

BARVNE TRANSPARENTNE PREVLEKE NA OSNOVI BARVIL IZ INVAZIVNIH TUJERODNIH RASTLIN

Monika Horvat, Jernej Iskra

ZNANSTVENI ČLANEK

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V današnjem času smo vsakodnevno obdani s številnimi izdelki, katerih površine so olepšane s premazi. Transparentne barvne premaze srečujemo pri dekorativnih oknih, steklenih mizah, ploščicah, dekoracijah na steklenicah, posodah ter različnih okraskih. Cilj našega dela je bil razviti postopek za pripravo barvnih transparentnih premazov silanskega tipa na osnovi naravnih barvil za pripravo steklenih premazov v barvno občutljivih sončnih celicah (DSSC – angl. *dye-sensitized solar cells*). Invazivne tujerodne rastline se zaradi negativnih vplivov na okolje večinoma odstranjujejo iz narave. Lahko pa se jih tudi uporabi v različne namene (les, hrana, biomasa) ob upoštevanju varnostnih pravil, da se prepreči njihovo širjenje. V tem prispevku bomo pokazali, kako se lahko invazivne tujerodne rastline uporabi kot vir naravnih barvil. Osredotočili smo se uporabiti barvila iz korenike japonskega dresnika (*Fallopia japonica*), plodov octovca (*Rhus typhina*) in cvetov kanadske zlate rozge (*Solidago canadensis*), orjaške zlate rozge (*Solidago gigantea*) in žlezave nedotike (*Impatiens glandulifera*). Vsa naravna barvila smo vključili v silanske prevleke na osnovi tetraetil ortosilikata z dodatkom modificiranih silanov z oktilno ter glicidiloksipropilno skupino.

Ključne besede: barvne transparentne prevleke, naravna barvila, invazivne tujerodne rastline

Colored transparent coatings based on dyes from invasive alien plants

ABSTRACT

Nowadays we are surrounded by many products whose surfaces are decorated with coatings. Transparent colored coatings can be found in decorative windows, glass tables, tiles, decorations on bottles and containers. The aim of our work was the development of a process for the production of color-transparent coatings based on natural dyes for the production of glass coatings in color-sensitive solar cells (DSSC). Invasive alien plant species are usually removed from nature because of their negative impact on the environment. However, they can also be used for various purposes (wood, food, biomass), although safety regulations must be observed to prevent their spread. This article shows how invasive alien plant species can be used as a source of natural dyes. We focused on dyes from the rhizome of Japanese knotweed (*Fallopia japonica*), the fruits of Staghorn sumac (*Rhus typhina*), the flowers of Canada goldenrod (*Solidago canadensis*), Giant goldenrod (*Solidago gigantea*) and Himalayan balsam (*Impatiens glandulifera*). All natural dyes were included in silane coatings based on tetraethyl orthosilicate with the addition of modified silanes with octyl and glycidylxypropyl groups.

Keywords: colored transparent coatings, natural dyes, invasive alien plant species

1 UVOD

Modifikacija površine anorganskih materialov, kot so na primer steklo in kovine, ter organskih materialov, kot so plastika, les ipd., je zaželena z vidika zaščite materialov pred vplivi okolja, izboljšanja njihovih lastnosti ter vnosa dodatnih funkcionalnosti.

Silanske prevleke imajo zelo dobre lastnosti za vezavo na različne materiale, saj lahko tvorijo močne vezi z anorganskimi in organskimi materiali. Njihova struktura je podobna bolj znanim silikonskim materialom oziroma polisiloksanom, ki se uporabljajo za izdelavo leč, vsadkov in tesnil.

Oboji izhajajo iz zamreženja monomernih silanov, ki imajo dva različna tipa substituent – R_1 in R_2 (slika 1) [1, 2]. Pri tem R_1 predstavlja organski del spojine, ki določa lastnosti materiala in ni hidrolizabilen. Hidrolizabilni del molekule pa predstavlja R_2 , ki je običajno alkoksi ali aciloksi skupina, halogenski element oziroma določena aminska skupina. Po hidrolizi skupine R_2 se tvori reaktivna silanolna spojina (Si–OH), ki reagira z drugimi silani ali se poveže preko skupin, ki so na površini določenega materiala. Silani so lahko sestavljeni iz različnega razmerja hidrolizabilnih in nehidrolizabilnih skupin. Pri silikonskih materialih se običajno uporabljajo silani z dvema hidrolizabilnima in dvema nehidrolizabilnima skupinama (npr. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$). Najpogosteje uporabljeni organosilani za pripravo silanskih prevlek so sestavljeni iz ene organske nehidrolizabilne ter iz treh hidrolizabilnih skupin [1, 2].



