тополь	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	5
	клен	400±70 (1,3±0,3)	20,0±2	20±2	50±3	3
	осина	500±70 (1,3±0,3)	38,0±2	20±2	50±3	4
Индигоидный, (экстракт индигоферры красильной)	береза	900±70 (1,3±0,3)	54,0±2	20±2	50±3	6
	ольха	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	5
	тополь	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	5
	клен	600±70 (1,3±0,3)	20,0±2	20±2	50±3	5
	осина	700±70 (1,3±0,3)	38,0±2	20±2	50±3	4
Нафтохиноновый, (экстракт лавсонии)	береза	900±70 (1,3±0,3)	54,0±2	20±2	50±3	7
	ольха	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	6
	тополь	800±70 (1,3±0,3)	40,0±2	20±2	50±3	6
	клен	700±70 (1,3±0,3)	20,0±2	20±2	50±3	5

Для оценки скорости изменения цвета древесные образцы исследовали на спектрофотометре после каждого сеанса облучения, измеряя изменения цвета, используя цветовой график МКО.

Микроскопические исследования

На рис 1а видны сосредоточения антоцианового, индигоидного и нафтохинонового красителей. На рис 1 б видны сосредоточения пигмента в области поздней древесины, микроструктура, полученная при микроскопическом исследовании 500х. Микроскопические исследования образцов обнаружили значительное средство лигнина и пигмента.

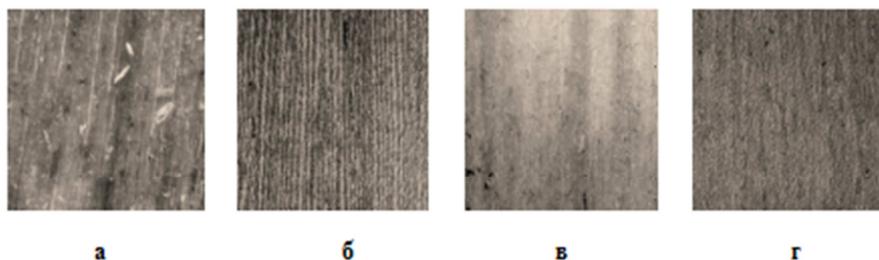


Рис. 1 - сосредоточения антоцианового, индигоидного и нафтохинонового красителей в слоях древесины; х10

Для оценки распределения молекул пигмента по поверхности древесины проводился микроскопический анализ на аппарате *Метам-22*. Результаты анализа приведены в табл. 1 и на рис. 1 а, б, в, г. Микроскопическим анализом на контрольных образцах обнаружены сосредоточения пигмента в слоях поздней древесины, что свидетельствует о взаимодействии пигмента с лигнином [1, 7].

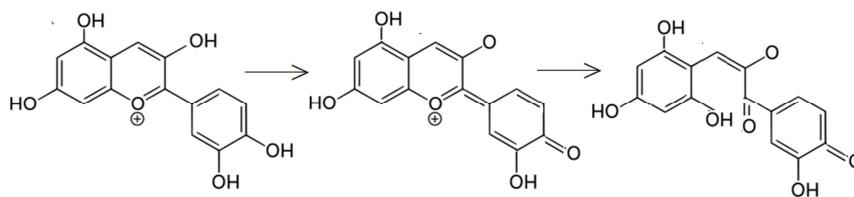
Обсуждение результатов

Растительные красители, традиционно применявшиеся при крашении тканей (льна, хлопка, шерсти, шелка), в особенности хлопка и льна, подходят также для крашения древесины. Одной из нерешенных проблем в использовании растительных красителей является их низкая светостойкость, поэтому необходимо применение предварительной обработки катехинсодержащими экстрактами, проявляющими субстантивность как к древесине, так и к красителю, что способствует закреплению окраски и повышению светостойкости.

Образования светостойких соединений и градуировки антоциановыми красителями

По литературным данным [5-6] субстантивность к целлюлозе древесины проявляют, в первую очередь, флавоноиды и антоцианы, которые имеют красящий катион. Антоцианины позволяют получить достаточно интенсивные выкрасы, которые не являются достаточно стойкими к действию света и кислорода воздуха.

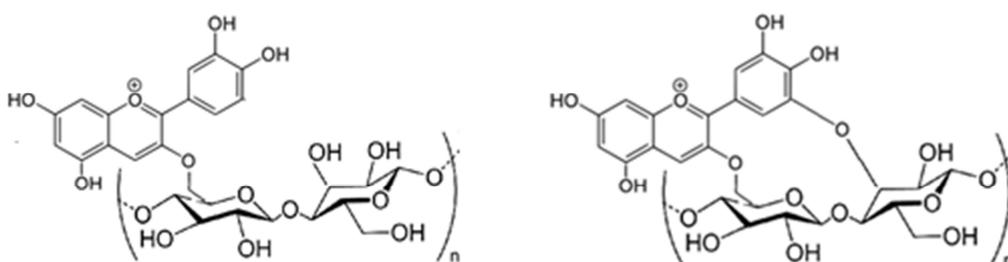
Изменение окраски идет, главным образом, за счет гидролиза и превращения антоцианидина в хиноидные соединения сине-фиолетового цвета и последующей гидратации в бесцветный флавонол.



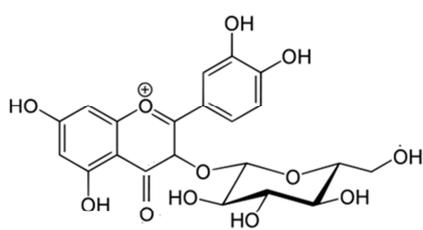
Также изменение окраски (меление) идет за счет перехода антоцианидина в антоцианин.



