

摘要

随着人民生活水平的日益提高,人们对服装的要求逐渐趋向于舒适化,自然化和高档化。而利用天然的物料来制作服饰,既满足了人们追求舒适、健康、天然的要求,又不会对环境产生负面影响,这已经成为当前服装面料发展的主导潮流。红花是我国传统的中药材,具有活血通经、祛瘀止痛的功效;苎麻纤维含有叮啉、嘧啶、嘌呤等元素,具有防腐、防菌、防霉等功能,还有散血止血的医疗保健功效,用这些原料制造的纺织品,具有一定的保健功能,符合当前服装面料的发展潮流。为此,本课题选用天然染料红花,从中提取红色素,来对苎麻织物进行染色,探讨红花红色素在苎麻纤维上的染色性能和牢度。

本课题的研究分四部分。

第一部分是红花红色素的提取。通过对红花红色素提取方法和提取工艺的实验探讨,最终选择红花红色素采用碳酸钠溶液提取,1g 去除了黄色素的干燥红花用 100mL 碳酸钠溶液浸泡提取红色素,提取工艺条件为: Na_2CO_3 浓度 10g/L、温度 50℃、时间 50min。红色素的提取液作为染液待用。

第二部分是红花红色素对苎麻织物的染色。通过测试红花红色素的上染百分率和染色苎麻织物的 K/S 值,研究探讨温度、pH 值和时间对红花红色素染色性能的影响。实验结果表明,红花红色素对苎麻织物染色的较优工艺条件为:染色温度 60℃;初染 pH 值为 7、时间 30min;弱酸浴染色 pH 值为 6,时间 30min;固色 pH 值为 5,时间 10min。

第三部分是苎麻纤维的改性处理及其红花红色素的染色。实验中分别对苎麻纤维进行碱改性、纤维素酶改性和壳聚糖处理,然后用红色素染色,通过测试红花红色素的上染百分率和染色苎麻织物的 K/S 值,来探讨这些改性及处理对苎麻织物染色性能的影响。实验结果表明,碱改性有利于改善苎麻纤维的染色性能,有利于红色素的上染;纤维素酶改性和壳聚糖处理对改善染色性能的效果不明显。

第四部分是染色后处理。苎麻织物用红花红色素染色后,织物的耐洗涤牢度、耐汗渍牢度、耐潮压和湿压熨烫牢度较差,耐摩擦牢度和耐干压熨烫牢度稍好一些。为提高红花红色素染色后苎麻织物的色牢度,采用稀土、丹宁酸和固色剂 DYC 对染色织物进行处理。实验结果表明,苎麻用红花染色过程中,添加稀土,对提高红花红色素的上染百分率和改善染色牢度几乎没有效果;苎麻织物红花染色后,再经过丹宁酸处理或固色剂 DYC 处理,能够使织物耐中性洗涤剂牢度和耐湿摩擦牢度稍有提高,固色剂 DYC 还能使织物的耐酸性汗液牢度有所提高。

关键词: 天然染料 红花 苎麻织物 染色

The extraction of Carthamine from *Carthamus tinctorius* L. and its dyeing on ramie fabric

ABSTRACT

With the development of people's standard of living, the request of clothing is becoming comfort, health and slap-uping. Using natural materials to make clothing not noly can meet the request, but also does not pollute the environment: and it has already become the main tideway of the development of clothing. *Carthamus Tinctorius* L. is a traditional medicinal material in China and it has the efficacy of acesodyne. Ramie is a traditional textile fibre in China and it also has some medical efficacy. If we use *Carthamus Tinctorius* L. and ramie to make textiles, such textiles may have some hygienical efficacy and can meet the request of the development of clothing.

So in this research, we have chosen *Carthamus Tinctorius* L. as a natural dye and extracted Carthamine from *Carthamus Tinctorius* L. We use Carthamine to dye the ramie fabric and then study the dyeing behavior and the dye fastness.

The research of this topic divides four parts.

The first part is the extraction of Carthamine from *Carthamus Tinctorius* L. By studying on the methods and processes of the extraction of Carthamine, at last the solution of Na_2CO_3 is chosen to extract Carthamine. And per gram of the dry *Carthamus Tinctorius* L., which has been get rid of the Carthamin Yellow, use 100mL of the solution of Na_2CO_3 . The conditions of the process of extraction are as follows: Na_2CO_3 10g/L, 50°C, 50min.

The second part is Carthamine's dyeing on ramie. By testing Carthamine's dye-uptake and the dyed ramie fabric's K/S value, we studied the effects of temperature, pH value and time on dyeing behavior during the dyeing process. The results of experiments showed us that the better conditions of dyeing process are as follows: dyeing temperature 60°C; pH 7 in the first bath and dyeing 30min; in the weakly acidic bath, pH 6 and dyeing 30min; and in the fixation bath, pH 5 and treating 10min.

The third part is the modification treatment on remie. Ramie was treated with NaOH, cellulase and chitosan respectively and then dyed with Carthamine.

By testing Carthamine's dye-uptake and the dyed ramie fabric's K/S value, we studied the effects of these treatments on ramie's dyeing behavior. The results of experiments showed us that the modification with NaOH can improve ramie's dyeing behavior while the modification with cellulase or chitosan can not.

The last part is post-treatment after dyeing. Ramie, which dyed with Carthamine, has worse scouring, perspiration and wet-ironing fastness while a little better rubbing and dry-ironing fastness. In order to improve the colour fastness, rare earth chloride, tannin and dye-fixing agent DYC were used to deal with dyed ramie. The results of experiments showed us that in the process of Carthamine's dyeing on ramie, adding rare earth chloride has little effect on improving Carthamine's dye-uptake and colour fastness; treatment of tannin and dye-fixing agent DYC can improve neutral-scouring and wet-rubbing fastness of dyed ramie; treatment of dye-fixing agent DYC also can improve acidic-perspiration fastness of dyed ramie.

Lv Ru (Textile Chemistry and Engineering of Dyeing & Finishing)

Directed by Prof. Fan Zenglu

KEY WORDS: Natural Dye, *Carthamus Tinctorius* L., Ramie, Dyeing

目 录

└─┐ 文摘

└─┐ 英文文摘

└─┐ 1 绪论

└─┐ 1.1 天然染料概述

└─┐ 1.1.1 天然染料的分类

└─┐ 1.1.2 天然染料应用现状

└─┐ 1.2 苧麻纤维概述

└─┐ 1.2.1 苧麻作为纺织纤维的历史

└─┐ 1.2.2 苧麻纤维的特点

└─┐ 1.3 本文研究的目的是主要内容

└─┐ 2 理论基础

└─┐ 2.1 天然染料红花的性质[6]

└─┐ 2.1.1 红花概述

└─┐ 2.1.2 红花中色素成分的化学结构

└─┐ 2.1.3 红花染色方法

└─┐ 2.2 染色后处理

└─┐ 2.3 苧麻纤维的性质

└─┐ 2.3.1 苧麻纤维的化学组成

└─┐ 2.3.2 苧麻纤维的结构和性质[19~21]

└─┐ 2.3.3 苧麻纤维的染色性能及化学改性

└─┐ 3 实验

└─┐ 3.1 实验材料、试剂与仪器

└─┐ 3.1.1 实验材料

└─┐ 3.1.2 主要试剂

└─┐ 3.1.3 主要仪器

└─┐ 3.2 实验方法及工艺

└─┐ 3.2.1 红花红色素的提取

└─┐ 3.2.2 红花红色素染色工艺

└─┐ 3.2.3 苧麻纤维的改性处理及其红花红色素染色

└─┐ 3.2.4 红花红色素染色后处理

└─┐ 3.3 测试方法

└─┐ 3.3.1 上染百分率的测定

└─┐ 3.3.2 布面颜色深度(K/S 值)的测定

└─┐ 3.3.3 耐洗色牢度的测定

└─┐ 3.3.4 耐摩擦色牢度的测定

└─┐ 3.3.5 耐汗渍色牢度的测定

└─┐ 3.3.6 耐熨烫色牢度的测定

└─┐ 3.3.7 织物断裂强度和断裂伸长的测定

└─┐ 3.3.8 织物收缩率的测定

└─┐ 4 实验结果与讨论

└─┐ 4.1 红花红色素提取工艺探讨

4.1.1	红花黄色素的去除
4.1.2	红花红色素提取方法的确定
4.1.3	提取红色素的碱剂的确定
4.1.4	红花用量的确定
4.1.5	红花红色素提取工艺的确定
4.1.6	本节小结
4.2	红花红色素对苧麻织物的染色工艺探讨
4.2.1	染色温度对红花红色素染色效果的影响
4.2.2	染色 pH 值对红花红色素染色效果的影响
4.2.3	染色时间对红花红色素染色效果的影响
4.2.4	红花染液重复利用探讨
4.2.5	本节小结
4.3	苧麻纤维的改性及其红花红色素染色
4.3.1	碱改性及其染色
4.3.2	纤维素酶改性及其染色
4.3.3	壳聚糖处理及其染色
4.3.4	本节小结
4.4	红花红色素染色后处理及其对染色牢度的影响向
4.4.1	稀土媒染处理及其对红花红色素上染百分率的影响
4.4.2	后处理对染色牢度的影响
4.4.3	本节小结
5	结论
	参考文献
	致谢
	附件 1: 攻读学位期间发表的学术论文目录
	附件 2: 西安工程科技学院学位论文知识产权声明
	附件 3: 西安工程科技学院学位论文独创性声明

<<返回

1 绪论

在物质相对匮乏的年代，人们对服装的要求主要集中在保暖性和耐穿性等方面，而对服装的舒适性、保健性等的要求较低。化学纤维和化学染料的出现，一定程度上满足了数量不断增长的人口的穿衣需求和美观需求。但由于化学纤维和化学染料大多是由一些化学单体合成而来，而大多数的化学单体具有一定的毒性；有些染料和纤维生产过程中还会产生有毒的副产物。如果纤维和染料上残留这些有毒的化学物质，人体经常直接接触，会产生一些不良反应。一些化学纤维，由于其吸湿、导热等性能不佳，人穿着在身上会有不舒适感。而一些化学染料本身，就有致癌性，对人体健康产生很大影响。更为严重的是，一些化学纤维和化学染料本身或其生产过程中，会对人类赖以生存的环境产生污染，破坏大自然的生态平衡。

随着经济的不断发展，人民生活水平的日益提高，人们更加关注自身的健康和美观，对服装的要求逐渐趋向于舒适化，自然化和高档化。而利用天然的物料来制作服饰，既满足了人们追求舒适、健康、天然的要求，又不会对环境产生负面影响，这已经成为当前服装发展的主导潮流。

苎麻纤维是一种性能优良的麻类纤维，用我国传统的植物染料同时也是传统中药材的红花对其进行染色，符合当前服饰发展的潮流，符合人们同时追求美和健康的要求，具有很大的应用前景。

1.1 天然染料概述

纺织品染色用染料可分为天然染料和合成染料。天然染料是来自矿物、植物、动物，不经过或很少经过化学加工而来的一类染料。合成染料由于色彩鲜艳、性质稳定、使用方便、价格低廉等优点而得以广泛应用。但织物用合成染料染色存在能源消耗量大、污染环境等缺点，特别是一些合成染料具有一定的毒性，危害人体健康。随着人们环保意识的增强和各国环保法规的实施，重视环保，倡导“绿色生活”是未来服装在科技和时尚两方面的发展方向，服装的“绿色”化也日益受到重视。在染色技术方面，国内外研究人员逐渐把目光转向环保型染料，特别是天然染料。

1.1.1 天然染料的分类

天然染料主要有三大类：植物色素，动物色素和矿物色素。矿物色素主要是无机金属盐和金属氧化物，且一般不溶于水，通常被用作颜料使用，只有少数作为染料使用。用作染料的大多是植物和动物色素，尤以植物染料为主，植物染料的种类和颜色

也最多。动物染料数目较少，虫（紫）胶、胭脂虫红和虫胭脂是主要的几种昆虫产生的染料。

植物染料是从植物的花、根、叶、树干或果实中取得的。按其性质、结构特点及应用方法，可作如下分类^[1]：

a. 按溶解性分类 植物染料按其溶解性分类，一般可分为水溶性、醇溶性和油溶性三类。水溶性色素指易溶于水及在含水乙醇中有较大溶解度，在无水乙醇中难溶，在石油醚中不溶的色素；油溶性色素是指易溶于石油醚、二氯甲烷等有机溶剂，不溶于水、难溶于乙醇、丙酮等溶剂的色素；醇溶性色素溶解性质则介于上述两者之间，即指在无水乙醇、丙酮等极性有机溶剂中易溶的色素。

b. 按化学组成分类 天然植物色素的化学组成与其化学性质密切相关，性质又决定了色素的染色行为，为重要的分类形式。

(1) 叶绿素类 叶绿素是一种存在于植物叶、茎中的绿色色素，它是属于卟啉类化合物（卟啉）类的有色杂环化合物。叶绿素属醇溶性色素。叶绿素在稀酸溶液中脱去络合的 Mg^{2+} ，变成褐色的脱镁叶绿素，在弱碱中、室温中稳定，加热后分子中的酯键水解得到鲜艳的叶绿酸。叶绿素易氧化，重金属离子能置换络合中心的 Mg^{2+} ，改变其性质。

(2) 类胡萝卜素 类胡萝卜素广泛存在于植物叶片、块茎、果实中，常与叶绿素、蛋白质伴生存在。类胡萝卜素有两种基本类型。

1) 叶红素 包括 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、 γ -胡萝卜素、番茄红素、辣椒红素等，色谱为红色和橙红色，易溶于石油醚，难溶于乙醇，不溶于水。

2) 叶黄素 包括玉米黄素、叶黄素、隐黄素等，色谱为橙黄和黄色，易溶于乙醇，不溶于石油醚。

类胡萝卜素对热稳定，不受pH值影响，由于共扼双键结构易氧化，对空气中的氧、多种形式存在的氧化酶十分敏感，尤其是酸性和低水分条件下更容易氧化失色。

(3) 类黄酮化合物 类黄酮化合物广泛存在于植物花瓣、叶片、果实、根茎中。类黄酮化合物按分子组成特征可分为两类。

1) 花色素 花色素是赋予植物花瓣和叶片有绚丽多彩颜色的主要组成色素，其色谱由橙红色直到蓝紫色，十分丰富。目前自然界主要存在的花色素有天竺葵素、矢车菊素、芍药素、飞燕草素、3'-甲花翠素、锦葵色素等六种。

花色素的基本颜色是：天竺葵配基的鲜红色，矢车菊配基的绯红色，飞燕草配基的青莲色。

花色素是水溶性色素，随pH值变化而改变颜色，经分离提纯的花色素，在pH值为1~4水溶液中能较稳定地保持其颜色，较高pH值时，很容易失色。在植物细胞液的近中性条件下，天然存在的花色素却是相对稳定的，能保持特有的鲜艳颜色。

2) 黄酮化合物 黄酮化合物按分子中氧化程度不同可分为黄酮醇、黄酮、黄酮酮、查尔酮四类黄酮化合物的结构。

植物中黄酮化合物种类、数量都比花色素多得多,是潜在的植物色素来源。部分黄酮化合物还具有对人类健康有益的生理活性,有一部分具有紫外吸收特征和抗氧化性,其利用价值有待进一步发掘。

(3) 其他色素 除上述三类色素外,还有一些不同类型的植物色素,种类较少,但应用较广泛。

1) 红曲色素 红曲色素不是植物色素,而是由红曲霉菌分泌的色素,可从发酵工业中得到,色泽鲜艳,不溶于水,可溶于乙醇,对pH值稳定,耐光、耐热,对金属离子氧化、还原均不甚敏感。

2) 姜黄素 姜黄素来自中药姜黄的根茎。颜色橙黄,易溶于乙醇,不溶于水和石油醚,受pH值影响大,酸性介质中呈鲜艳的柠檬黄色,中性介质中变成暗橙色,碱性介质中变成红色;有一定的热稳定性,但对光不稳定。

3) 红花色素 红花色素来自红花,属植物色素。该色素不溶于水和石油醚,可溶于乙醇,当pH值<7时,色橙黄称为红花黄,当pH值>7时,色红称红花红,这种色素不耐光,耐热性较好。

4) 甜菜红素 甜菜红素存在于红甜菜中。它易溶于水,不溶于无水乙醇和石油醚,pH值在3~7间稳定地呈红色,pH值<3颜色变黄,pH值>7颜色变深,pH值>10迅速失色。甜菜红素对光、热、氧化剂都不稳定,使用时常需用抗坏血酸等作稳定剂。

c. 按应用方法分类 植物染料按应用方法分类则可分为媒染类、直接类、还原类和阳离子类等类型。由于植物染料的化学结构上大多具有羟基、甲氧基、羰基、羧基等可形成络合的五员环基团,很多直接型和还原型的染料同样也可以使用媒染的方法染色^[3],因此,同一种天然染料,可能同时属于两种以上染料类别。绝大多数的天然染料都属于媒染染料,如茜草、苏木、胭脂红等;另有许多天然染料属于直接染料,如姜黄、红花、胭脂红、石榴等;藏红花等属于酸性染料;靛蓝、菰蓝、泰尔红紫等属于还原染料;小蘗碱等属于碱性染料;指甲花等属于分散染料。