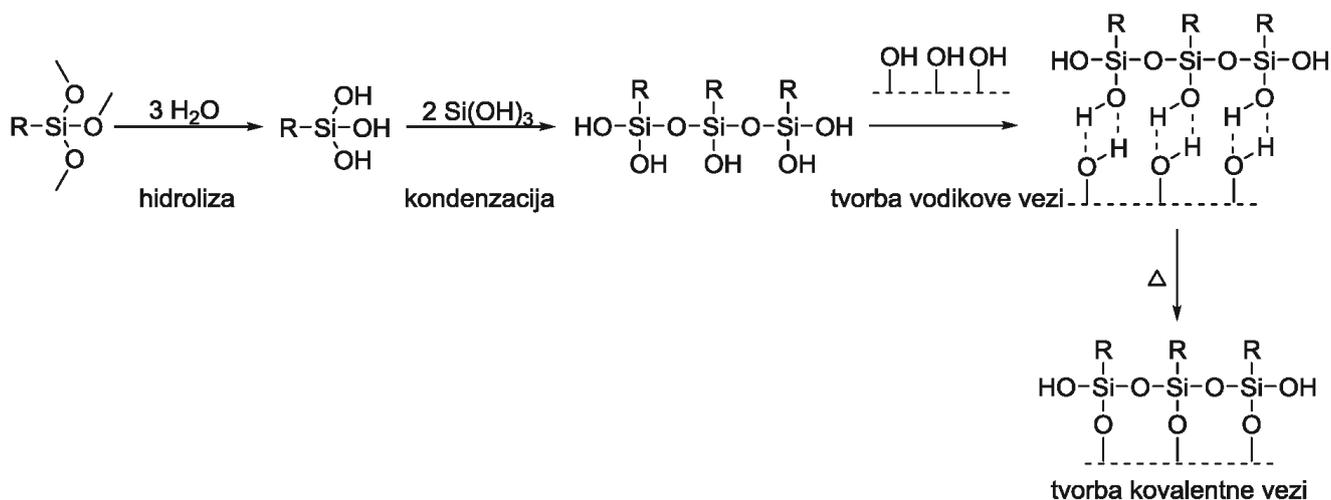
R_1 =alkil, aril ...

R_2 =OMe, OEt, Cl ...

Slika 1: Struktura monomernih silanov (ko je $n = 0$ ali 1 , so silani primerni za prevleke, pri $n = 2$ pa za silanske materiale, kot je silikon)

Pri povezovanju silanov z različnimi materiali pride v prvi stopnji do hidrolize skupin R_2 in do tvorbe Si–OH (slika 2). Zatem sledi povezovanje silanolov med sabo preko kondenzacije z eliminacijo vode. Sledi tvorba vodikovih vezi med hidroksilnimi skupinami organosilana in hidroksilnimi skupinami substrata oziroma anorganskega materiala. Zadnja stopnja vključuje reakcijo kondenzacije in tvorbo močnih kovalentnih vezi med substratom in organosilanom z izgubo vode. Posamezni koraki sinteze niso jasno ločeni in se lahko dogajajo vzporedno [1].

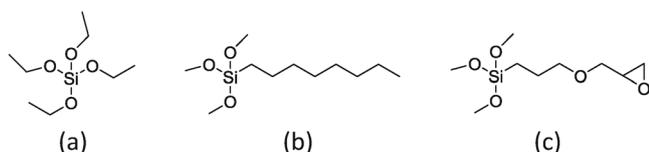
V nadaljevanju bomo predstavili tri različne silanske spojine, ki smo jih v okviru raziskovalnega dela uporabili za izdelavo transparentnih barvnih prevlek,