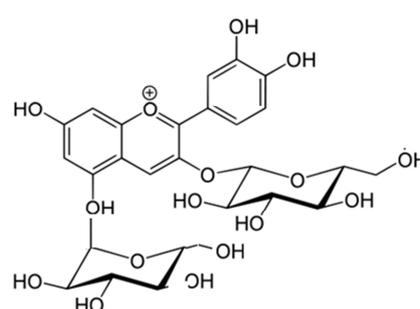
Чем больше гидроксильных групп в молекуле антоцианина, тем легче он закрепляется на целлюлозном волокне.



В растениях антоцианы содержатся в виде гликозидов. Гликозируются обычно ОН-группы в положении 3 моно-, ди-, или трисахаридом) реже ОН-группы в положении 5, 3 и 7, 3 и 4-положениях.



гликозид Кверцетина



3,5-ди-β-гликозид дельфинидина

Гликозирование увеличивает растворимость в воде. С увеличением ОН-групп в молекуле антоцианидина цвет в кислой среде изменяется от оранжево-красного (пеларгонидин) до сине-фиолетового (дельфинидин). Таким образом, светостойкость антоцианинов повышает гликозирование в процессе окраски древесины. Что подтвердилось непосредственно в процессе крашения антоциановыми красителями, приготовленными из экстрактов черники, черноплодной рябины и свеклы при добавлении в красильную ванну раствора глюкозы.

***Образования светостойких соединений и градуировки красителями
антрахинонового, нафтохинонового рядов***

Более интересны для крашения древесины природные красители антрахинонового и нафтохинонового рядов [6-7]. В тканях красящего растения эти красители содержатся в виде гликозидов, причем агликон пигмента находится в восстановленной слабоокрашенной лейкоформе. Основную роль в крашении играет разрушение гликозида и переход лейкоформы агликона в антрахинон. Аналогичным образом происходит крашение растительными экстрактами, содержащими красители нафтохинонового ряда.

***Образования светостойких соединений и градуировки
индигоидными красителями***

В индигосодержащих растениях краситель также содержится в форме особого гликозида – индикана, который подобно другим гликозидам разлагается при повышении температуры, действии кислот. Образующийся при этом агликон индоксил легко окисляется кислородом воздуха, переходя в синее индиго. Индигоидные красители имеют сродство к древесине, поэтому дополнительные мероприятия, кроме поддержания температурного режима 60–80 °С, для повышения светостойкости не требуются.

Гомогенизированное растительное сырье добавляется в воду постоянной температурой 40–60 °С, для создания градуировки необходимыми условиями являются периодичное помешивание полученного экстракта, для равномерно оседающих растительных компонентов на дно ванны и расположение и конфигурация окрашиваемых деревянных образцов, расположенных вертикально, по направлению градуировки; для получения перехода от середины образца к концам необходимо изменение конфигурации образца гнутьем.

***Образования светостойких соединений и градуировки
хлорофиллсодержащими красителями***

Хлорофиллы не обладают сродством к древесине, но обладают сродством к белковой среде, поэтому процесс крашения хлорофиллсодержащими красителями основан на предварительном насаждении грибных или бактериальных культур на поверхности древесины или соли металлов, повышающих их светостойкость [3]. Их часто применяют в современных антисептиках для древесины [7].

Градуировка достигается путем предварительного насаждения бактериальных культур, создания процесса брожения сахаров при температуре 20–40 °С с равномерно убывающей концентрацией при вертикальной пропитке, что способствует: закреплению красителя на поверхности древесины; равномерному распределению концентрации растительного пигмента по поверхности древесины, повышению светостойкости красителя за счет комплексообразования взаимодействием водородных связей.

Выводы

Таким образом, оказалось, что повышение светостойкости древесных волокон, окрашенных растительными красителями, возможно вследствие предварительной обработки катехинсодержащими экстрактами и создания бактериальной пленки на поверхности древесины, а также в температурном режиме экстракции и крашения. Пропитка катехинсодержащими экстрактами определяет степень светостойкости окрашенных древесных волокон.

Список литературы

1. Жизнь растений: В 6 т. / Гл. ред. Ал. А. Фёдоров. – М.: Просвещение, 1974. – Т. 1. Введение. [Под ред. Н. А. Красильникова и А. А. Уранова]. – 487 с.
2. Кушнирская М. Ц. Крашение древесины в производстве мебели. – М., 1973. – 120 с.
3. Нудьга Л. А., Екимов А. В.. Хитин-глюкокановый комплекс грибного происхождения. Состав, свойства, модификации. Отчет по инженерной практике / Санкт-Петербургский государственный институт растительных полимеров. – С-Петербург, 2003.
4. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – Изд.2-е, перераб. – М., 1977. – 488 с.
5. Технология и исследование произведений станковой и настенной живописи. Госниир. – М., 2000.
6. Шмидт В. Протрава или окрашивание дерева в различные цвета и подделка под благородные по испытанным рецептам. Руководство для мастерских и школ. – 3-е изд. – М., 1915.
7. <http://les.novosibdom.ru/node/1> «Справочник по лесоматериалам и строительству», дата обращения 18.02.2012.

Рецензенты:

Власов Е. А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии и катализа Санкт-Петербургского государственного технологического института, г. Санкт-Петербург.

Дмитревский Б. А., д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии неорганических веществ Санкт-Петербургского государственного технологического института, г. Санкт-Петербург.