1.1.2 天然染料应用现状

我国早在三千年前,天然染料已在纺织品上得到应用,起始于殷商、西周,春秋时期就有了植物染料染色的文字记载。合成染料出现之前,天然染料是纺织品染色的主要染料。时至今日,在我国一些少数民族地区,仍保留着天然染料染色的传统,如少数民族服饰的蜡染、扎染所用的染料均源自天然植物色素。当今更有许多国家的科研人员致力于天然染料的研究、开发和改进。

天然色素来源丰富,色谱广泛,表1-1列出了天然色素的来源^[12]。

表 1-1 天然色素的来源

来源	色素	颜色
金鱼草、大丽花	黄酮、黄酮醇	奶油色、象牙色
黄色蔷薇	胡萝卜素	黄色
樱草类	黄酮醇	
牛角花、荆豆	类胡萝卜素 + 黄酮醇	
金鱼草	天竺葵色素 + 黄酮	橙色
百合	类胡萝卜素	
天竺葵、串红	天竺葵色素	
郁金香	花青素 + 类胡萝卜素	绯红色
	花青素 + 类黄酮	
红花	黄酮类衍生物	真红
桂竹香、蔷薇	花青素 + 类胡萝卜素	褐色
西洋樱花		
山茶、秋海棠	花青素	品红或深红色
牡丹、蔷薇	甲基花青素	粉红色
大鸳鸯茉莉	草翠素	淡紫色或紫色
	花青素	
藿香叶、绿绒蒿	花青素的金属络合物	蓝色
矢车菊	(Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+})	
蓝茉莉	花翠素的金属络合物	
飞燕草、多叶羽扇蓝	(Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+})	
黑郁金香	高含量的花翠素	黑色

天然植物染料色素染色虽应用长久，但都是经验性和粗放型的，重演性差，缺乏指导印染工艺的理论，有待进一步探索。天然植物因产地、种类、摘取季节、制作方法等因素，成分与性质迥异，大多注重提取色素粗制品供着色使用，对色素分类学和化学结构性能的研究不多，使得天然植物染料缺乏像合成染料那样的规范化标准，产品没有同一性，无法按质量标准付诸应用，无法实现大规模工业化生产。而且目前看来，用天然染料染色成本也比合成染料高的多，一些比较成熟的工艺只有一些有特殊要求的方面应用，比如用梔子染色的苧麻布，在重庆一些厂家，只是应日本客商的要

求,小批量的生产,以对日本出口。

我国是一个地大物博、植物资源丰富的国家,开发和应用天然植物染料色素,其社会效益和经济效益都十分可观,对改善生态环境更具有深远的意义。研究植物染料在织物上的染色性能,突破天然植物染料在印染技术上应用的局限性,将会对整个印染行业产生划时代的影响,造福于人类。

1.2 苧麻纤维概述

1.2.1 苧麻作为纺织纤维的历史

苧麻为荨麻科苧麻属,系多年生宿根性草本植物。苧麻是中国特有的以纺织为主要用途的农作物,是我国国宝,我国的苧麻产量约占全世界苧麻产量的90%以上,在国际上称为“中国草”。

苧麻在我国有着悠久的生产和加工历史^[1],苧麻纤维有着其他天然纤维所不具备的优良品质和特性,在人们注重环境保护、崇尚回归大自然的今天,苧麻产品将会成为人们优先选择的绿色产品之一。手工编织的苧麻布俗称夏布,是我国传统的苧麻纺织品,有着上千年的生产历史。夏布制成的服装具有清汗离体、挺括凉爽的特点,布面不规则地分布着捻线接头形成的粗节,具有独特的肌理效果,能极大的满足现代人亲近自然,回归本色的审美心理。

据考证,早在四千年前,我国古代人民就利用苧麻通过手工纺纱织布,而用棉花纺纱织布则从汉代开始,使用苧麻纤维纺纱织布仅比古埃及用亚麻手工织布晚大约一千左右。其他麻类除大麻在四千多年以前已有栽培之外,黄麻则在宋代才开始利用,红麻、青麻和龙舌兰麻等应用并未像苧麻、亚麻如此广泛。江西贵溪市鱼塘乡龙虎山仙水岩崖墓群中发掘的距今二千六百多年前春秋战国时期的麻布,是当前我国出土文物中最早的苧麻印花布,据中国纺织科学院测定,该处出土的苧麻印花布经纬纱较细,织物密度较高,可与目前常见的36公支苧麻漂白布相媲美。

19世纪,欧美各国人士发现苧麻纤维是优良的纺织原料,对我国出口的苧麻很感兴趣,需求量也与日俱增,我国的苧麻生产也随着迅速发展,成为世界上最大的苧麻供应国。

中国苧麻栽培历史悠久,苧麻产区分布在历史上曾几经变迁,时至今日,中国苧麻的分布,主要在北纬19°—35°之间,主要产区是湖南、四川、湖北、江西、安徽、贵州、广西、广东、福建、台湾等省,其中以湖南、四川、江西、湖北四省为中国四大主产区,其中又以湖南滨湖麻区苧麻产量最高,而以江西丘陵麻区生产苧麻质量最好。

1.2.2 苎麻纤维的特点

苎麻纤维同棉纤维一样,也是一种天然纤维素纤维。苎麻杆表皮经加工后,即可得到苎麻纤维。苎麻纤维中间有沟状空腔,管壁多孔隙,传导性好,吸湿散湿快,吸热散热也快,透气性非常好,比棉纤维高三倍左右;质地轻,色洁白,富有毛感,有绝缘性;细长,坚韧,湿强更大,伸长率小,单纤维较粗而长,是天然纤维中强力最强的纤维,能够单纤维纺纱,可以加工成高支数的纯麻细薄织物,是制作高级夏季服装的优良原料。苎麻纤维含有叮啉、嘧啶、嘌呤等元素,对金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、大肠杆菌等都有不同程度的抑制效果,具有防腐、防菌、防霉等功能;同时苎麻纤维还有散血止血的医疗保健功效,适宜纺织各类卫生保健用品^[3]。因此苎麻纤维具有良好的穿着服用性能,是一种优良的纺织原料,被公认为“天然纤维之王”。苎麻织物具有粗犷、挺括、典雅、轻盈、凉爽、透气、抗菌等优点,其优越性与独特风格是别的纤维无法比拟的。它与棉、丝、毛或化纤进行混纺、交织,可以弥补上述四大纤维的缺陷,达到最佳织物功效。

但由于苎麻纤维含有较多的果胶质和杂质,而且生态结构和微结构与棉也存在差异,因此,染色织物颜色不如棉织物那么鲜艳,且色光萎暗,色牢度差,影响了苎麻织物的进一步开发和利用。为此,众多的研究人员将研究的重点放在了苎麻纤维染色性能的提高上,通过化学改性、阳离子改性等方法,在尽量保持苎麻纤维天然品质的前提下,来改善其染色性能。

1.3 本文研究的目的和主要内容

考虑到当前服饰发展的“绿色”潮流,以及人们对环境保护的强烈要求,课题的选择初期,就把目光放在了天然的物料上。我国的苎麻纺织品在国内外深受欢迎,但出口的主要是坯布,产品单一,附加值小,不能满足现代服装追求多样化的要求;而用合成染料染色后的苎麻产品,虽然色泽和牢度较好,但合成染料存在毒性及环境污染等问题,与苎麻产品纯天然的品质相违背。而且,从苎麻纺织品的对外贸易中了解到,国外的一些客户,也要求我国出口的染色苎麻产品采用天然染料染色,大多数天然染料是中药材,对人体有一定的保健功效;在重庆的一些苎麻织物生产厂家,已经开始小批量生产用栀子染色的黄色苎麻纺织品,以供向日本和韩国的出口^[4]。一些国内外研究人员用菘蓝等靛蓝类天然染料染色的蓝色苎麻纺织品,其色泽和牢度也基本达到生态纺织品的要求。这样,苎麻织物的天然染料染色产品里,三元色中的黄色和蓝色产品已有例样,而红色,尤其是用红花所染的“真红”,研究的人较少。

红花在我国的应用历史悠久,红花所染色彩光鲜艳纯正,被誉为“真红”,是我国古代染红色织物用的主要染料。红花中含有黄色素和红色素两种色素,经研究表

明, 黄色素对真丝具有一定的亲和力, 对纤维素纤维几乎没有亲和力; 而红色素对纤维素纤维和蛋白质纤维都具有一定的亲和力^[5]。所以本文重点研究红花红色素在苧麻纤维上的染色性能。

本文研究的内容包括: 红花红色素的提取、苧麻纤维的红花染色工艺、苧麻纤维的改性处理及其红色素染色, 以及染色后处理对染色牢度的影响。

在红花红色素的提取实验中, 研究了提取方法、碱剂及其浓度、提取温度和提取时间对红色素提取效果及提取液相对浓度的影响。在红花红色素对苧麻织物的染色实验中, 主要研究了时间、温度、pH 值对染色效果的影响。在苧麻纤维改性处理实验中, 研究了碱处理、纤维素酶处理和壳聚糖处理对改善红花红色素在苧麻织物上的染色效果的作用。最后, 分别对染色织物进行了稀土、丹宁酸和固色剂 DYC 后处理, 探讨这些处理对提高染色牢度的效果。

2 理论基础

2.1 天然染料红花的性质^[5]

2.1.1 红花概述

红花，又名红花草、红花菜、川红花、刺红花，因其叶似蓝靛又名红蓝花，又因花中带有黄色而称黄蓝花。红花属于双子叶植物纲的菊科一年生或二年生草本植物，株高 30~90cm，茎直立，叶互生、卵状披针形，先端尖锐，边缘具刺齿。花序全部为管状花，初开时黄色，渐变为桔红色。瘦果白色。花期 6~7 月，果期 8~9 月。喜温暖干燥气候，有一定的抗寒、耐旱、耐盐能力，不耐涝。

红花原产埃及，在巴基斯坦、印度等地栽培历史也很长，经中东和印度等地传入我国西域，后来又传入中原地区。晋代张华著《博物志》云：“张骞得种于西域，今魏地亦种之”。现在欧洲、美洲、澳大利亚等许多地方都有栽培。

红花的花瓣可提取优良的自然食用色素；同时还含红花甙、红花醌甙及新红花甙，有活血通经、祛瘀止痛的作用，主治痛经闭经、跌打损伤、关节酸痛、冠心病。果实入药，功效与花相同。另含脂肪油，称红花油，是棕榈酸、硬脂酸、花生酸、亚油酸、亚麻酸、油酸等等油脂类，色黄、味香、液清，是食用油中的上品，经常食用可以防止动脉粥样硬化，治高血压、中风、心力衰竭、心绞痛等症。

红花中含有红花甙和红花黄素两种色素。用红花染色始见于《博物志》，在西汉之前，红色多用茜草来染，得色不够纯正，为土红色。而红花所染色彩色光鲜艳纯正，被誉为“真红”。红花是我国汉唐之后染红色织物的主要植物染料，我国唐代许多诗词中多有关于红花的描绘，如：白居易的《红线毯》诗云：“择茧缫丝清水煮，拣丝练线红蓝染。染为红线红于花，织作披香殿上毯”；李中的《咏红花》诗中有“红花颜色掩千花，任是猩猩血未加”，可见红花在唐代对民众生产、生活的影响之深刻。而红花染色技术也是在隋唐之际从我国传如东邻日本的。

2.1.2 红花中色素成分的化学结构

红花的色素成分含于初绽的花瓣中，含有红花甙和红花黄素两种色素^[5]。

a. 红花黄素 红花中红花黄素含量较高，约占花重的 30%左右。红花黄素的溶解性较好，可以溶于中性、碱性和酸性水溶液及酒精中。

红花黄色素是三种查耳酮（黄酮的一种）葡萄糖甙结构分子的混和物。其化学组成为 $C_{20}H_{20}O_{10}$ ，主要分子结构与红花红素类似，见图 2-1，（结构式中的一 Gl 基团为葡萄糖甲基，其分子结构见图 2-2，下同）同属于黄酮类衍生物，在萘环的 4、5 位

上含有可形成五员环稳定络合物的两个供电子基团, 因此可以当成媒染染料来使用。另据一些资料介绍, 黄色素可以在一定氧化酶条件下可以部分转换成红花红素。经试验证明, 黄色素对纤维素纤维的亲合力和色牢度都很低, 应用价值不大。

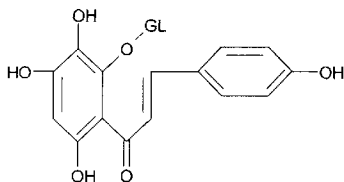


图 2-1 红花黄素

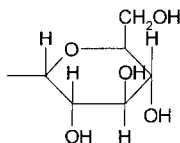


图 2-2 -GL 基团的分子结构

b. 红花红色素 红花红色素可以划分到直接染料一类, 是古代利用红花染色的主体染料, 对纤维素纤维具有一定的亲和力和染色牢度, 但含量较少, 约占花重的 0.5-1.4% 左右。其分子式被认定为 $C_{21}H_{22}O_{11}$, 化学组分为黄酮类衍生物。红色素可以溶于酒精等极性溶剂。由于其分子结构中水溶性的羟基不如黄色素多, 所以红色素在酸性水溶液中不溶解, 可以溶解在碱性溶液中; 在中性的冷水中不溶、但可溶于热的中性水溶液。正是利用红色素的这个性质, 在染色之后调节 pH 到中性或酸性, 以使红色素失去水溶性形成不溶性色淀, 提高染色牢度。红色素和黄色素一样, 也是以葡萄糖甙的形式存在于花瓣中的。红花素的结构主体虽然早就确定为黄酮类衍生物, 但是自上个世纪 70 年代至 90 年代, 在许多文献中红色素的结构都是不尽相同的, 既有二氧黄酮的结构也有的查耳酮葡萄糖甙的结构, 图 2-3 列出了不同时期的文献中红花红色素结构。

按照以前的观点认为, 由于红花素的萘环 4、5 位上分别含有羟基和羰基, 它们作为供电子基团可形成五员环络合组分, 因此红花素可以当做媒染染料来用。而根据 1996 年化学工业出版社《新编精细化工产品手册》中最新发布的红色素化学结构来看, 如图 2-4, 红花醌甙上并没有可供络合的五员环供电子基团, 两个羰基分别处在苯环的对位上。而 1、2 位上的羟基和羰基之间也只能形成不稳定的四员环, 不具备络合条件, 因此不可能作为媒染染料来使用^[9]。

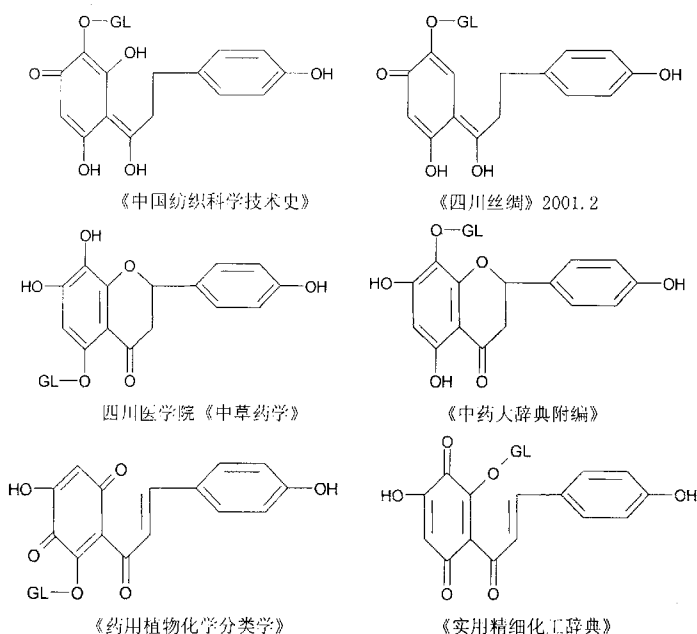


图 2-3 不同时期文献中红花红色素结构

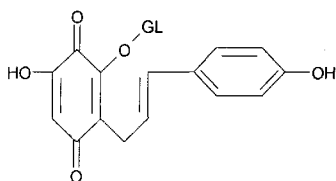


图 2-4 红花红色素

2.1.3 红花染色方法

红花的染色有两种方法：一种是使用花瓣干燥的红花，另一种则是使用红花饼。从历史来看，前者久远，但以日本为例，从江户时代（1603—1867 年）起，一直使用后者。这是因为后一方法适合于得到美丽的红色^[6]。由于实验条件所限，本课题中使用的方法是前者，即从干燥的红花花瓣中提取红色素。