Slika 2: Kemijski potek vezave organosilana na anorganski substrat

ki bi bile uporabne kot barvni premaz pri sončnih celicah DSSC (angl. *dye-sensitized solar cells*, **slika 3**). Tetraetoksisilan – TEOS je osnovna alkoksidna spojina silicija za tvorbo zamrežene strukture, je brezbarvna in v prisotnosti vode enostavno hidrolizira. Uporablja se jo kot zamreževalno sredstvo v polimerih silanskega tipa in kadar se uporablja sam, vodi v nastanek SiO_2 [3]. Trimetoksi(oktil)silan – TMOS je organosilan, ki se uporablja za funkcionaliziranje površin. Po strukturi je sestavljen iz treh metoksi skupin ter iz osemčlenske ogljikovodikove verige. Zaradi vsebnosti daljše alkilne verige se ga pogosto uporablja za izboljšanje hidrofobnih lastnosti površin ter kot zaščitno plast pred korozijo [4]. Molekula (3-glicidiloksi)propil)trimetoksisilan – GPTMS ima zaradi prisotnega epoksidnega dela drugačno sekundarno lastnost. Epoksidni obroč je reaktivna funkcionalna skupina in predstavlja drugo možnost za vezavo različnih spojin preko reakcije odpiranja epoksidnega obroča z nukleofili. Z različnimi spojinami se lahko tako poveže preko dela Si–O– ali preko epoksidnega obroča [5].

Invazivne tujerodne rastlinske vrste so na določeno območje vnesene s človekovim posrednim ali neposrednim vplivom. Razmnožujejo in širijo se izven njihovega območja naravne razširjenosti in s svojim širjenjem vplivajo na biotsko raznovrstnost, habitate in gospodarstvo. Invazivne tujerodne rastline postanejo velikokrat tekmeči domorodnim vrstam za hrano,

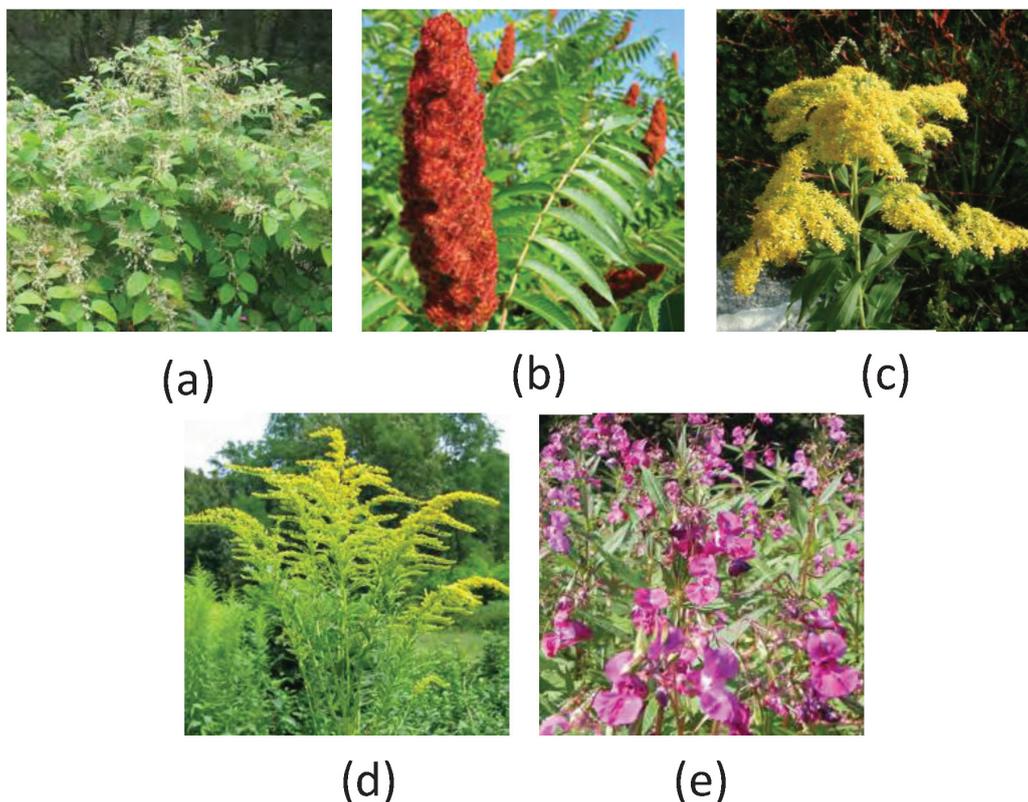


Slika 3: Silanske spojine: tetraetoksisilan-TEOS (a), trimetoksi(oktil)silan-TMOS (b) in (3-glicidiloksi)propil)trimetoksisilan-GPTMS (c)

življenjski prostor ter druge vire [6]. Vedno bolj problematične postajajo tudi v Sloveniji. Trenutno se jih lahko znebimo le s popolnim uničenjem (obrezovanje, sežig) [7]. V okviru projekta *APPLAUSE – Od škodljivih do uporabnih tujerodnih rastlin z aktivnim vključevanjem prebivalcev*, ki ga financira Evropska unija preko programa Urban Innovative Actions, se ukvarjamo z drugačnim pristopom in raziskujemo načine, s katerimi bi uporabili invazivne tujerodne rastlinske vrste v koristne namene. Poleg njihove uporabe v znanih sistemih (les, hrana), iščemo tudi nove uporabnosti v shemi krožnega gospodarstva in uporabe celotne rastline: stebila enoletnih rastlin za celulozo in papir, lignin kot vir kemikalij, sladkorji za polimerne materiale, mikrobiološke pretvorbe, premazi, sekundarne učinkovine kot insekticidi itd.

V današnjem času imajo naravna barvila in pigmenti pomembno vlogo, saj so okolju prijazna, biorazgradljiva ter enostavna za uporabo. Uporabljajo se za barvanje hrane v prehrabni industriji, v kozmetični, tekstilni ter tudi v farmacevtski industriji [8]. Rastlinska barvila so enostavno dostopna z ekstrakcijo različnih delov rastlin, npr. iz cvetov, vej, listov in korenin; eden izmed možnih virov barvil so tudi invazivne rastline. Pri študiji uporabe barvil iz invazivnih rastlinskih vrst smo se osredotočili na japonski dresnik *Fallopia japonica* (korenika in listi), octovec *Rhus typhina* (plodovi, listi), kanadsko in orjaško zlato rozgo *Solidago canadensis* in *S. gigantea* ter žlezavo nedotiko *Impatiens glandulifera* (**slika 4**).

Japonski dresnik (*Fallopia japonica*) je ena izmed invazivnih tujerodnih rastlinskih vrst, ki je močno razširjena tudi v Sloveniji ter predstavlja velik ekološki problem. Izvira iz družine *Polygonaceae* iz vzhodnega dela Azije (Japonska, Kitajska in Koreja). V Evropo se je razširila kot okrasna rastlina leta 1823 [10]. Japonski dresnik predstavlja bogat vir antra-



Slika 4: Invazivne tujerodne rastline: japonski dresnik (a), octovec (b), kanadska zlata rozga (c), orjaška zlata rozga (d), žlezava nedotika (e) [7, 9]

kinonskega derivata emodina (3-metil-1,6,8-trihidroksiantrakinon), ki je biološko aktivna spojina (**slika 5**) [11]. Klinične raziskave dokazujejo, da deluje emodin protivnetno, protimikrobno, antitumorsko ter protivirusno. Je učinkovit diuretik ter zaviralec rasti tumorskih celic. Raziskano je bilo, da deluje antitumorsko na različne vrste raka, kot so levkemija, rak na pljučih, rak dojke, rak debelega črevesa in danke, rak žolčnika ter drugi [12, 13]. Emodin je tudi naravno antrakinonsko barvilo in je v osnovnem stanju rumene barve [14]. Zaradi robustne strukture je zelo primeren za začetne študije reaktivnosti.

Ostale izbrane invazivne tujerodne rastlinske vrste imajo različne strukturne tipe barvil. Domorodna zlata rozga se uporablja v tradicionalni medicini, vendar tudi ostale sorte vsebujejo podobne učinkovine. Cvetovi vsebujejo rumeno flavonoidno barvilo kvercetin [15]. Manj pa je znanega o vsebnosti flavonoidov v cvetovih žlezave nedotike. V cvetovih iz rodu

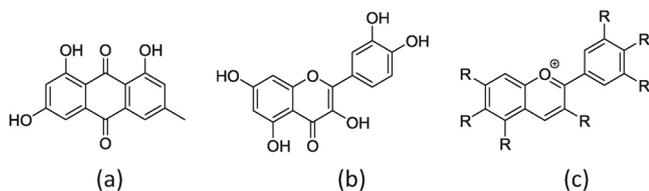
Impatiens je pestra mešanica flavonoidov, antocianinov, kumarinov in kinonov, ki obarvajo cvetne liste vijolično [16]. Barvilo v temno rdečih plodovih octovca pa je antocianskega tipa [17].