由于红花黄色素对纤维素纤维几乎没有亲和力,在用红花对苧麻纤维染色时,要先将红花中的黄色素去除掉,而且如果黄色素的去除不尽,染色后织物的颜色偏黄,不是“真红”^[1]。利用红色素和黄色素的溶解性差异,可以采用冷水洗涤和酸性溶液洗涤相结合的方法来去除黄色素。

关于红花红色素的提取,我国古代就有记载,如在北魏贾思勰的《齐民要术》中记载的“杀花法”,“摘取,即碓捣使熟,以水淘,布袋绞去黄汁。更捣,以粟饭浆清而醋者淘之。又以布袋绞汁,即收染红,勿弃也。绞讫,著瓮器中,以布盖上,鸡鸣更捣令均,于席上摊而曝干,胜作饼。”在干燥的红花饼中,约含有 0.5% 的红色素^[6]。红花饼的制作,提供了贮存和运输上的方便,有利于红花染色的应用推广,在当时具有十分重要的科学价值^[8]。

用红花花瓣染色时,通常将干燥的红花放入棉袋,浸入水中,在去除黄色素后,再加入碳酸钾或碳酸钠溶液,在一定温度下使红色素充分溶解,溶出液的 pH 在 9~10。经实验证明,织物在碱性的红色素溶出液中染色,得不到理想的红色。所以红色素溶于碱性溶液后,即用醋酸中和,将其制备为染浴。投入要染色的蛋白质纤维或纤维素纤维,加热后,在染浴中继续加入醋酸,使之呈酸性,析出的红色素为纤维所吸附^[9]。

根据红花红色素的分子结构,可以将红花用直接染料染色的方法来对苧麻织物染色,但由于苧麻纤维独特的形态结构以及红花色素本身的溶解性能,红花染色苧麻织物的色牢度不佳,需要在染色后进行固色处理,例如选用一些阳离子型的固色剂,和红色素形成不溶性的盐。

国内外传统的红花染色工艺都是采用长时间反复染色的方法,以提高染料的利用率。

2.2 染色后处理

许多学者通过研究稀土在苧麻、羊毛、腈纶、涤纶、棉纤维染色中的实验结果,普遍发现稀土在染色过程中具有增深、匀染等作用^[10]。稀土用于植物染料染色,主要是起媒染剂的作用,通过和织物、染料形成络合,提高染料的上染百分率和染色牢度。而林细姣等人发现^[11],在植物染料染色中,采用稀土后媒染法的染色效果较好。

丹宁酸可以作弱酸性染料、活性染料、中性络合染料染色时的固色剂^[12]。一些资料表明,丹宁酸后处理有助于提高天然染料的耐光、耐洗色牢度^[13]。

无甲醛固色剂 DYC 可作活性染料、直接染料织物的固色剂,经固色处理后,可提高织物的皂洗、汗渍、摩擦等染色牢度。

2.3 苧麻纤维的性质

2.3.1 苧麻纤维的化学组成

苧麻的主要化学成分与棉相同，也是纤维素，但含量较低。此外还有蜡状物，木质素，果胶物质，含氮物质和灰分等^[19]。我国经初步剥制和挂青后取得的苧麻纤维的化学组分及其大致含量见表 2-1。

表 2-1 苧麻纤维的化学组成

化学成分	含量 (%)
纤维素	65~75
半纤维素	14~16
木质素	0.8~1.5
果胶	4~5
水溶物	4~8
脂蜡质	0.5~1.0
灰分	2~5
其他	—

苧麻纤维各化学组分的性质分述如下^[19~20]：

a. 纤维素 纤维素是植物中存在最广泛的物质之一，是构成植物细胞壁的基础物质，常和半纤维素，果胶物质，木质素等伴生在一起构成纤维素纤维的主体。实验证明，在纤维素的基本组成中，含碳 44.44%，含氢 6.17%，含氧 49.39%，基本组成单位为 $C_6H_{10}O_5$ 。进一步证明，纤维素是有 d-葡萄糖（ β 型）单元，通过 1, 4 甙键相互连接而成的直链型高分子化合物。其分子量的大小可以由聚合度的大小来表示。苧麻的聚合度约为 2220 左右。但测定方法的不同，聚合度会有很大的差异。纤维素的分子结构如图 2-5 所示。

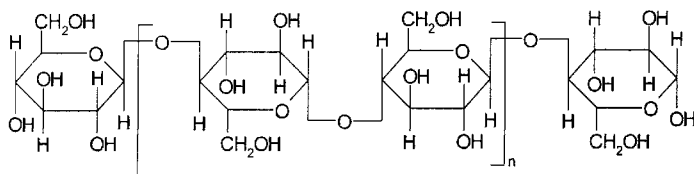


图 2-5 纤维素分子结构

b. 半纤维素 所有的天然植物韧皮中，或多或少都存在一些与纤维素结构相似，

聚合度较纤维素低的糖类物质，它就是半纤维素。各种半纤维素的性质差别很大，其在苧麻原麻中的含量与苧麻的品种、地区、麻季、刮制方法等有关。一般可分为多缩戊糖类半纤维素、多缩己糖类半纤维素、多缩糖醛酸类半纤维素、多缩葡萄糖醛酸类半纤维素、多缩甘露糖醛酸类半纤维素等。它们可以被某种特定的纤维素酶所分解，在高温高压下碱煮也可以除去。

c. 果胶物质 果胶物质存在于苧麻纤维的细胞壁、细胞内和细胞之间，其主要组成成分是果胶酸以及果胶酸的衍生物。在天然植物中，果胶物质的主要成分是果胶酸的甲酯，它对水有很好的可溶性，因此这种果胶又称可溶性果胶或熟果胶。除此之外，在果胶物质中，还有不溶于水的果胶，统称不溶性果胶或生果胶，它一般是果胶酸的钙、镁盐。一般来说，存在于纤维素之间的果胶物质容易处理；在单纤维之间的果胶物质结合比较牢固，不易去除。生果胶虽然不溶于水，但它们对碱和酸的稳定性还是比较低的，能溶于1%的热氢氧化钠溶液；能被酸水解，能溶于草酸铵及柠檬酸溶液中；还可被专门的果胶酶分解。

果胶物质的存在对纤维的毛细管性能和吸附性能有很大的影响，果胶物质越少，纤维的毛细管性能和吸附性能就越好。

d. 木质素 木质素是一种芳香族高分子化合物，大部分韧皮植物纤维中均含有木质素，并随着生长日益增多。木质素在纤维中的作用主要是给纤维一定的机械强度。苧麻纤维中木质素含量的多少直接影响纤维的品质。木质素含量少的纤维光泽好，柔软并富有弹性，可纺性能及印染时的着色性能均好；反之则差。因此，要求苧麻的脱胶过程中尽量去除木质素，以免影响苧麻的后续加工。

e. 其他组分

(1) 脂肪蜡质 脂肪蜡质是以薄膜状态存在于植物的外围。蜡质的主要成分为高级饱和脂肪酸和高级一元醇所组成的酯。此外尚有游离的高级脂肪酸，高级醇及烃类。其中脂肪酸及脂肪酸酯类物质在碱液中容易皂化。苧麻脱胶过程中，脂肪蜡质不是脱除的主要对象，相反，它还可以赋予纤维光泽，使纤维柔软及松散，对可纺性是有利的。

(2) 灰分 原麻中所含灰分大多为金属或非金属的氧化物及无机盐类物质，如 SiO_2 ， P_2O_5 ， Fe_2O_3 ， CaO ， MgO ， K_2O 以及钙盐，镁盐，钾盐等。其组分及含量因苧麻的产地和收割时间不同而有很大的差异。

(3) 其他 原麻中除上述物质外，还含有少量含氮物质，色素，鞣质等，这些物质都能溶于氢氧化钠溶液中。

2.3.2 苧麻纤维的结构和性质^[19~21]

a. 苧麻纤维的形态 苧麻的韧皮层是由单纤维及胶质等组成，苧麻的单纤维细胞

是一根两端封闭、中部粗而两头尖的厚壁长细胞，中间有空腔，如图 2-6 所示，在纤维的中间有若干横节。此外，在纤维细胞表面存在许多“茸毛”，茸毛的形状有的像“竹笋”，有的像“树丛”，说明苧麻纤维的表面形状是相当复杂的。

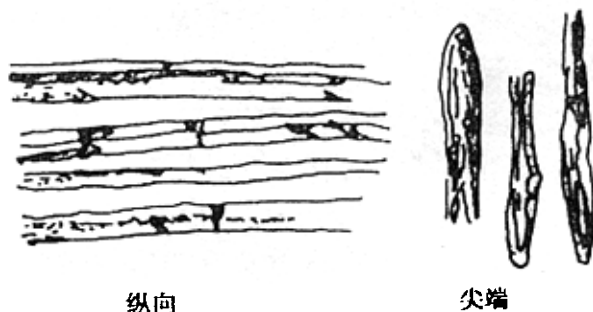


图 2-6 苧麻纤维纵向形状图

苧麻单纤维的横截面形状呈腰圆形，内有中空，如图 2-7 所示，纤维细胞壁厚呈层状（根部细胞有 5~6 层，中部细胞有 7~9 层，梢部细胞仅有 1 层）。苧麻纤维经过改性处理后，除细胞中空变大外，还在表面出现大量孔洞，从而改善了纺纱性能和染色性能。



图 2-7 苧麻纤维横截面形状图

b. 苧麻纤维的超分子结构及其对纤维性能的影响 苧麻纤维超分子结构的规整性很高，可认为是在固态下聚集成不同水平的原纤结构，是一种以多层次盘绕方式而构成的高度结晶型的纤维素纤维。苧麻纤维的超分子结构与其它纤维素纤维结构的比较如表 2-2 所示。

表 2-2 苧麻纤维与其他纤维素纤维结构的比较

纤维	结晶度/%	平均整列度	倾角/ $^{\circ}$	聚合度
苧麻	88~90	79 ± 2	3.5 ± 1	2660
黄麻	38	82 ± 8	5.5 ± 3	2390
棉	70	60 ± 20	50	2020
粘胶纤维	45.2	—	—	—

苧麻纤维的超分子结构对其物理性能会产生下列影响:

(1)脆性 受纤维素结晶定位的影响,平行整列度高,倾角小,因此苧麻纤维不易弯曲,刚性好,但在横向受力时容易发生脆裂而生成横节。

(2)强度 强度平均在 19.6~29.4cN 左右,在一根麻皮中,绝对强度以根部最高,中部次之,梢部最低,相对强度以中部最高,梢部次之,根部最低。

(3)对染色性能的影响 苧麻与棉在相同条件下,苧麻得色比棉浅,这是由于苧麻纤维结晶与取向度都高于棉,因此结构紧密,染液难以染透,染色平衡时吸收染料也较少。另一方面,取向度高、倾角小时,纤维常具有二色性,染后布面色光萎暗。由于取向度高,故纤维所能透过的光大于取向度低的纤维,因此吸收光少,颜色也显的淡点。

c. 苧麻纤维的物理性质

(1)细度 当其他条件不变时,纤维越细,细纱横截面上纤维根数越多,细纱条干越均匀,品质好,强力也高。距测定我国苧麻纤维平均细度在 0.63tex (1600 公支)左右,若与棉纤维平均细度相比,苧麻的平均细度可比棉纤维粗 3~4 倍。

(2)长度与不匀率 苧麻纤维单细胞长度以三麻最长,二麻次之,头麻最短。据实测,我国苧麻纤维最小长度为 6cm 左右,最大长度 62cm,长度不匀率高达 85%。

(3)强度与断裂伸长 国产苧麻纤维强力为 44cN,断裂强度为 670cN/tex。苧麻纤维的断裂伸长率由于受定向度、结晶度的影响,一般为 3.5%~4.5%,是所有天然纤维中最低的。一般断裂伸长率高,承受外力冲击的能力就大,纤维就不易断裂。此点是苧麻的不足之处。

(4)初始模量 初始模量表示在小负荷下纤维变形的难易程度。苧麻初始模量大,平均值达 1764cN/tex,是天然纤维中最高的,故纤维硬挺。纺纱时不易加捻抱合,纱线较松散,毛羽多,易折皱,耐磨性也差,这些缺点有些可通过染整加工有所改善。

(5)吸湿与散湿性 苧麻织物(以衬衣料为例)吸水速度为棉的 1.09 倍,苧麻纤维浸水后在一定条件下阴干需 3.5 小时,棉纤维则需 6.5 小时,因此,苧麻织物散湿速度为棉纤维的 1.28 倍。这是苧麻衬衣织物穿着舒适且特别适宜做夏季衣料的原因之一。

从苧麻物理性质来看,苧麻纤维具有强力高,伸长小(不易变形)、硬挺、吸湿散湿快(汗渍时不贴肉)等优点;虽弹性差、易折皱,但仍不失为优良的纺织纤维;更由于产量少,属稀缺品种,而更显珍贵。

2.3.3 苧麻纤维的染色性能及化学改性

由于苧麻纤维具有独特的超分子结构,取向度高,大分子排列整齐、紧密,结构单元的可移动性很差,大量的活性基团(如羟基等)被封闭,与染料及各种化学试剂进

行化学反应非常困难,且反应不均一;高结晶度影响了染料的渗透力,不易上染,染液难以染透,染色平衡时吸收染料也较少,不易染深色。如能在染色前,通过某些物理或化学的方法,对苧麻进行活化或膨化处理,降低纤维大分子结晶度和取向度,改变分子晶型结构,提高其反应活性,从而可增加染料与纤维的结合量,改善染色的效果^[22~23]。

在我国,苧麻纺织品的改性研究工作已经将近 50 年历史了^[19]。为了提高苧麻纤维的可纺性能、染色性能和服用性能等,科技人员研究了很多种改性方法,比如碱法改性、磺化改性、乙酰化改性、烷基化改性、液氨改性、阳离子化改性等等。

本课题选择了三种方法对苧麻纤维进行处理,分别是碱法改性、纤维素酶改性和壳聚糖改性,并就三种方法的处理效果进行了对比。

a. 碱法改性^[19,28] 在纤维素的大分子中,由于有羟基的存在,因此能与很多药剂特别是碱作用。纤维素与浓碱作用时,会发生化学变化、物理化学变化和结构的变异。化学变化就是生成新的化合物——碱纤维素;物理化学变化就是发生了溶胀膨化现象,使纤维变得富有弹性和具有丝光效果,此外,还可以使纤维素中的低聚合度部分发生溶解,从而提高纤维素聚合度的均一性,改变纤维的物理机械性能。但是纤维素大分子上的葡萄糖甙键对碱有相当高的稳定性,因此,常温下稀碱溶液对纤维素不起作用。

碱法改性是将苧麻纤维在浓碱中浸渍使其溶胀,然后脱碱,放入水中浸泡一段时间“再生”。溶胀和再生作用的实质,都是为了使纤维消晶。

众多的研究者们提供了有意义的实验图,如图 2-8 所示,左图为未改性的苧麻纤维横截面切片图,右图为碱改性后苧麻纤维横截面切片图。



图 2-8 碱改性前后苧麻纤维横截面切片

经科研人员多年的研究认为,12%~18%的烧碱溶液是苧麻纤维的较佳溶胀剂。 Na^+ 及其所带的水分子能渗透、扩散进入纤维分子链及结构单元之间的间隙,使紧密结合着的网状纤维结构产生不可逆溶胀,分子链间距和结构单元间的空隙增大,氢键的强度被削弱,甚至断裂,并能部分地渗入纤维的晶区,使结晶度和取向度下降,提

高纤维的反应活性。

在一定温度下,纤维素的溶胀程度随碱液浓度的增加而增加,当到达某一浓度值时溶胀度达到最大值;自此后,浓度再增加,溶胀度反而下降。纤维素的溶胀实际上包含着水化和溶胀两个阶段。在水化阶段中,纤维与碱液发生作用,同时伴有放热现象,但纤维素的体积并无变化。溶胀阶段,纤维素在碱液中产生溶胀量,同时亦产生放热现象,随着温度的降低,纤维素在碱溶液中的溶胀作用趋于激烈,因此,苧麻纤维的碱法改性常要求在较低温度下进行。

应该注意的是,碱法改性和碱丝光是追求不同效果而产生的原理、参数不同的两种工艺技术,表现在碱法改性致力追求纤维微细结构变化引起的物理性能改变;而碱丝光是为了赋予纤维光泽感,强调在有张力状态下进行,温度未像碱改性那样要求低温处理。

碱处理后苧麻纤维的性能变化可归纳为以下四点:1)纤维的吸水程度比原纤维大;2)纤维对染料的吸附能力比原纤维大,从而改变了纤维的染色性能;3)纤维对各种试剂作用的稳定性降低,从而提高了化学反应能力;4)纤维的弹性,延伸性提高,而强度一般则降低。

b. 纤维素酶改性【29-32】 酶是通过微生物发酵而制得的一种具有高效催化能力的生物蛋白质,作为生物催化剂其特点为:(1)高度专一性;(2)催化高效性;(3)催化反应条件温和,有利于生产中节能降耗,改善劳动条件;(4)酶的催化活力易被调节控制;(5)无毒,可生物降解,无环境污染问题。

近年来,人们研究纤维素酶对苧麻纤维的处理,主要是为了改善苧麻织物手感和穿着刺痒感,提高苧麻的服用性能。

纤维素酶不是单一的一种酶,它是一种存在相互协同作用的多种组分的复合酶。其主要的三种组分是:内切葡萄糖酶 C_x 、外切葡萄糖酶 C_1 和 β -葡萄糖甙酶。这三种酶的作用各不相同。

苧麻纤维是纤维素纤维,由初生胞壁、次生胞壁和胞腔组成。在初生胞壁上,纤维素成分仅占20%左右,含有较多的果胶质和蜡质,呈网状状态,且非结晶区较多,其聚合度比次生胞壁低。次生胞壁是苧麻纤维的主要组成部,由结晶区和无定形区组成。纤维的结晶区是高取向度的纤维素,聚合物分子紧密堆积,化学试剂和酶试剂都难以进入这一区域进行化学反应。无定形区则有较高的无序度,分子排列松散,易于参与化学反应。

C_x 酶采取随机反应的方式先作用于天然的结晶纤维素分子中某些 β -1,4糖甙键,将纤维素切割成许多较短的链;然后通过 C_1 酶的催化作用,将短链的非还原性末端纤维二糖逐个切下;最后 β -1,4葡萄糖甙酶与纤维二糖作用,将纤维二糖转变成D-葡萄糖。苧麻纤维初生胞壁和次生胞壁纤维素均可水解生成纤维二糖和葡萄糖而溶解于纤

纤维素酶水溶液中。

纤维素结晶区可以较少地受酶作用的影响,而初生胞壁和次生胞壁的无定形区部分则受到较多的影响,在水解作用下引起纤维的减量和改性。但纤维素酶首先是通过酶的催化作用,形成一种酶作用物的复合物,即纤维素酶-纤维素复合物,而大分子酶复合物起先能渗透入纤维素键。因此,它会侵袭细支纱和疏松结构。疏松的纤维在生物酶水解和表面机械作用下而断开,使得织物结构变得松弛,手感柔软,同时由于表面纤维飞花的破坏而出现光滑、清洁的表面结构。

苧麻纤维在酶和机械作用下,纤维的结晶度降低,无定形区增加,刚度降低,纤维变软,织物表面毛羽变软、开叉、倒伏以致脱落,消除毛羽的刺激作用,从而达到改变手感、消除刺痒的目的。苧麻纤维无定形区分子的部分水解,使结晶区之间的空隙变大;结晶区分子的部分水解,使结晶区尺寸变小,从而使染料易于渗透到纤维内部,改善纤维的染色性能。

c. 壳聚糖改性^[33~34] 壳聚糖是一种多糖高分子化合物,由甲壳质经脱乙酰化得到。甲壳质广泛存在于蟹、虾等甲壳类及昆虫类的外壳中,在自然界分布很广。甲壳质和壳聚糖是大自然中发现的最丰富的多糖类之一,仅次于纤维素。甲壳素和壳聚糖的分子式分别见图 2-9 和图 2-10 所示。

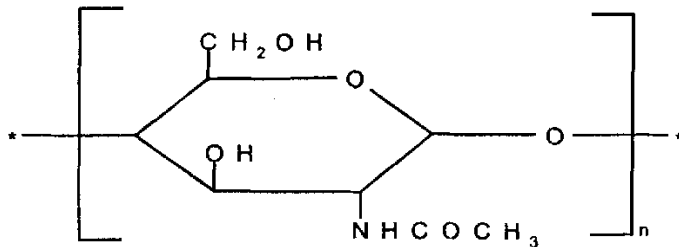


图 2-9 甲壳素的分子结构

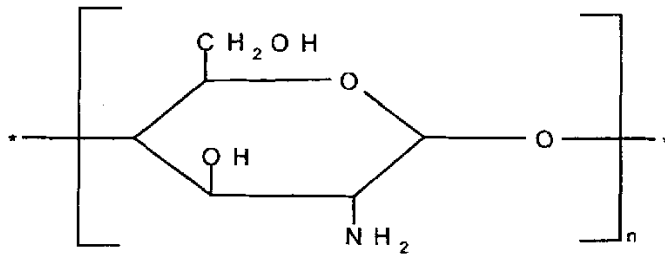


图 2-10 壳聚糖的分子结构

壳聚糖可以溶解于一些低浓度无机酸和有机酸溶液中。壳聚糖的化学结构与纤维素大分子很类似,所不同的是将纤维素分子上每个葡萄糖剩基上第二位碳原子所连接的羟基换成了氨基而已。

实际中通常是将壳聚糖用醋酸溶解。溶解后的壳聚糖大分子由于 $-NH_3^+$ 的存在而带上阳电荷。如果将此时的壳聚糖施加于纤维素纤维上,则能减少纤维上所带的负电荷,也即降低纤维的 ζ 电位负值,从而减小或克服染色过程中纤维上的负电荷对染料色素阴离子的库仑力,使染色速率提高,上染百分率增大,而这正是所谓在纤维素纤维上“增深”作用的实质。同时由于壳聚糖是含氮的阳离子型聚合物,除阳离子型染料外,几乎可以与各类染料产生不溶性的沉淀,从而提高染色织物的湿牢度。

3 实验

3.1 实验材料、试剂与仪器

3.1.1 实验材料

纯苧麻平纹细支漂白布(21s*21s/60*60 湖南省浏阳市禹进苧麻纺织有限公司)

3.1.2 主要试剂

a. 主要染化料

实验中用到的主要染化料见表 3-1。

表 3-1 实验用到的主要染化料

名称	规格	生产厂家
红花	市售药材	——
无水碳酸钠	分析纯	西安化学试剂厂
无水碳酸钾	分析纯	西安化学试剂厂
冰醋酸	分析纯	西安化学试剂厂
盐酸	31%	天津化工厂
JFC	工业品	西安三蒲精细化工厂
柠檬酸	分析纯	天津市化学试剂三厂
丹宁酸	分析纯	上海山浦化工有限公司
普通皂粉	工业品	——
中性洗剂	工业品	上海恒源祥日化用品有限公司
无水乙醇	分析纯	西安化学试剂厂
H ₂ O ₂ (30%)	分析纯	西安化学试剂厂
氯化钠	分析纯	西安化学试剂厂
氨水 (25~28%)	分析纯	西安化学试剂厂
纤维素酶 Cellusoft	——	丹麦诺和诺德公司
氢氧化钠	分析纯	西安化学试剂厂
分组氯化稀土	W-PFRCLO30507	内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司
无甲醛固色剂 DYC	——	西安大华化工有限公司

b. 稀土

实验中采用的分组氯化稀土的成分及其含量见表 3-2。

表 3-2 分组氯化稀土的主要化学成分及其含量

成分	REO	La ₂ O ₃ /REO	CeO ₂ /REO	Pr ₆ O ₁₁ /REO	Nd ₂ O ₃ /REO
含量/%	45.84	27.80	52.01	5.15	15.04

c. 纤维素酶

实验中采用的纤维素酶是丹麦诺和诺德公司生产的 Cellusoft Plus L, 说明书中给出的工艺参数如表 3-3 所示。

表 3-3 Cellusoft Plus L 的工艺参数

标准活力	最适 pH 值	最适温度	处理时间
500 EGU/g	5.5~6.5	40~50℃	30~60 min

3.1.3 主要仪器

实验中用到的主要仪器见表 3-4。

表 3-4 实验用到的主要仪器

仪器名称	规格	生产厂家
水浴锅	H. H. S 11-2K	上海医疗器械厂
电子天平	BP221S	郑州长城科工贸有限公司
分光光度计	722	上海第三分析仪器厂
精密雷磁酸度计	PHS-3S	上海精密科学仪器有限公司
测色仪	思维士电脑测色配色系统 V2000	
摩擦牢度测试仪	Y571B	温州纺织仪器厂
循环水式多用真空泵	SHB-B95 型	郑州长城科工贸有限公司
电子织物强力仪	YG(B) 26D-500	温州大荣纺织标准仪器厂
耐洗色牢度实验机	SW-12A	无锡纺织仪器厂
恒温电热鼓风烘箱	101C-2B	无锡纺织仪器厂
索氏萃取器	500mL	——
平板电熨斗	TSK-750CS	臻坤日本电器株式会社

3.2 实验方法及工艺

3.2.1 红花红色素的提取

a. 红花黄色素的去除

称取一定量的干燥红花，放入布袋，在流动的冷水中反复揉洗 1h，然后将红花放入适量 10% 的醋酸溶液中，于室温下浸泡，并不断搅拌，每隔 1h 换一次醋酸溶液，4h 后取出红花，再放入布袋，再用流动的冷水揉洗 30min 左右，直至残液无色，取出红花晾干备用。

b. 红花红色素的提取方法

(1) 水煮法 准确称取 5g 去除了黄色素的红花（以下简称红花），放入烧杯，加入 500mL 蒸馏水，浸渍 3h 后煮沸至剩余约 100mL 液体时过滤，将滤液浓缩至 50mL。

(2) 酒精萃取法 准确称取 5g 红花，放入索氏萃取器，用 250mL 无水酒精萃取 24h，将萃取液浓缩至 50mL，酒精回收。

(3) 碱溶液法 准确称取 5g 红花，加入 5g/L 的 Na_2CO_3 溶液 500mL，在室温下搅拌 30min，过滤，滤液用醋酸中和至 $\text{pH}=7$ 。

将三块润湿的苕麻织物分别浸入上述三种提取液，在 50°C 下染色 30min，水洗晾干对比织物颜色。

c. 碱溶液法所用碱剂的选择

实验中所用的三种碱及其溶液的浓度如表 3-5 所示。

表 3-5 提取红花所红色素用碱剂的浓度

碱剂	NaOH	Na_2CO_3	K_2CO_3
浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.1	0.1	0.1

准确称取 5g 红花三份，以 1g 红花用 100mL 碱溶液提取的比例，将红花分别浸入三种碱溶液中，并搅拌，搅拌机转速 60 转/min，温度 30°C ，时间 30min；过滤，滤液立即中和至 $\text{pH}=7$ ，此时的溶液直接作为染液待用。（以下实验中若非特别注明，红花红色素提取后，都立即调节 $\text{pH}=7$ 。）

d. 红花用量

提取红花红色素的碱剂选择碳酸钠，实验中红花用量以红花的质量 (g) 与 10g/L Na_2CO_3 溶液的体积 (mL) 之比来衡量，分别是 0.5g:100mL、1.0g:100mL、1.5g:100mL、2.0g:100mL、2.5g:100mL。

提取红花红色素的工艺条件为： Na_2CO_3 浓度 10g/L、温度 50°C 、时间 30min。

e. 红花红色素提取工艺参数的正交实验

选择不同 Na_2CO_3 溶液浓度、温度、时间，按表 3-6 所列的各因素和水平进行 $L_6(3^3)$

正交实验^[38],以提取液在最大吸收波长下的吸光度 A 来衡量红色素浓度。红花质量和 Na_2CO_3 溶液体积之比为 $1\text{g}:100\text{mL}$, 搅拌机转速 $60\text{ 转}/\text{min}$ 。

表 3-6 提取红色素的工艺参数

因素	水平		
	1	2	3
A Na_2CO_3 浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	5	10	15
B 温度/ $^{\circ}\text{C}$	30	50	70
C 时间/ min	10	30	50

3.2.2. 红花红色素染色工艺

a. 染色温度的选择

染色温度选择 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 。

红花用量为 $1\text{g}:100\text{mL}$ (红花质量: $10\text{g}/\text{L}$ 碳酸钠溶液体积)。

染色过程的工艺曲线如图 3-1 所示。

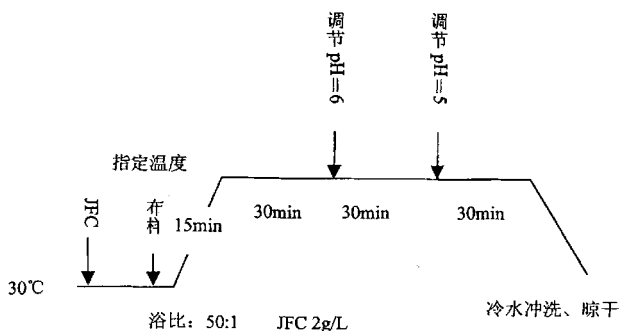


图 3-1 染色工艺曲线 (1)

b. 染色 pH 值的选择

(1) 染色过程不调节 pH 值 探讨染浴呈弱碱性、中性、弱酸性时, 红花红色素对苕麻织物的染色效果。染色过程中不加酸调节染浴的 pH 值。实验序号和对应的染浴初始 pH 值见表 3-7。

染色过程工艺曲线见图 3-2。

(2) 染色过程调节一次 pH 值 苕麻织物在含红色素的染浴中初染一段时间后, 加酸调节一次 pH 值, 再染一段时间, 探讨 pH 值的变化对染色效果的影响。实验序号和

对应的染浴 pH 值见表 3-8。

染色过程工艺曲线见图 3-3。

(3) 染色过程分别调节两次 pH 值 苕麻织物在含红色素的染浴中初染一段时间后, 加酸第一次调节 pH 值, 染色一段时间; 然后加酸第二次调节 pH 值, 固色一段时间。探讨 pH 值的变化对染色效果的影响。实验序号和对应染浴 pH 值见表 3-9。

染色过程的工艺曲线见图 3-4。

表 3-7 染浴初始 pH 值的选择

实验序号	染浴初始 pH 值
1	≈9
2	7
3	6
4	5
5	4

注 a: 实验 1 中, 红色素用 Na_2CO_3 溶液提取后, 提取液不加酸中和, 直接作为染液待用, 其 $\text{pH} \approx 9$ 。

注 b: 实验 2~5 中, 红色素用 Na_2CO_3 溶液提取后, 提取液用酸调节至表中对应的 pH 值, 作为染液待用。

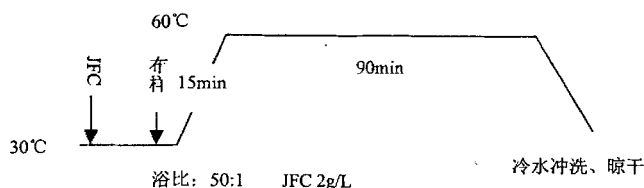


图 3-2 染色工艺曲线 (2)

表 3-8 染色过程中 pH 值的选择 (调节一次)

实验序号	染浴初始 pH 值	调节后染浴 pH 值
1	7	6
2	7	5
3	7	4
4	6	5
5	6	4
6	5	4

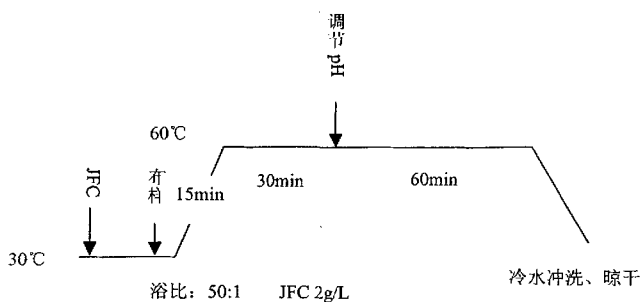


图 3-3 染色工艺曲线 (3)

表 3-9 染色过程中 pH 值的选择 (调节两次)

实验序号	染浴初始 pH 值	第一次调节后染浴 pH 值	第二次调节后染浴 pH 值
1	7	6	5
2	7	6	4
3	7	6	3
4	7	5	4
5	7	5	3

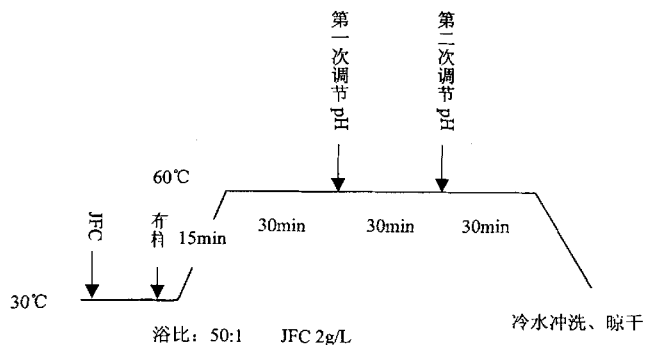


图 3-4 染色工艺曲线 (4)

c. 染色时间的选择

实验最终选择染色过程中分两次调节染浴的 pH 值, 则染色时间被分为三段, 如

图 3-5 所示, 其中时间 1 为初染阶段, 时间 2 为弱酸浴染色阶段, 时间 3 为固色阶段。每一段时间长短的选择, 设计了 $L_9(3^4)$ 正交实验^[30], 正交实验中的各因素和水平见表 3-10。