2 EKSPERIMENTALNE METODE

Vzorke korenin japonskega dresnika smo dobili v jesenskem času, liste japonskega dresnika, plodove in liste octovca ter plodove žlezave nedotike, orjaške in kanadske zlata rozge pa spomladi. Vzorke sta nam dobavili podjetji Snaga in Tisa, in sicer s področja Mestne občine Ljubljana. Vsi vzorci predstavljajo odpadno biomaso, ki je bila pridobljena pri urejanju zelenih površin.

2.1 Sinteza prevlek

Sintezni postopek za pripravo prevlek na osnovi emodina je naslednji. Emodin (27 mg, 0,1 mmol) smo raztopili v 1 mL tetrahidrofurana (THF). Med mešanjem pri sobni temperaturi smo dodali TEOS in/ali TMOS in/ali GPTMS, kot je zapisano v **tabeli 1**. Po 15 minutah smo v primeru nekaterih prevlek (prevleka 310H1, prevleka 310H2, prevleka 001 in prevleka 301) dodali koncentrirano kislino HCl, v primeru prevleke 310H2 pa še destilirano H₂O. Raztopino smo mešali 24 h pri sobni temperaturi. Po 24 h smo raztopino s tehniko nanašanja z vrtenjem (angl. *spin*



Slika 5: Struktura emodina (a), kvercetina (b) in antocianina (c)

coating) nanesli na stekleno ploščico. Ploščico smo sušili na zraku 24 h.

Sintezni postopek za pripravo prevlek iz naravnih barvil: Barvila smo ekstrahirali iz posameznih delov različnih invazivnih tujerodnih rastlin. V primeru korenin japonskega dresnika smo uporabili diklorometanski ekstrakt, v primeru ostalih barvil pa etanolni. Ekstrakt (150 mg) smo raztopili v 1 mL tetrahidrofurana (THF). Med mešanjem pri sobni temperaturi smo dodali TEOS (0,3 mmol) ter TMOS (0,1 mmol). Po 15 minutah smo dodali koncentrirano kislino HCl (0,3 mmol) in raztopino mešali 24 h pri sobni temperaturi. Po 24 h smo raztopino s tehniko nanašanja z vrtenjem nanesli na stekleno ploščico. Ploščico smo sušili na zraku 24 h.

2.2 Nanos prevlek na steklo

Pripravljene raztopine smo na stekleno ploščico nanesli s tehniko nanašanja z vrtenjem. Gre za tehniko nanašanja tankih plasti na ravne podlage. Majhno količino materiala med vrtenjem steklene ploščice nanese na sredino površine. Zaradi vrtenja in centrifugalne sile se plast enakomerno porazdeli po površini. Glede na željeno debelino plasti lahko na ploščico nanese različno količino vzorca ali vplivamo nanjo s hitrostjo vrtenja. Večja kot bo hitrost, tanjši bo nanos [18]. V vseh primerih smo stekleno ploščico vrteli s hitrostjo 3000 obratov/s, količina nanesenega vzorca pa je znašala 80 μ L. Po nanosu smo ploščico posušili na zraku.