表 3-10 染色过程的时间分配

因素	水平		
	1	2	3
A 时间 1/min	10	20	30
B 时间 2/min	10	20	30
C 时间 3/min	10	20	30

染色过程的工艺曲线见图 3-5。

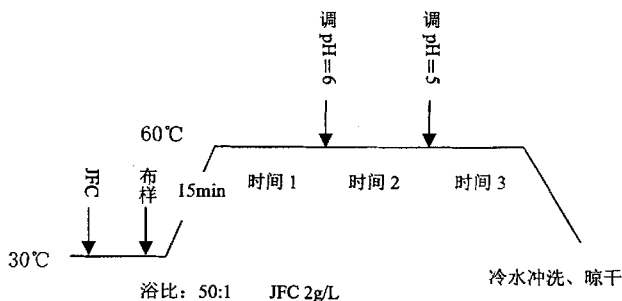


图 3-5 染色工艺曲线 (5)

d. 苎麻织物二次染色与红花红色素的重复利用

苎麻织物重复两次染色, 每一次染色的操作流程相同, 染色工艺曲线见图 3-6。

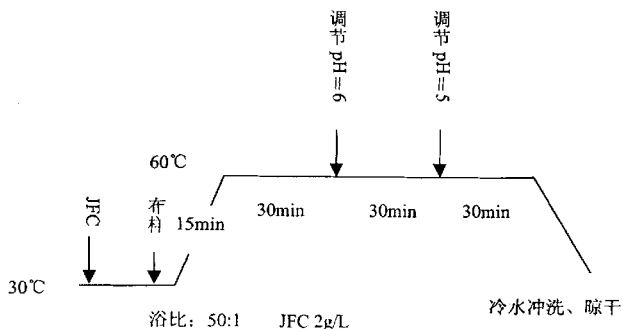


图 3-6 染色工艺曲线 (6)

第二次染色的染液分别是:

- a. 重新提取的红色素提取液。
 - b. 第一次染色后的残液直接作为染液, 简称酸性残液。
 - c. 第一次染色后的残液用 Na_2CO_3 调节到 $\text{pH}=7$ 后作为染液, 简称中性残液。
- 其中酸性残液的染色工艺中, 染液两次 pH 值调节分别调到 4.5 和 4。

3.2.3 苎麻纤维的改性处理及其红花红色素染色

a. 浓碱改性处理及其红色素染色

苎麻织物浓碱处理的工艺参数如下:

NaOH 溶液的浓度: 150~250g/L

工艺流程: 浸渍 NaOH 溶液(室温, 浴比 1:20, 10min) → 水洗 → 酸洗(3g/L H_2SO_4) → 水洗 → 烘干。

浓碱改性处理后的苎麻织物染色工艺曲线见图 3-6。

b. 纤维素酶改性处理及其红色素染色

根据纤维素酶 cellusoft plus 的说明书, 选择不同用量的纤维素酶对苎麻纤维进行处理。酶处理工艺参数如下:

酶用量/% o. w. f	1~11
pH	6
缓冲溶液	$\text{NaAc}-\text{HAc}$
温度	50℃
浴比	1:20
JFC	2g/L
时间	60min
失活	95℃下处理 10min

纤维素酶改性处理后的苎麻织物染色工艺曲线见图 3-6。

c. 壳聚糖处理及其红色素染色

苎麻织物的壳聚糖处理的工艺参数如下:

壳聚糖用量/% o. w. f: 0.3~1.2 (用 30% 醋酸溶解)

工艺流程: 织物浸轧壳聚糖处理液(二浸二轧, 轧余率 65%左右) → 焙烘(110℃, 3min) → 冷水洗 → 热水洗 → 冷水洗 → 烘干

苎麻织物经壳聚糖溶液处理后, 分别在中性和弱碱性条件下用红花红色素染色, 染色工艺流程见图 3-6。红花染液的初始 pH 值分别为 7 和 8。

3.2.4 红花红色素染色后处理

a. 稀土处理

稀土溶液的配制：快速准确称取一定质量的分组氯化稀土，用蒸馏水溶解后稀释至一定体积备用。

稀土处理方法：将苎麻织物用红花红色素按图 3-6 所示工艺曲线染色。染色将要结束时，加入稀土溶液，升温至沸，继续处理 30min，水洗晾干，测试各项指标^[37]。

稀土用量分别为 0.1, 0.5, 1.0, 3.0% o. w. f.

b. 丹宁酸处理

丹宁酸处理方法：苎麻织物用红花红色素染色后，浸渍在 60℃ 丹宁酸（用量为 4% o. w. f）溶液中处理 20min（浴比：1:20），不经水洗直接烘干，测试各项指标。

c. 固色剂 DNC 处理

固色剂 DNC 处理方法：苎麻织物用红花红色素染色后，浸渍在 60℃ 固色剂 DNC（用量为 4% o. w. f）溶液中处理 20min（浴比：1:20），不经水洗直接烘干，测试各项指标。

3.3 测试方法

3.3.1 上染百分率的测定

红花红色素的上染百分率用残液法测定。

将染液稀释到一定浓度，在染液的最大吸收波长处测其残液的吸光度 A，并根据公式： $\% = (1 - A/A_0) \times 100\%$ ，计算上染百分率，式中 A_0 为初始染液的吸光度。

3.3.2 布面颜色深度（K/S 值）的测定

用思维士电脑测色配色系统 V.2000 测试染色织物最大吸收波长处的 K/S 值。

3.3.3 耐洗色牢度的测定

红花红色素染色后的耐水洗色牢度参照 GB 3921-83 方法测定，选用的洗涤剂及试验条件如下：

a. 普通皂粉洗涤

皂粉	5g/L
温度	40±2℃
时间	30min

b. 中性洗涤剂洗涤

中性洗涤剂	4g/L
温度	$40 \pm 2^{\circ}\text{C}$
时间	30min

3.3.4 耐摩擦色牢度的测定

染色织物耐摩擦色牢度按照 GB 3920—83 方法测定。

3.3.5 耐汗渍色牢度的测定

染色织物耐汗渍色牢度测定的操作程序按照 GB 3922-83 方法进行。

试液用蒸馏水配制，配方如下^[36]：

碱液每升含：

氯化钠	5g
氨水（24%）	6mL

酸液每升含：

氯化钠	5g
氨水（24%）	6mL
醋酸（10%）	70mL

3.3.6 耐熨烫色牢度的测定

染色织物耐熨烫色牢度按照 GB 6152-85 方法测定，熨烫温度为 $200 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

3.3.7 织物断裂强度和断裂伸长的测定

织物断裂强度和断裂伸长在 YG(B)26D-500 型电子织物强力仪上测定，测试条件如下：

试样规格	35cm（经向）×5cm（纬向）
上下夹点距离	20cm
拉伸速率	10cm/min
温度	25°C
相对湿度	30%
取三次测量的算术平均值。	

3.3.8 织物收缩率的测定

在未处理织物上标记出 $20 \times 20\text{cm}$ 的正方形区域，处理后待织物形状稳定后，测量标记区域的边长，并计算面积。

织物收缩率按下式计算：

$$\text{收缩率}(\%) = (\text{处理前面积} - \text{处理后面积}) / \text{处理前面积} \times 100\%$$

4 实验结果与讨论

4.1 红花红色素提取工艺探讨

4.1.1 红花黄色素的去除

本课题中,红色素是从干燥的红花中提取的。

红花中含有红色素和黄色素两种色素,其中黄色素经研究发现对纤维素纤维几乎没有亲和力,而且如果黄色素存在,染色织物颜色不是“真红”^[5],为不影响红色素的上染和染色后布面的色光,所以在红色素提取之前,要尽量将黄色素去除。利用黄色素可以溶于冷水和酸性溶液、而红色素不溶的性质,并参考了许多文献资料^[6~9],采取冷水洗和酸洗相结合的方法去除黄色素。

没有去除黄色素的红花,颜色为橙红色;而经过水洗的红花,去除了红花表面的灰尘等杂质和大部分的黄色素,花瓣颜色深红,色泽鲜艳。

4.1.2 红花红色素提取方法的确定

根据红花红色素可以溶于酒精、热水和碱性溶液的性质,提取红色素的方法一般有水煮法、酒精萃取法,碱溶液法。

用水煮法、酒精萃取法、碱溶液法分别提取红花红色素,并对苎麻织物染色,则红花红色素提取液颜色、红花残渣颜色、染色后苎麻织物颜色见表4-1。

表4-1 不同提取方法的红色素提取液、红花残渣和染色织物的颜色

提取方法	提取液颜色	红花残渣颜色	染色织物颜色
水煮法	褐色	浅黄色	白色
酒精萃取法	浅红色	红色	浅黄色
碱溶液法	深红色	浅黄色	浅红色

从表4-1看出,用水煮法提取红色素,提取液不是红色,而是变为褐色,红花残渣上的红色也褪去,苎麻织物在此提取液中几乎不上色。这可能是在沸煮条件下,红花中的红色素发生了结构和性能的变化,而使红色褪去。可见,红花红色素用水煮法提取是不可行的。

而用酒精萃取法提取红色素,酒精萃取液为浅红色,红花残渣的红色反倒更加艳丽,红色素并没有被全部萃取出来,这可能是红色素在酒精中的溶解速度较慢、溶解度较低所致;而且染色后苎麻织物的颜色也不是红色素应有的红色,可能是在酒精中

红色素不易上染苧麻纤维。而且酒精萃取法耗时长,不利于节约能源,也不是提取红色素的最佳方法。

用碱溶液法红色素,提取液的颜色为深红色,红花残渣也变为浅黄色,说明红色素在残渣中的含量已经较少,大部分溶解到了碱溶液中;染色苧麻织物颜色为浅红色,说明红色素已部分上染到纤维上。可见,碱溶液法提取红色素是可行的。

综合以上分析,提取红花红色素时,选择碱溶液法。

4.1.3 提取红色素的碱剂的确定

根据红花红色素能够溶于碱性溶液这一性质,选取了三种常见的碱溶液来溶解红色素,分别是氢氧化钠、碳酸钠和碳酸钾,从中筛选较为适用的碱作为后续实验中提取红花红色素的碱剂。

红花红色素用不同碱剂提取后,提取液的吸光度 A 和苧麻织物用对应的提取液染色后的 K/S 值见表 4-2。吸光度 A 的最大吸收波长为 493nm,染色 K/S 值的最大吸收波长为 490nm,二者基本一致。

表 4-2 不同碱剂提取液染色后布面染色 K/S 值

碱剂	NaOH	Na_2CO_3	K_2CO_3
吸光度 A	0.157	0.247	0.249
染色 K/S 值	3.465 (偏黄)	6.173	6.489

从表 4-2 可见, Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的红色素提取液对苧麻织物进行染色后,织物颜色都为酒红色,且二者的染色 K/S 值相差不大;而用 NaOH 的红色素提取液染色后,苧麻织物色光严重泛黄,这可能是 NaOH 碱性太强,在红色素溶解的过程中就使红色素色光发生变化,这与红色素虽溶于碱溶液但却不耐碱的理论相一致^[5]。综合考虑染色效果和成本等问题,选择 Na_2CO_3 作为提取红色素的碱剂。

4.1.4 红花用量的确定

由于红色素用碱溶液提取,若采用提取液浓缩或稀释的方法来决定染液中红色素的浓度和染色的深度,则碱溶液的浓度也随之改变,使染色织物的颜色重现性变差。所以,本实验通过改变红色素提取时红花的用量来改变提取液的浓度,也就是染液中红色素的浓度。

选择合适用量的红花,从中提取红色素,再对苧麻织物染色,使染色后布面颜色达到一定的深度;同时能够使红花中的红色素充分溶解到溶液中,以尽量提高红花的利用率。

红花用量与红色素提取液的吸光度值、红色素上染百分率及苧麻织物的染色 K/S

值的关系分别见图4-1、图4-2和图4-3。

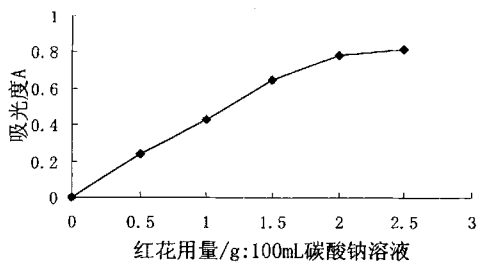


图4-1 红花用量和提取液吸光度的关系

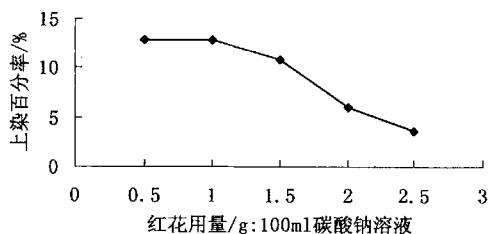


图4-2 红花用量和上染百分率的关系

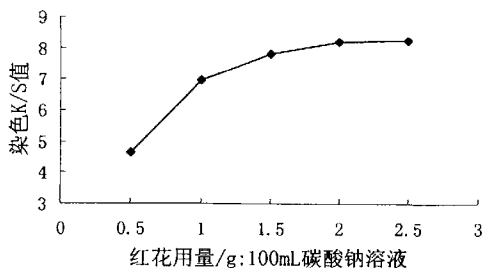


图4-3 红花用量和染色K/S值的关系

从图4-1中看出,在红花用量达到1.5g:100mL之前,提取液的吸光度值和红花

用量成正比关系,说明提取液中红色素的浓度和红花用量成正比;但红花用量超过 1.5g:100mL 后,这种正比关系就不成立了,原因可能有:a.红色素浓度过大,影响吸光度值的测定;b.红色素在碱溶液中的溶解趋于饱和。

由图 4-2、4-3 中看出,随着红色素浓度的增大,染色织物的 K/S 值逐渐增大,当红花用量增大到 1.0g:100mL 时,这种增大的趋势趋于缓和;而红花用量超过 1.0g:100mL 后,随着红色素浓度的增大,红花的上染百分率却是下降的,说明红花提取液中红色素的利用率降低了。

本课题的主要目的在于探讨红色素在苧麻纤维上的染色性能,以尽量充分利用红色素为主导思想,所以后续实验中,红花都采用 1.0g:100mL 碳酸钠溶液的用量。

4.1.5 红花红色素提取工艺的确定

将红花红色素提取工艺的正交实验结果列入表 4-3 中。

表 4-3 红花红色素提取正交实验结果

实验号	A	B	C	吸光度 A
1	1	1	1	0.530
2	1	2	2	0.589
3	1	3	3	0.607
4	2	1	2	0.695
5	2	2	3	0.734
6	2	3	1	0.720
7	3	1	3	0.628
8	3	2	1	0.663
9	3	3	2	0.627
K_1	1.726	1.853	1.913	
K_2	2.149	1.986	1.911	
K_3	1.918	1.954	1.969	
k_1	0.575	0.618	0.637	
k_2	0.716	0.662	0.637	
k_3	0.639	0.651	0.656	
极差	0.141	0.044	0.019	
优化方案	$A_2B_2C_3$			

图 4-4、图 4-5 和图 4-6 分别为碳酸钠浓度、温度和时间与提取液吸光度的关系。

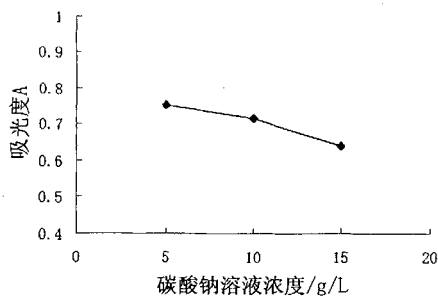


图4-4 碳酸钠溶液浓度与提取液吸光度的关系

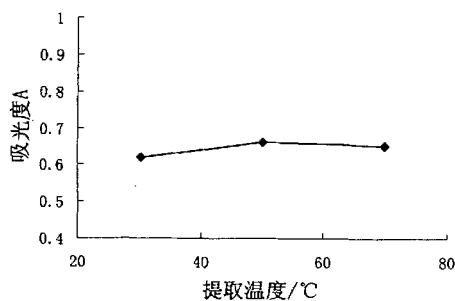


图4-5 提取温度与提取液吸光度的关系

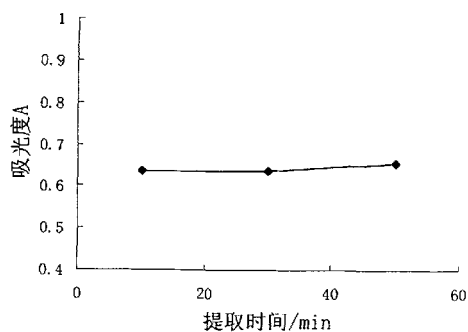


图4-6 提取时间与提取液吸光度的关系

图 4-4 中的平均吸光度值的极差为 0.141, 图 4-5 中平均吸光度值的极差为 0.044, 图 4-6 中平均吸光度值的极差为 0.019。直观分析看来, 红花红色素提取工艺中, Na_2CO_3 浓度对提取液吸光度 A 的影响最大, 提取温度的影响其次, 提取时间的影响最小。

继续对表 4-3 中实验结果作方差分析, 分析结果列入表 4-4 中, 选择的显著性水平 $\alpha = 5\%$ 。

表 4-4 红花红色素提取工艺实验结果的方差分析

来源	离差	自由度	均方离差	F 值
A	0.02991	2	0.01496	33.233
B	0.00321	2	0.00161	3.567
C	0.00072	2	0.00036	0.800
误差	0.00090	2	0.00045	
总和	0.34739	8		

查表得 $F_{0.05}(2, 2) = 19$ 。从表 4-4 中看出, $F_A > 19$, 表明在显著性水平 $\alpha = 5\%$ 的情况下, 红色素提取工艺中碳酸钠溶液浓度对提取液的吸光度值有显著影响; 又 $F_B < 19$, $F_C < 19$, 表明提取温度和提取时间对提取液的吸光度值无显著影响。换句话说, 红花中红色素的溶解程度, 受碳酸钠溶液浓度的影响最显著, 受温度影响其次, 受时间影响最小。

另外在实验过程中发现, 当提取温度大于 70°C 、碳酸钠溶液浓度大于 15g/L 后, 提取液中就会出现絮状沉淀, 冷却后提取液成为粘稠的胶体状态, 且粘稠物质性质稳定, 在热、酸、碱条件下都不发生变化, 这可能是由于温度较高时, 红花中的某些化学成分溶解在碱溶液中, 发生了物理或化学变化所致。

从以上分析中得知, Na_2CO_3 浓度 10g/L 、温度 50°C 、时间 50min 为提取红花红色素的优化方案。为了避免红色素在碱性溶液中发生色光变化, 红色素提取过滤后, 除非文中特别注明, 否则滤液立即调节到中性, 作为染液待用。

4.1.6 本节小结

综合以上实验结果和分析, 得出: 从干燥的红花中提取红色素时, 先将红花中的黄色素去除; 红色素的提取采用碱溶法, 用碳酸钠溶液溶解; 100mL 碳酸钠溶液溶解 1g 红花 (去除了黄色素) 中的红色素; 提取红色素的工艺条件是 Na_2CO_3 浓度 10g/L 、温度 50°C 、时间 50min 。

4.2 红花红色素对苧麻织物的染色工艺探讨

4.2.1 染色温度对红花红色素染色效果的影响

染色过程中, 温度与红花红色素上染百分率及苧麻织物的染色 K/S 值的关系见图 4-7 和图 4-8。

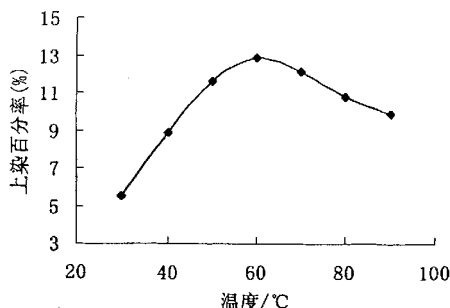


图4-7 染色温度对上染百分率的影响

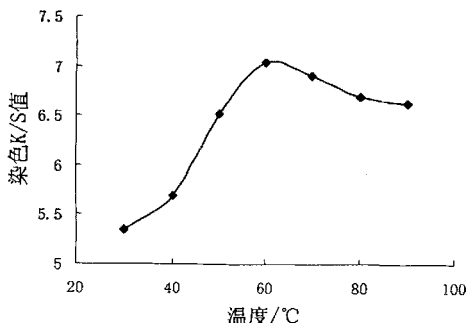


图4-8 染色温度对K/S值的影响

由图 4-7 可以看出, 温度在 60°C 之前, 随着温度的升高, 红花红色素的上染百分率逐渐增大; 60°C 时红色素的上染百分率达到最大值; 之后随着温度的升高, 上染率反而有所降低。这个结果与直接染料温度效应理论相一致。图 4-8 的结果与图 4-7 一致, 苧麻织物用红花红色素染色后的 K/S 值也是在 60°C 时最大。这可能是染色温度超过 60°C 后, 红色素在染液中溶解度增大的趋势比上染到纤维上的趋势大, 从而使上染百分率降低, 染色织物的 K/S 值也降低。染色温度过高或过低, 都不利于

提高红花的利用率。

所以在后续的实验中, 选择 60℃ 作为红色素对苎麻织物的染色温度。

4.2.2 染色 pH 值对红花红色素染色效果的影响

根据红色素的溶解性质, 染色过程中逐渐降低染浴的 pH 值, 使红色素成为色淀固着在纤维。一些资料表明^[5-9, 39], 为了提高红色素的上染率, 增加染液的利用率, 并且防止织物上生成色斑, 染色过程中染浴的 pH 值要分次调节。

本实验中探讨了当染浴的初始 pH 值确定后, 染色过程中不调节 pH 值、调节一次 pH 值和调节两次 pH 值时, 不同的 pH 值对染色效果影响。

在实验过程中发现, 当染浴的 pH 值在 5 以下时, 染浴变浑浊, 有红褐色沉淀出现, 这可能是红花红色素在酸性较强的溶液中迅速析出, 来不及被纤维吸附所致。所以本组实验只测试了染色苎麻织物的 K/S 值, 而没有测试染液的上染百分率。实验结果与讨论分述如下:

a. 染色过程中不调节 pH 值 染色过程中不调节 pH 值时, 染浴初始 pH 值对红色素染色后苎麻织物 K/S 值的影响结果见表 4-5。

表 4-5 染色过程不调节 pH 值的实验结果

实验序号	染浴 pH 值	染色 K/S 值
1	≈9	2.352 (偏黄)
2	7	4.534
3	6	4.679
4	5	4.513
5	4	3.957

由表 4-5 看出, 红花红色素在弱碱性条件下对苎麻织物染色后, 织物色光严重泛黄, 其 K/S 值的最大吸收波长也偏离了 490nm, 可能是红色素在碱性条件下发生变性或水解, 失去了原有的色调。在中性和弱酸性条件下染色, 织物呈现桔红色, 且在 pH 为 5~7 的条件下要比 pH 为 4 的条件下的颜色深, 可能是在 pH 为 5~7 时, 红色素缓慢析出被纤维吸附; 而 pH 为 4 时, 染浴变得浑浊, 一部分红色素来不及被纤维吸附就从染液中析出, 沉淀到染液中, 失去了吸附和上染到纤维上的能力。另外在实验中还观察到, 当 pH 小于 5 后, 染色织物匀染性较差, 织物上有色斑。所以苎麻织物用红花染色, 初染过程中染浴的 pH 值应在 5~7 的范围内。

总体来说, 染色过程不调节 pH 值, 染色织物得色较浅, 大量的红色素还残留在染液中。

b. 染色过程中调节一次 pH 值 染色过程中加酸调节一次染浴的 pH 值时, 染液

pH 值的变化对苎麻织物染色 K/S 值的影响结果见表 4-6。

表 4-6 染色过程调节一次 pH 值的实验结果

实验序号	染浴初始 pH 值	调节后染浴 pH 值	染色 K/S 值
1	7	6	5.734
2	7	5	5.653
3	7	4	5.498
4	6	5	5.277
5	6	4	5.270
6	5	4	4.855

从表 4-6 及实验过程中看出, 实验 1~3 的织物染色 K/S 值明显高于实验 4~6, 即苎麻织物在中性条件下初染一段时间, 再加酸在弱酸性条件下染色一段时间, 这样所获得的织物的色泽, 要比直接在弱酸性条件下染色所得的色泽好一些。这可能是在中性条件下, 处于完全溶解状态下的红色素易于向纤维内部扩散; 而弱酸性条件下, 部分红色素从染液中析出, 被吸附到了纤维的表面, 难以向纤维内部扩散; 若搅动不均, 布面容易出现色斑, 且 pH 值下降越快, 色斑越明显。

比较表 4-6 和表 4-5, 苎麻织物在 pH 值较高的染液中初染一段时间后, 加酸降低染液 pH 值后再染一段时间, 织物的染色深度要明显高于染色过程中不调节染液 pH 值而染色的织物。这可能是在较高的 pH 值条件下染色达到平衡后, 降低 pH 值, 红色素在纤维上形成色淀, 则染色平衡被破坏, 染液中的红色素又向纤维扩散, 被纤维吸附, 从而上染到纤维上的红色素的量增加, 使织物颜色加深。

综上分析, 在红花对苎麻织物染色过程中, 染液的 pH 值应该分次缓慢调节, 初染过程应该在中性条件下进行。

c. 染色过程分别调节二次 pH 值 染色过程中加酸分别调节两次染浴的 pH 值时, 染液 pH 值的变化对苎麻织物经红花染色后的 K/S 值的影响结果见表 4-7。

表 4-7 染色过程分别调节两次 pH 值的实验结果

实验序号	染浴初始 pH 值	第一次调节后染浴 pH 值	第二次调节后染浴 pH 值	染色 K/S 值
1	7	6	5	6.473
2	7	6	4	6.345
3	7	6	3	6.290
4	7	5	4	6.223
5	7	5	3	6.214

对比表 4-7 和 4-6 的结果看出, 在染色过程中分两次调节染液的 pH 值, 苎麻织物的染色 K/S 值进一步提高。实际上, 第二次调节染液 pH 值, 醋酸起到了一定的固色作用, 在中性和弱酸性条件下已经吸附和上染到苎麻纤维上的红色素, 在降低 pH 值后, 进一步形成色淀固着在纤维上。

从表 4-7 看出, 第 1 组实验中苎麻织物的染色 K/S 值最大, 而且布面颜色较均匀, 色斑不明显, 目测染色残液也透明澄清。

另外在染色过程中也尝试了分三次调节染液 pH 值, 发现染色深度的提高并不明显; 若要提高苎麻织物的染色深度和红花染液的利用率, 可以尝试重复染色等方法, 这在文章后面部分会讨论到。

综上所述, 红花红色素对苎麻织物染色过程中, 为了提高织物的染色深度和染液的利用率, 应该在染色过程中分次调节染液 pH 值, 且 pH 值下降的速率应较为缓慢, 以免在织物上产生色淀。具体的方法是: 织物在中性染浴中初染一段时间, 调节染液的 pH=6 在弱酸性染浴中再染色一段时间, 最后再次加酸调节染液 pH=5 固色一段时间。

4.2.3 染色时间对红花红色素染色效果的影响

初染时间(时间 1)、弱酸浴染色时间(时间 2)和固色时间(时间 3)对红色素染色效果影响的实验结果列入表 4-8, 数据分析列入表 4-9。

表 4-8 染色时间正交实验结果

实验序号	A	B	C	上染百分率/%	染色 K/S 值
1	1	1	1	7.86	5.132
2	1	2	2	9.85	5.586
3	1	3	3	13.54	6.023
4	2	1	2	10.73	5.875
5	2	2	3	14.41	6.104
6	2	3	1	16.57	6.506
7	3	1	3	12.52	5.901
8	3	2	1	16.09	6.470
9	3	3	2	17.73	6.789

图 4-9、图 4-10 和图 4-11 分别为初染时间(时间 1)、弱酸浴染色时间(时间 2)和固色时间(时间 3)与红色素上染百分率的关系。

表 4-9 染色时间实验结果分析

指标	上染百分率/%			染色 K/S 值		
	A	B	C	A	B	C
K_1	31.52	31.11	40.52	16.741	16.908	18.108
K_2	41.71	40.35	38.31	18.485	18.160	18.250
K_3	46.34	47.84	40.47	19.160	19.318	18.028
k_1	10.42	10.37	13.51	5.580	5.636	6.036
k_2	13.90	13.45	12.77	6.162	6.053	6.083
k_3	15.45	15.95	13.49	6.387	6.439	6.009
极差	5.03	5.58	0.74	0.807	0.803	0.074
优化方案	$A_3B_3C_1$			$A_3B_3C_2$		

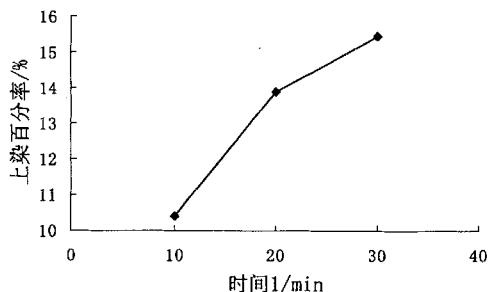


图4-9 时间1与上染百分率的关系

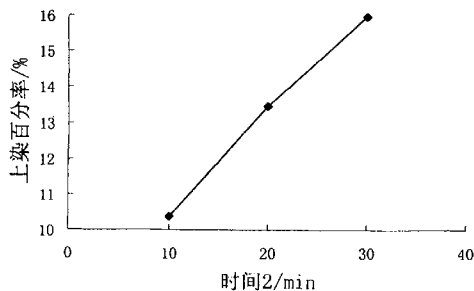


图4-10 时间2与上染百分率的关系

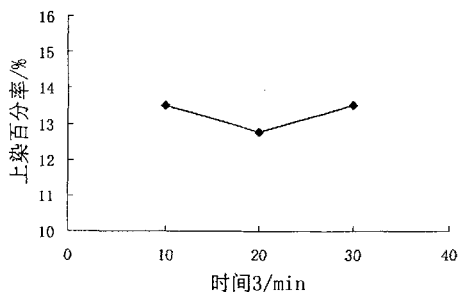


图4-11 时间3与上染百分率的关系

图 4-12、图 4-13 和图 4-14 分别为初染时间（时间 1）、弱酸浴染色时间（时间 2）和固色时间（时间 3）与染色织物 K/S 值的关系。

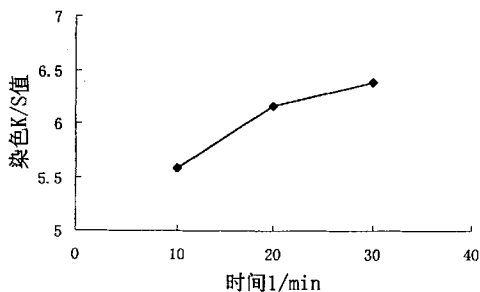


图4-12 时间1与染色K/S值的关系

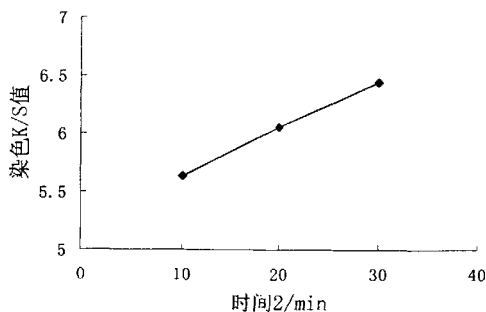


图4-13 时间2与染色K/S值的关系

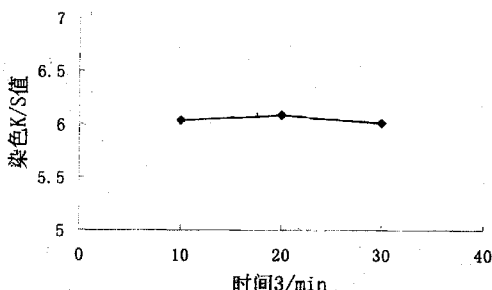


图4-14 时间3与染色K/S值的关系

从图4-9至图4-14中看出,时间1、时间2、时间3对红色素上染百分率的影响,主次顺序为时间2>时间1>时间3,即弱酸浴染色时间>初染时间>固色时间;而对织物染色K/S值的影响,主次顺序为时间1>时间2>时间3,即初染时间>弱酸浴染色时间>固色时间,其中初染时间和弱酸浴染色时间的平均染色K/S值的极差相差较小。造成上染百分率和染色K/S值分析结果差异的原因可能是:在弱酸浴染色阶段,红色素从染液中析出后,被纤维吸附,但部分红色素与纤维的结合并不牢固,在染色结束后的冲洗中可能又脱离纤维,所以用残液法测得红色素的上染率较高,但实际上吸附到纤维上的红色素并没有全部固着,织物染色K/S没有成正比地随上染百分率的增大而增大。

继续对表4-8的实验结果作方差分析,分析列入表4-10和表4-11中,选择的显著性水平 $\alpha=5\%$ 。

表4-10 染色时间对上染百分率影响实验结果的方差分析

来源	离差	自由度	均方离差	F值
A	39.84	2	19.92	113.83
B	46.82	2	23.41	133.77
C	1.06	2	0.53	3.03
误差	0.35	2	44.04	
总和	88.07	8		