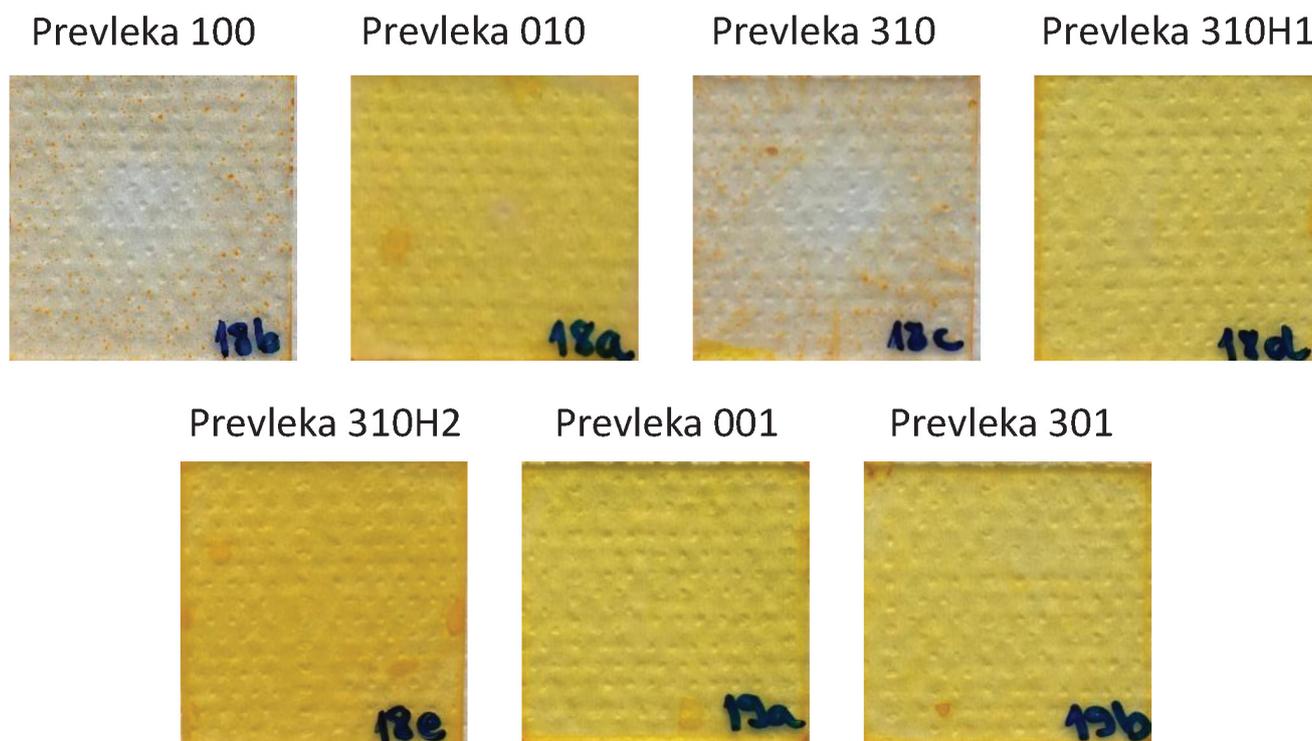
3 REZULTATI IN RAZPRAVA

V okviru raziskovalnega dela smo se ukvarjali s pripravo transparentnih barvnih prevlek silanskega tipa na steklu. Osredotočeni smo bili na razvoj postopka za pripravo obarvanih transparentnih prevlek na osnovi naravnih barvil. Optimizacijo postopka smo izvedli na rumenem pigmentu – spojini emodin, ki se nahaja v koreniki japonskega dresnika. Emodin smo vključili v silanske prevleke na osnovi tetraetil ortosilikata (TEOS) z dodatkom modificiranih silanov z oktilno (TMOS) ter glicidiloksiopropilno skupino (GPTMS). Ostala uporabljena naravna barvila smo ekstrahirali iz korenin in listov japonskega dresnika, iz plodov in listov octovca, cvetov orjaške in kanadske zlate rozge ter žlezave nedotike.

Tabela 1: Optimizacija postopka za pripravo prevleke

oznaka	relativna množina komponent sola ^a				
	Silanski prekursor			H ₂ O	HCl
	TEOS	TMOS	GPTMS		
Prevleka 100	1	0	0	-	-
Prevleka 010	0	1	0	-	-
Prevleka 310	3	1	0	-	-
Prevleka 310H1	3	1	0	-	3
Prevleka 310H2	3	1	0	4,5	3
Prevleka 001	0	0	1	-	3
Prevleka 301	3	0	1	-	3

^aSestava sola: Emodin (0,1 mmol, 1 ekv.), THF (1 mL), TEOS (0–0,3 mmol), TMOS (0–0,1 mmol), GPTMS (0–0,3 mmol), H₂O (80 μ L), HCl (0–0,9 mmol).