查表得 $F_{0.05}(2, 2)=19$ 。从表4-10中看出,在显著性水平 $\alpha=5\%$ 的情况下, $F_A > 19$, $F_B > 19$,表明染色过程中初染时间和弱酸浴染色时间对红色素的上染百分率有显著影响;又 $F_C < 19$,表明固色时间对上染百分率无显著影响。从表4-11中看出, $F_A > 19$, $F_B > 19$,表明染色过程中初染时间和弱酸浴染色时间对苧麻织物的染色K/S值有显著影响;又 $F_C < 19$,表明固色时间对染色K/S值无显著影响。

表 4-11 染色时间对 K/S 值影响实验结果的方差分析

来源	离差	自由度	均方离差	F 值
A	1.038	2	0.519	33.484
B	0.968	2	0.484	31.226
C	0.008	2	0.004	0.258
误差	0.031	2	0.016	
总和	2.045	8		

通过方差分析认为,红色素对苎麻织物染色,适当延长初染阶段和弱酸浴染色阶段的时间,使上染充分达到平衡,有利于提高红色素的上染百分率和苎麻织物的染色 K/S 值。也有利于提高染液的利用率;在固色阶段,由于染浴酸性较强,红色素溶解性降低,已经上染到纤维上的红色素成为色淀固着在纤维上,染浴中的红色素析出,失去对纤维的上染能力,所以延长固色阶段的时间,对提高上染百分率没有实际意义。

从以上分析中看出,就红色素的上染百分率而言,染色时间的优化方案为:初染时间 30min、弱酸浴染色时间 30min、固色时间 10min;而就苎麻织物染色 K/S 值而言,染色时间的优化方案为:初染时间 30min、弱酸浴染色时间 30min、固色时间 20min。由于固色时间对上染百分率和染色 K/S 值都是不显著影响因素,而且通过测试染色牢度证明,仅仅靠降低染液 pH 值来固色效果也是不明显的。从节约能源和提高效率的角度考虑,最终固色时间选择 10min。

4.2.4 红花染液重复利用探讨

由于天然染料的上染率较低,染色织物色泽较淡,所以在实际应用中,染较深的颜色时,织物往往经过多次染色;天然染料较合成染料的成本也高,所以天然染料的染液往往重复利用。具体的方法是:第一天染色结束后,残液保留,织物悬挂阴干;第二天用第一天的残液适当补充新液,以与第一天相同的工艺再次染色;第三天依此类推,直到达到较为满意的色泽^[10]。

苎麻织物在不同的染液中经过第二次染色后的 K/S 值见表 4-12。

表 4-12 染色苎麻织物在不同染液中二次染色后的 K/S 值

实验序号	染液	染色 K/S 值
1	——	6.735
2	新鲜染液	9.079
3	酸性残液	7.041
4	中性残液	8.148

注 a: 实验 1 的织物只经过第一次染色。

由表 4-12 中看出, 苎麻织物经过第二次染色后, 相比只经过一次染色的织物, 布面颜色深度都有所增大, 且分别在新鲜染液、中性残液和酸性残液中的增大幅度依次递减。在酸性残液中, 红色素的溶解度大大降低, 部分红色素从染液中析出, 染液中的红色素浓度较低, 所以二次染色后织物的 K/S 值, 与只经过一次染色的织物相比, 增大的幅度较小; 而中性残液中, 析出的红色素又重新溶解, 上染到纤维上, 所以二次染色织物的 K/S 值较高。可见, 重复利用红花染液时, 需要将上一次染色的残液 pH 值调节到中性, 而且要适当补充新鲜染液。

4.2.5 本节小结

综合考虑温度、pH 值、时间对染色效果的影响, 红花红色素对苎麻织物的染色工艺确定为染色温度 60℃、初染 pH 值为 7、染色过程调节两次 pH 值, pH 值的大小和初染时间、弱酸浴染色时间、固色时间如图 4-15 所示。

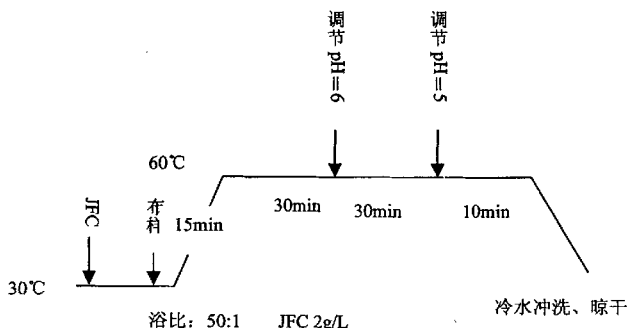


图 4-15 红花红色素对苎麻织物的染色工艺曲线

4.3 苎麻纤维的改性及其红花红色素染色

苎麻纤维由于具有独特的物理化学性能和超分子结构, 和棉织物相比, 染料上染困难, 不易染透, 上染率不高。所以, 要想改善红花红色素在苎麻织物上的染色效果, 要从研究红花色素的性能和改善苎麻的染色性能两方面着手。若在苎麻织物染色前, 先对苎麻进行活化或膨化处理, 降低纤维大分子结晶度和取向度, 改变分子晶型结构, 提高其反应活性; 或改变苎麻纤维表面的电荷性质, 从而可增加染料与纤维的结合量, 改善染色的效果, 提高红色素的利用率。本课题中选择了用浓碱、纤维素酶和壳聚糖分别对苎麻进行处理, 研究处理后纤维的染色性能, 以及这些处理方法用于改善红花

染色效果的可行性。

4.3.1 碱改性及其染色

根据文献资料介绍^[19], 苧麻在常温下浸渍一定浓度的 NaOH 溶液, 可以使纤维发生溶胀、再生和消晶, 纤维的超分子结构发生改变, 改善苧麻的染色性能。不同浓度的 NaOH 溶液对苧麻纤维产生的溶胀程度不同。

苧麻织物经不同浓度的氢氧化钠溶液改性处理后的各项机械性能指标及用红花染色后红色素的上染百分率见表 4-13。

表 4-13 NaOH 浓度对苧麻织物物理机械性能和红色素上染百分率的影响

NaOH 浓度/g/L	断裂强力/N	断裂伸长率/%	织物收缩率/%	上染百分率/%
0	624	9.0	0	12.81
125	572	9.6	14.7	15.97
150	511	14.3	20.2	18.84
175	431	16.6	28.1	20.29
200	403	22.2	29.9	20.30
225	414	22.2	30.1	19.77
250	417	22.5	29.6	19.08

从表 4-13 中看出, 苧麻纤维经过浓碱改性处理后, 织物的物理机械性能和染色性能发生较大变化, 具体表现在: 随着氢氧化钠溶液浓度的增大, 苧麻织物断裂强力逐渐下降, 断裂伸长率逐渐提高, 织物发生收缩变形, 手感变得柔软厚实, 红花红色素的上染百分率也逐渐增大; 但当氢氧化钠溶液浓度超过 200g/L 后, 这种增大的趋势变得缓和, 红色素的上染百分率反而有所降低。

苧麻纤维经氢氧化钠溶液处理后, 增大了结构单元间的空隙, 范德华力、氢键作用减弱, 结构单元间的可移动性增加; 另一方面, 因 Na⁺带着水分子渗入晶区, 造成晶区含量下降, 部分极性基团(如羟基等)反露, 极性基团之间的距离增大, 晶区内的氢键减弱甚至消失, 纤维及织物的断裂强度下降, 而断裂延伸度上升, 织物的染色性能得到改善。红色素的上染百分率和纤维的溶胀程度有关, 在一定温度下, 纤维素的溶胀程度随碱液浓度的增加而增加, 当到达某一浓度值时溶胀度达到最大值; 自此后, 浓度再增加, 溶胀度反而下降^[19]。

从表 4-13 中还可以看出, 当苧麻纤维经过浓碱改性处理后, 红色素的上染百分率能够提高 50% 以上, 苧麻织物的手感也得到改善。可见, 苧麻织物用红花红色素染色前, 先用氢氧化钠溶液进行改性处理, 可以较大程度的提高红花的利用率, 增加

染色深度。

4.3.2 纤维素酶改性及其染色

纤维素酶可以对苧麻纤维中无定形区及结晶区边缘的纤维素成分直接作用,使部分纤维素水解生成纤维二糖和葡萄糖而溶解于纤维素酶水溶液中。苧麻纤维在纤维素酶作用下,纤维的结晶度降低,无定形区增加,刚度降低,纤维变软。染料上染纤维,主要是上染到纤维的无定形区,纤维的无定形区增加,意味着纤维上容纳染料的空间增大^[28-32]。

苧麻织物经纤维素酶 cellusoft plus 改性处理后的各项机械性能指标,以及用红花染色后的红色素的上染百分率见表 4-14。

表 4-14 酶用量对苧麻织物物理机械性能和红色素上染百分率的影响

酶用量/%, o. w. f	断裂强力/N	断裂伸长率/%	织物收缩率/%	上染百分率/%
0	624	9.0	0	12.81
1	615	9.4	1.1	12.79
3	591	11.2	1.8	12.67
5	531	15.9	2.1	12.35
7	513	15.2	1.9	12.11
9	514	15.6	2.1	11.88
11	509	14.5	2.0	12.10

由表 4-14 看出,当纤维素酶 cellusoft plus 用量小于 7%, o. w. f 时,随着纤维素酶用量的增加,纤维素酶改性处理后的苧麻织物断裂强力逐渐下降,断裂伸长率逐渐升高,织物收缩率也逐渐增大;当纤维素酶用量达到 7%, o. w. f 以后,织物的机械性能变化趋于稳定,并没有随着酶用量的增加而继续增大。但通过观察红花红色素的上染百分率发现,纤维素酶用量的增加,对改善苧麻纤维的染色性能没有显著效果。这可能由于苧麻纤维的结晶度和取向度高,cellusoft plus 难以渗透到纤维内部,只能对纤维初生胞壁和次生胞壁的无定形区部分作用,而且作用温和,并没有显著改变苧麻纤维的结晶度;相反的,随酶用量的增大,纤维初生胞壁和次生胞壁的无定形区被分解破坏,红花的上染百分率反而有下降的趋势。经过纤维素酶 cellusoft plus 改性处理的苧麻织物,收缩变形的程度比碱处理小很多,织物纹路变得清晰,表面羽毛减少,手感变软。

可见,通过纤维素酶 cellusoft plus 改性处理来改善苧麻纤维的染色性能,提高红花利用率,效果是不显著的。

4.3.3 壳聚糖处理及其染色

壳聚糖是含氮的阳离子型聚合物,分子中含有大量的 $-NH_2$ 和 $-OH$,与纤维的亲性和性较好,可以溶入到纤维内部,纤维与壳聚糖的活性基团 $-NH_2$ 和 $-OH$ 以氢键或共价键结合后,相当于对纤维进行了阳离子化改性,能减少纤维上所带的负电荷,也即降低纤维的 ζ 电位负值,从而减小或克服染色过程中纤维上的负电荷对染料色素阴离子的库仑力,使染色速率提高,上染百分率增大^[34]。

苎麻织物经壳聚糖溶液处理后的各项机械性能指标,以及用红花染色后红色素的上染百分率见表4-15。

表4-15 壳聚糖用量对苎麻织物物理机械性能和红色素上染百分率的影响

壳聚糖用量 /%, o. w. f	断裂强力/N	断裂伸长率/%	上染百分率/% (pH=7)	上染百分率/% (pH=8)
0	624	9.0	12.81	12.81
0.3	620	9.6	11.30	13.02
0.6	625	9.4	10.49	14.57
0.9	611	9.1	8.37	15.10
1.2	631	9.4	8.10	15.23

注 a: 上染百分率一栏中的 pH 表示染液的初始 pH 值。

从表4-15中看出,苎麻织物经壳聚糖溶液处理后,织物的断裂强力和断裂伸长率几乎没有发生改变;目测观察到织物也没有发生明显的收缩变形。当染液的初始 pH=7 时,红色素的上染百分率不仅没有提高,反而随壳聚糖用量的增加,呈下降趋势。这可能是由于苎麻纤维用壳聚糖处理后,相当于对纤维进行了阳离子化改性;而红花红色素对苎麻织物的染色是在中性和弱酸性条件下进行的,红色素没有电离为阴离子状态,无法与纤维上的壳聚糖阳离子基团形成库仑引力,所以会出现上染百分率降低甚至是拒染的现象。

而当染液初始 pH=8 时,红花染色的初染阶段是在弱碱性条件下进行的,红色素分子中电离出 $-O^-$,受壳聚糖阳离子基团的吸引,红色素的上染速率加大,上染百分率提高。但是,苎麻织物在弱碱性条件下用红花染色,红色素在碱的作用下会发生色光变化,染色后织物的颜色偏黄,失去了红花的“真红”本色。

可见,苎麻织物用壳聚糖处理后,在初染条件为中性或弱酸性的情况下用红花染色,不会提高红色素的上染百分率。在初染条件为弱碱性的情况下,虽然可以提高红色素的上染百分率,但由于红色素在碱性染色条件下会发生色光变化,也不具有实际应用价值。因此,苎麻织物的壳聚糖处理,在改善红花红色素染色效果的应用上受到了限制。

4.3.4 本节小结

从以上的实验分析中看出, 苎麻织物用浓碱改性处理后, 可以改善织物的染色性能, 提高红花红色素的上染百分率, 改善染色效果; 而苎麻织物用纤维素酶改性处理或壳聚糖处理后, 对红色素染色效果的改善不明显。

4.4 红花红色素染色后处理及其对染色牢度的影响

4.4.1 稀土媒染处理及其对红花红色素上染百分率的影响

许多学者通过研究稀土在苎麻、羊毛、腈纶、涤纶、棉纤维染色中应用的实验结果, 普遍发现稀土具有增深、匀染等作用^[10]。稀土用于植物染料染色, 主要是起媒染剂的作用, 通过在纤维和染料之间形成络合, 提高染料的上染百分率和染色牢度。而林细姣等人发现^[11], 在植物染料染色中, 采用稀土后媒染法的染色效果较好。

稀土后媒染法染色对红色素上染百分率的影响结果见表 4-16。

表 4-16 稀土媒染对红色素上染百分率的影响

实验序号	稀土用量/%o. w. f	上染百分率/%
1	0	11.67
2	0.1	11.82
3	0.5	11.75
4	1.0	11.44
5	3.0	11.02

由表 4-16 看出, 在红色素对苎麻织物的染色过程中, 稀土的加入没有显著地提高红色素的上染百分率。实际上, 染浴中加入稀土, 目的是利用稀土特殊的电子层结构, 在植物染料和苎麻纤维之间形成“植物染料—稀土—纤维”络合物, 提高植物染料的上染百分率和染色牢度。但最新研究表明^[5], 红花红色素的结构中没有可供络合的五员环供电子基团, 两个羰基分别处在苯环的对位上, 而 1、2 位上的羟基和羰基之间也只能形成不稳定的四员环, 不具备络合条件。因此稀土对很多阴离子染料所起的增深作用, 在对红花的应用上表现不显著。

4.4.2 后处理对染色牢度的影响

丹宁酸可以作弱酸性染料、活性染料、中性络合染料染色时的固色剂^[12]。一些资料表明, 丹宁酸后处理有助于提高天然染料的耐光、耐洗色牢度^[13]。

无甲醛固色剂 DYC 可作活性染料、直接染料织物的固色剂, 经固色处理后, 可提

高织物的皂洗、汗渍、摩擦等染色牢度。

红花红色素对苧麻织物染色后的色牢度较差,这是大多数天然染料都有的缺陷。苧麻织物用红花染色后,再用丹宁酸和固色剂处理,探讨它们对提高红色素染色牢度的效果,并和稀土处理后苧麻织物的染色牢度作一比较。

各项染色牢度分述如下:

a: 耐洗色牢度 苧麻织物用红花红色素染色后,再经过不同的后处理,其耐洗色牢度的比较见表 4-17。

表 4-17 不同染色后处理的苧麻织物耐洗色牢度比较

染色后处理方法	皂粉洗涤			中性洗涤剂洗涤		
	变色级数	苧麻沾色级数	棉沾色级数	变色级数	苧麻沾色级数	棉沾色级数
未处理	1	2	1	2~3	3~4	2
稀土处理	1	2	1	2~3	3~4	2
丹宁酸处理	1	2~3	1	3	4	2~3
固色剂 DYC 处理	1	2~3	1	3~4	4	3

从表 4-17 中看出,苧麻织物经红花红色素染色后,不管是否经过固色处理,用普通皂粉洗涤后,皂洗牢度都很差,这跟皂粉洗涤液呈碱性、而红色素易溶于碱性溶液有关;无论染色苧麻织物经过何种后处理,在中性洗涤剂条件下的变色级数,比皂粉洗涤条件下的变色级数都提高一级半以上。在中性洗涤剂条件下,染色苧麻织物经丹宁酸和固色剂 DYC 处理后,比不经过后处理的织物,皂洗牢度都有所提高;而用稀土处理后对染色织物的皂洗牢度没有明显影响。

b: 耐摩擦色牢度 苧麻织物用红花红色素染色后,再经过不同的后处理,其耐摩擦色牢度的比较见表 4-18。

表 4-18 不同染色后处理的耐摩擦色牢度比较

染色后处理方法	摩擦牢度	
	干摩擦沾色等级	湿摩擦沾色等级
未处理	4	3
稀土处理	4	3
丹宁酸处理	4	3~4
固色剂 DYC 处理	4	3~4

从表 4-18 看出,苧麻织物用红花红色素染色后,其干摩擦牢度较好,能达到 4 级;湿摩擦牢度稍差,在 3 级左右;与未经过后处理的织物相比,经丹宁酸或固色剂 DYC 处理后,染色苧麻织物的湿摩擦牢度有所提高,干摩擦牢度没有明显变化;稀土

处理对红色素染色后苎麻织物的摩擦牢度几乎没有影响。

c: 耐汗渍色牢度 苎麻织物用红花红色素染色后, 再经过不同的后处理, 其耐汗渍色牢度的比较见表 4-19。

表 4-19 不同染色后处理的耐汗渍色牢度比较

染色后处理方法	汗渍牢度					
	碱液			酸液		
	变色 级数	苎麻 沾色	羊毛 沾色	变色 级数	苎麻 沾色	羊毛 沾色
未处理	1	1~2	1~2	3	3	3
稀土处理	1	1~2	1~2	3	3	3
丹宁酸处理	1	1~2	1~2	3	3~4	3~4
固色剂 DYC 处理	1	1~2	1~2	3~4	3~4	3~4

从表 4-19 中看出, 无论是否经过染色后处理, 红色素染色后苎麻织物的耐碱性汗渍牢度比较差, 这可能是因为碱性汗液会溶解织物上固着的红色素, 并有可能使红色素水解或变性, 而改变红色素的色光; 织物的耐酸性汗液的色牢度要比耐碱性汗液的色牢度稍好一些。经过固色剂 DYC 后处理后, 织物的耐酸性汗液的变色级数能提高半级, 而用稀土处理或丹宁酸处理, 对改善耐汗渍牢度没有明显效果。

d: 耐熨烫色牢度 苎麻织物用红花红色素染色后, 再经过不同的后处理, 其耐熨烫色牢度的比较见表 4-20。

表 4-20 不同染色后处理的耐熨烫色牢度比较

染色后处理方法	熨烫牢度							
	干压		潮压		棉沾 色等 级	湿压		棉沾 色等 级
	变色等级		变色等级			变色等级		
	立即 评定	4h 后 评定	立即 评定	4h 后 评定	立即 评定	4h 后 评定		
未处理	4	4	3	2~3	2~3	2~3	2	2
稀土处理	4	4	3	2~3	2~3	2~3	2	2
丹宁酸处理	4	4	3	2~3	2~3	2~3	2	2
固色剂 DYC 处理	4	4	3	2~3	2~3	2~3	2	2

从表 4-20 中看出, 无论用红色素染色的苎麻织物是否经过后处理, 对织物的耐熨烫色牢度都没有显著影响。总体来看, 染色织物的干压熨烫牢度较好, 这可能是红色素的耐热性较好^[1]; 但潮压和湿压熨烫牢度较差, 这可能是由于红色素在高温下会

转移到潮湿的贴衬棉布上,也使得棉布沾色等级也较低。

4.4.3 本节小结

综合看来,苎麻织物用红花染色后,耐洗涤牢度、耐汗渍牢度、耐潮压和湿压熨烫牢度较差,耐摩擦牢度和耐干压熨烫牢度稍好一些。染色织物经稀土处理后,对红色素的上染百分率和染色色牢度都没有显著影响;经丹宁酸处理和固色剂 DYC 处理后,能够使织物的耐中性洗涤剂洗涤牢度和耐湿摩擦牢度稍有提高。另外,固色剂 DYC 还能使织物的耐酸性汗液牢度有所提高。

红花作为一种天然染料,其色牢度不高是影响红花推广应用的瓶颈所在,所以在红花对苎麻织物的染色研究中,如何进一步提高其染色牢度,还有待于深入的研究探讨。

5 结论

1. 红花作为一种植物染料,其色素成份是在生物体内合成,合成过程对大自然无污染;红花还具有活血化淤、止痛等药用保健功效;苧麻是我国传统的纺织品,苧麻纤维具有许多优良特性,被誉为“天然纤维之王”。因此,研究开发苧麻织物的红花染色产品,使织物具有一定的保健功效,染色过程又不会对环境产生负面影响,具有一定的实际意义。

2. 红花红色素的提取,采用碱溶液法,用碳酸钠溶液提取,经正交实验分析得出的优化工艺为: Na_2CO_3 浓度 10g/L、温度 50℃、时间 50min。

3. 红花红色素对苧麻织物的染色工艺,经过实验探讨及对比分析,确定为染色温度为 60℃,初染阶段 pH=7、时间 30min,弱酸浴染色阶段 pH=6,时间 30min,固色阶段 pH=5、时间 10min。

4. 苧麻织物染色前用浓碱改性处理后,对改善红花红色素的染色效果具有较好的作用;而染色前用纤维素酶改性处理或壳聚糖处理后,对改善红色素上染性能的效果不显著。

5. 苧麻织物用红花红色素染色过程中,添加稀土,对提高红花的上染百分率和改善染色牢度几乎没有效果;苧麻织物用红色素染色后,再经过丹宁酸处理或固色剂 DYC 处理,能够使织物耐中性洗涤剂牢度和耐湿摩擦牢度稍有提高;固色剂 DYC 还能使织物的耐酸性汗液牢度有所提高。

6. 由于个人水平及时间和实验条件所限,本课题只对红花红色素的提取及其在苧麻织物上的染色作了初步研究,尚存在以下问题和不足之处:

(1) 红花由于受生长地区、采摘时间、花瓣含杂量等客观因素影响,红色素含量不稳定,且对酸碱较敏感,造成染色织物颜色重现性差;应考虑将红色素提纯干燥成固态粉末用于染色,以有利于工业化应用。

(2) 红花中的黄色素占花重的 30%左右,可以作为食用色素或蛋白质纤维的染料,应加以回收利用。

(3) 由于苧麻纤维的特殊超分子结构,红花红色素难以将纤维染透,而且天然染料本身色牢度不佳,所以在改善苧麻纤维染色性能和提高红花染色牢度等方面仍需要深入研究。

参考文献

- [1]王潮霞.天然染料的研究应用进展[J].染整技术.2002,24(6):15~18
- [2]董永春.天然染料及其染色[J].印染技术.1989(5):19~23
- [3]赖占钧,潘其辉编著.江西夏布[M].2002.中国科学技术文献出版社.北京
- [4]中国纺织工业发展报告[A](2001~2002).2002.中国纺织出版社.北京
- [5]榕嘉.红花素的化学结构和相关性能[J].丝绸.2002(3):23~25
- [6]周宏湘.天然染料染色技术发展[J].上海染料.1997(4):5
- [7]赵翰生著.中国古代纺织与印染[M].1997.商务印书馆.北京
- [8]孙云嵩.植物染色技术[J].丝绸.2000(10):24~27,29
- [9]周宏湘.东山再起中的红花[J].丝绸.1998(5):60~61
- [10]宋欣荣等.苧麻纤维染色过程中稀土络合剂的应用研究[J].印染助剂.2002,19(2):25~27
- [11]林细姣等.稀土在植物染料染色中的媒染应用研究[J].印染助剂.2002,19(1):27~30
- [12]陈溥等编.纺织染整助剂实用手册[M].2003.化学工业出版社.北京
- [13]榕嘉.常见植物染料的化学成份及医疗保健性能(下)[J].江苏丝绸.2002(2)
- [14]钱雯.天然染料色素及其应用[J].江苏丝绸.2003(2):9~11
- [15]孙鑫译.天然染料的利与弊[J].国外丝绸.2001(6):13~19
- [16]榕嘉.常见植物染料的化学成份及医疗保健性能(上)[J].江苏丝绸.2002(1)
- [17]江苏南,杨计军.天然色素化学及其在纺织品上的应用[J].印染.1997(6):35
- [18]王宪迎,任淑梅.绿色纺织品染整加工初探[J].印染.1998(8):8
- [19]王德骥编著.苧麻纤维素化学与工艺学[M].2001.科学出版社.北京
- [20]姜繁昌,邵宽等编.苧麻纺纱学[M].1986.纺织工业出版社.北京:9~11,18~48
- [21]朱世林编著.纤维素纤维制品的染整[M].2002.中国纺织出版社:444~450
- [22]戴瑾瑾,江祖平等.苧麻染色性能和颜色特征的研究[J].染整科技.1998(1):6~18
- [23]王黎明.苧麻纤维的染色性能研究[J].上海工程技术大学学报.1998,12(4):22~26,69
- [24]陈中华,颜慎等.改善苧麻染色得色量及其他性能的探讨[J].印染.1993,19(8):20~23
- [25]戴瑾瑾,江祖平等.苧麻染色性能的研究[J].染整技术.1998,20(2):7~12
- [26]蒲宗耀,陈松.苧麻染整攻关回顾[J].四川纺织科技.1999(4):1~5
- [27]熊和平译.苧麻行业中的难题[J].中国麻作.2001,23(1):44~46

- [28] 万振江等. 苎麻纤维碱处理工艺研究[J]. 纺织学报. 2002, 23(3): 44~45
- [29] 祝海霞, 樊增禄. 苎麻织物的纤维素酶整理工艺探讨[J]. 针织工业. 2003(3): 90~92
- [30] 王小明. 苎麻织物的纤维素酶处理探讨[J]. 印染助剂. 2000, 17(2): 29~30
- [31] 李振华, 郑光洪等. 用于改善苎麻织物服用性能的纤维素酶的研究[J]. 天津纺织工学院学报. 1997, 16(1): 49~55
- [32] 刘建中, 许玲等. 苎麻织物酶变性前后的扫描电镜观察分析[J]. 染整技术. 1994(3): 19~20, 44
- [33] 刘岩, 吕家麟. 阳离子技术用于苎麻织物提高染色性能的研究[J]. 山东科学. 1997, 10(2): 22~25
- [34] 许树文等编著. 甲壳素·纺织品[M]. 2002. 东华大学出版社. 上海
- [35] 毛明富, 封学军等. 改性织物的性能[J]. 印染. 1999(5): 12~14
- [36] 徐穆卿编. 印染试化验[M]. 1983. 纺织工业出版社. 北京
- [37] 王菊生, 孙铠主编. 染整工艺原理(第一册)[M]. 2001. 中国纺织出版社. 北京: 122~124
- [38] 汪荣鑫著. 数理统计. 1986. 西安交通大学出版社. 西安
- [39] 吉田富太郎(日). 日本植物染色谱[M]. 昭和五十五年. 染织生活社. 京都
- [40] 程万里. 天然染料姜黄对真丝织物的染色性能研究[J]. 印染助剂. 2002(1): 31~34
- [41] 吴德意. 红花红色素的提取工艺及产品质量控制[J]. 化工进展. 2003, 22(1): 26~28
- [42] 沈静兰, 龚敏洲等. 红花的开发和利用[J]. 食品科技. 1999(6): 19~21
- [43] 陆国权等. 红花食用黄色素最佳提取条件及其理化性质研究[J]. 上海农学院学报. 2000, 18(2): 85~90, 100
- [44] 梁菊红. 植物染色研究[J]. 丝绸. 2001(8): 22~23
- [45] 宋欣荣等. 稀土在苎麻纤维染色中作用机理的研究[J]. 稀土. 2002, 23(3): 44~47
- [46] 黑木宣彦(日)著. 陈水林译. 染色理论化学(上册)[M]. 1981. 纺织工业出版社. 北京: 145
- [47] 周谨. 稀土在织物染色及后整理中的应用综述[J]. 四川丝绸. 2002(4): 26~28
- [48] Dr. deepiti Gupta. Mechanism of Dyeing Synthetic Fibres with Natural Dyes[J]. Colourage. 2000(3): 23
- [49] Neelam Singh S Jahan, K C Gupta. Dyeing Silk with Natural Dye[J]. Indian Textile Journal. 1996(1): 66
- [50] ML Gulrajani Deepiti Gupta S R Maulik. Studies on Dyeing with Natural

- Dyes[J]. Indian Journal of Fibre Textile. 1996(2):69
- [51]Dr. n Sekar. Natural Colorants an Introduction[J]. Colourage. 1999(7):57
- [52]Waikhom Anita Devi Dr Aamiya Gogoi, D P Khamikar. Effect of Natural Dye on Cotton[J]. The Indian Textile Journal. 1999(9):61
- [53]Mona Suri, Bbawna Sethi. Application of Selected Eco and Lac Dyes on Silk[J]. Colourage. 2000(4):36~40
- [54]Deepali Rastogi, Et Al. Application of Lac Dye on Cationised Cotton[J]. Colourage. 2000(4):36~40
- [55]Gupta D B, Gulrajani M L. Kinetic and Thermodynamic Studies on 2-Hydroxy 1, 4-Naphthoquinone(Lausone) [J]. JSDC, 1994, 110(3):112~115
- [56]Hendry G A F, Houghton J D. Natural Food Colorants[M]. 1992. Blackie and Son Ltd. Glasgow
- [57]The Society Dyers and Colourists[J]. Colour Index. 1971, 5(3):4623~4640
- [58]Brian Ashkenazi. Enzymatic Degradation for Surface Modification of Woven. Knitted Cellulose[J]. Colourage. 1992(6):34~36
- [59]Bhawana and Alka Goel. A Natural Dye for Silk Printing[J]. Indian Textile Journal. 1998(4):76
- [60]Farris R E. Kirk-Othme Encyel[J]. Chem Technol. 1979, 8(3):351~373
- [61]Clifford M N, Willson K C. Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beckenham[M]. 1972. Croom Helm Ltd
- [62]周立国. 食用天然色素及其提取应用[M]. 1993. 山东科学技术出版社. 济南
- [63]江苏南, 李云明. 天然色素在纯棉织物上的应用[J]. 印染. 1998(11):15
- [64]胡发浩, 张玲. 棉及真丝针织物的天然植物染料染色[J]. 针织工业. 1997(3):47
- [65]HT Deo BK Desai. Dyeing of Cotton and Jute with Tea as A Natural Dye[J]. JSDC. 1999(7/8):223
- [66]S. C Agarwal. Lac as A Natural Dye[J]. Indian Textile Journal. 1997(7):26
- [67]A Gogoi SSAhmed and N Barua. Natural Dyes and Silk[J]. Indian Textile Journal. 1997(8):64
- [68]Dr O Psingh. Natural Dyes[J]. Indian Textile Journal. 2000(1):42

致谢

在此论文完成之际，首先对我敬爱的导师樊增禄教授致以我最诚挚的谢意。导师对我多年来的谆谆教诲，以及对我研究生课题的悉心指导，使我顺利完成了硕士研究生阶段的学习，并掌握了一定的科学研究的基本方法和技能。

同时，也非常感谢服装学院邓咏梅老师的辛勤指导和热心帮助。在我研究生课题的完成过程中，邓老师提出了许多独到见解和提供了许多实验原料，甚至亲自参与部分实验过程，为我课题的顺利完成奠定了基础。

此外，衷心的感谢王树根老师、习智华老师、赵振河老师、王雪燕老师、狄群英老师、权衡老师、谭艳君老师、范立红老师及染整教研室全体老师的关心和帮助。也衷心的感谢袁辉、周立祥、张小红、陆少锋等同学的帮助。

再次对给予我关心和帮助的所有老师和同学表示深深的感谢！

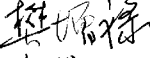
附件 1: 攻读学位期间发表的学术论文目录

吕如, 樊增禄. 酶处理对棉织物性能的影响. 印染. 2004, 30(1):18~19, 25

附件 2: 西安工程科技学院学位论文知识产权声明

西安工程科技学院学位论文知识产权声明

本人完全了解西安工程科技学院有关知识产权的规定, 即: 研究生在校攻读学位期间, 学位论文工作的知识产权归属西安工程科技学院。本人保证毕业离校后, 使用学位论文工作成果或用学位论文工作成果发表论时, 署名单位仍然为西安工程科技学院。学院有权保留递交的学位论文的复印件, 允许学位论文被查阅或借阅; 学校可以公布学位论文的全部或部分内容, 可以采用影印、缩印或其它复制手段保存学位论文。

学位论文作者签名: 
 指导教师签名: 
 日期: 2005. 1. 10

附件 3: 西安工程科技学院学位论文独创性声明

西安工程科技学院学位论文独创性声明

秉承学校严谨的学风与优良的科学道德, 本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知, 除了文中特别加以标注和致谢的地方外, 学位论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果, 不包含本人已经申请学位或他人已经申请学位或其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

学位论文与资料若有不实之处, 本人承担一切相关责任。

学位论文作者签名: 
 日期: 2005. 1. 10