Slika 6: Prevleke silanskega tipa na osnovi emodina

Z namenom priprave homogene barvne prevleke na steklu smo proučili, kakšen vpliv imajo na pripravo prevlek posamezni silani, voda in kislina HCl (tabela 1). Prevleka 100 je bila pripravljena s 24-urnim mešanjem emodina v topilu THF z dodatkom silana TEOS. Kot topilo smo v vseh primerih uporabili THF, saj je topnost emodina v njem visoka. Po pretečenem času smo raztopino s pomočjo tehnike nanašanja z vrtenjem nanесли na stekleno ploščico. Nanos na ploščico je bil neeneakomeren, pikčast in svetlo rumen (slika 6). Naslednjo prevleko (prevleka 010) smo pripravili po enakem postopku, vendar smo namesto silana TEOS uporabili silan TMOS. Nanos na stekleno ploščico je bil v tem primeru intenzivno rumen, vendar moten in neprozoren. Prevleka 310, ki je bila pripravljena iz obeh silanov (TEOS, TMOS) v razmerju 3 : 1, je bila prav tako kot prevleka 100 neenakomerno razporejena po površini.

Enakomeren, intenzivno rumen in transparenten nanos na stekleno površino smo dosegli, ko smo raztopini emodina, TEOS in TMOS dodali tri ekvivalente kisline HCl (prevleka 310H1). Prevleka 310H2 prikazuje nanos, katere raztopina je bila pripravljena po enakem postopku kot prevleka 310H1, z dodatkom 4,5 ekvivalenta destilirane vode. Dodatna količina vode je povzročila, da je bila prevleka motna in netransparentna.

Silanski prekurzor GPTMS je zaradi svoje strukture zanimiv in ima dvojno naravo obašanja (vezava s silani in z barvilom preko epoksidne funkcionalne skupine). Prevleko 001 smo pripravili samo z uporabo silanskega prekurzorja GPTMS, prevleko 301 pa z

dodatkom silana TEOS. Po nanosu raztopine na stekleno površino sta bili obe prevleki intenzivno rumeno obarvani ter popolnoma transparentni. Prevleka 301 je za odtenek svetlejša od prevleke 001.

Ostala naravna barvila, ekstrakte iz posameznih delov invazivnih tujerodnih rastlin, smo prav tako vgradili v silanske prevleke po postopku za pripravo prevleke 310H1. Prevleke smo pripravili na osnovi tetraetil ortosilikata (TEOS) z dodatkom modificiranega silana z oktilno skupino (TMOS) ter tri ekvivalente kisline HCl (slika 7). Naravna barvila, ki smo jih uporabili, so ekstrakt iz korenin in listov japonskega dresnika, ekstrakt iz plodov in listov octovca, ekstrakt iz plodov kanadske in orjaške zlate rozge ter ekstrakt iz plodov žlezave nedotike.

V primeru japonskega dresnika in octovca so bili nanosi intenzivno obarvani, v primeru obeh zlatih rozg in žlezave nedotike pa so bili barvni odtenki nanosov na stekleni podlagi šibkejši.

Med raziskovalnim delom smo razvili enostaven in hiter postopek za pripravo transparentnih in barvnih prevlek na osnovi naravnih barvil, pridobljenih iz določenih delov različnih invazivnih tujerodnih rastlin za uporabo na steklu. Ekstrakte smo pridobili iz različnih delov različnih rastlin, zato smo zajeli širok spekter barvil – od rumene, zelene do roza/rdeče barve.

4 SKLEP

V okviru raziskovalnega dela smo razvili postopek za pripravo barvnih ter transparentnih premazov za steklene površine. Kot rumeno barvilo smo uporabili



Slika 7: Barvne prevleke z uporabo naravnih barvil iz korenin japonskega dresnika, listov japonskega dresnika, plodov octovca, listov octovca, plodov orjaške zlate rozge, plodov kanadske zlate rozge ter iz plodov žlezave nedotike

naravno barvilo emodin, ki ga je mogoče enostavno pridobiti iz invazivne tujerodne rastline japonski dresnik. Ostala naravna barvila, ki smo jih uporabili, so bili ekstrakti posameznih delov invazivnih tujerodnih rastlin (korenike in listi japonskega dresnika, plodovi in listi octovca, plodovi orjaške in kanadske zlate rozge). Ker se invazivne tujerodne rastline nenadzorovano razraščajo, ogrožajo okolje ter negativno vplivajo na gospodarstvo, predstavljajo odličen in poceni vir naravnih barvil. Transparentne intenzivno obarvane silanske prevleke lahko enostavno pripravimo s kombinacijo tetraetil ortosilikata ter modificiranega silana z oktilno skupino. Barvni nanosi so bili v primeru vseh ekstraktov enakomerno naneseni ter transparentni.

Zahvala

Projekt APPLAUSE sofinancira Evropski sklad za regionalni razvoj preko pobude Urban Innovative Actions (UIA).

5 LITERATURA

- [1] B. Arkles, Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries (Version 3.0). 2014
- [2] K. Sano, H. Kanematsu, T. Tanaka, Overview of Silane-Based Polymer Coatings and Their Applications, v: Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings, M. Hosseini, A. S. H. Makhoul, ur., Springer International Publishing: Cham, 2016; str. 493–509
- [3] E. Sánchez-Ramírez, C. Ramírez-Márquez, J. J. Quiroz-Ramírez, G. Contreras-Zarazúa, J. G. Segovia-Hernández, J. A. Cervantes-Jauregui, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 14, 5024–5034
- [4] C. Hu, L. Zhang, J. Li, F. Wang, C. Yang, *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society*, 43 (2015), 1300–1304
- [5] A. A. Issa, S. A. Luyt, *Polymers*, 11 (2019) 3, 537–578
- [6] P. Kumar Rai, J. S. Singh, Invasive alien plant species: Their impact on environment, ecosystem services and human health, *Ecological Indicators* (2020) 111, 106020–106040
- [7] S. Strgulc-Krajšek, M. Bačič, J. Jogan, Invazivne tujerodne rastline v Mestni občini Ljubljana. Mestna občina Ljubljana, Mestna uprava, Oddelek za varstvo okolja: 2016
- [8] M. Shahid, I. Shahid ul, F. Mohammad, *Journal of Cleaner Production*, 53 (2013), 310–331
- [9] D. Rojšek, Kanadska zlata rozga, dostopno na: dar.zrsvn.si/slike/ras/vpl/kzrf/index.html
- [10] M. Fennell, M. Wade, K. L. Bacon, *PeerJ*, 6 (2018), e5246
- [11] I. Izhaki, *New Phytologist*, 155 (2002) 2, 205–217
- [12] B. Sanders, A. M. Ray, S. Goldberg, T. Clark, H. R. McDaniel, S. E. Atlas, A. Farooqi, J. Konefal, L. C. Lages, J. Lopez, A. Rasul, E. Tiozzo, J. M. Woolger, J. E. Lewis, *J. Clin. Transl. Res.*, 3 (2017) 3, 283–296
- [13] M.-Y. Shen, Y.-J. Liu, M.-J. Don, H.-Y. Liu, Z.-W. Chen, C. Mettling, P. Corbeau, C.-K. Chiang, Y.-S. Jang, T.-H. Li, P. Young, C. L. T. Chang, Y.-L. Lin, W.-C. Yang, *PLoS One*, 7 (2012) 6, doi:10.1371/annotation/e81927cf-e940-4604-acfa-44b5655e40a3
- [14] T. Bechtold, Natural Colorants – Quinoid, Naphthoquinoid and Anthraquinoid Dyes, v: Handbook of Natural Colorants, C. V. Stevens, T. Bechtold, R. Mussak, ur., John Wiley & Sons, 2009; str. 151–182
- [15] P. Leitner, C. Fitz-Binder, A. Mahmud-Ali, T. Bechtold, *Dyes and Pigments*, 93 (2012) 1, 1416–1421
- [16] M. N. Vieira, P. Winterhalter, G. Jerz, *Phytochemical Analysis*, 27 (2016) 2, 116–125
- [17] S. Wang, F. Zhu, *Food Chemistry*, 237 (2017), 431–443
- [18] N.-T. Nguyen, Chapter 4 - Fabrication technologies, v: Micromixers (Second Edition), N.-T. Nguyen, ur. William Andrew Publishing: Oxford, 2012; str. 113–161