

柳树叶天然色素的提取及用于真丝绸染色

陶永瑛

(罗莱家纺股份有限公司,江苏南通 226019)

摘要:研究了柳树叶天然色素的提取工艺及提取液对真丝绸的染色工艺。结果表明,用氢氧化钠溶液对柳树叶提取可提取到更多的色素。提取的优化工艺为:氢氧化钠 0.25 mol/L,提取温度 100 ℃,提取时间 60 min,柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比为 1:40。柳树叶提取液对真丝绸直接染色的优化工艺为:染液 pH 值 4.00~5.00,染色温度 80 ℃,染色时间 45~60 min,浴比 50:1。媒染可提高染色真丝绸的色牢度。

关键词:柳树叶;天然色素;提取;真丝绸;染色

中图分类号:TS193.6

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)05-0031-05

天然染料可从植物、动物或矿物资源中获得,是很少或未经化学加工的染料^[1]。在天然染料中,植物染料应用历史最悠久。柳树叶中含有很丰富的色素,如叶绿素、叶黄素等,柳树是我国古今往来最普遍的绿化树种之一,资源十分丰富,因此从柳树叶中提取色素并用于纺织品的染色具有现实的意义^[2-5]。植物染料的提取除了可使用有机溶剂外,碱性水溶液也可从植物中提取到更多的有色成分^[6]。本文主要研究了用氢氧化钠水溶液提取柳树叶天然色素的工艺及柳树叶提取液对真丝绸的染色工艺,测定了染色真丝绸的相关染色牢度性能。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

材料:市售 12102 全真丝练白双绉。

药品:氢氧化钠、碳酸钠、盐酸、硫酸铜、硫酸亚铁(均为分析纯),柳树叶(2012年8月采自江苏省南通市南川园新村)。

仪器:TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);Color-Eye3100 型测色配色仪(理宝科学器材有限公司);Y(B)571-II 型预置式色牢度摩擦仪及 YG(B)611-II 型日晒气候试验仪(温州大荣纺织标准仪器厂);GYROWASH415 水洗/干洗色牢度机(英国 James H Heal 公司);PHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 试验方法

收稿日期:2015-06-23

基金项目:江苏省产学研联合创新资金——前瞻性联合研究项目(BY2014081-02)

作者简介:陶永瑛(1964-),女,工程师,硕士,主要从事企业管理及生态家用纺织品的开发。

1.2.1 柳树叶天然色素的提取

氢氧化钠 0.25~0.35 mol/L,提取温度 80~100 ℃,提取时间 40~60 min,柳树叶与氢氧化钠溶液质量比量比 1:20~1:40,提取 1 次。将洗净烘干的柳树叶粉碎称重,加入氢氧化钠溶液,在规定温度条件下提取一定时间,冷却,过滤待用。

1.2.2 柳树叶提取液对真丝绸的直接染色

称取烘干并粉碎的柳树叶粉末 25 g,加入 0.25 mol/L 的氢氧化钠溶液 1 000 g,在 100 ℃条件下提取 60 min,冷却、过滤,将过滤液定容至 1 000 ml,染液浓度定为 25 g/L。将染液稀释浓度至 5~25 g/L,调节染色 pH 值 3.00~9.00,真丝绸室温入染,将染液温度升至 30~100 ℃,续染 15~120 min,染色浴比 50:1,染色后的真丝绸充分水洗,晾干。

1.2.3 真丝绸媒染染色

预媒染色:将润湿的真丝绸投入含有 1 g/L 硫酸铜或 3 g/L 硫酸亚铁的媒染浴中,分别于 60 ℃或 40 ℃的条件下媒染 45 min,取出后水洗,再投入到柳树叶染液中,按优化的直接染色工艺染色,降温,水洗,晾干。

同媒染色:直接将润湿的真丝绸投入含有 1 g/L 硫酸铜或 3 g/L 硫酸亚铁的柳树叶染液,按优化的直接染色工艺进行染色,降温,水洗,晾干。

后媒染色:先将真丝绸投入到柳树叶染液中,按优化的直接染色工艺染色,取出后水洗,再投入含有 1 g/L 硫酸铜或 3 g/L 硫酸亚铁的媒染浴中,分别于 60 ℃或 40 ℃的条件下媒染 45 min,降温,水洗,晾干。

1.3 性能测试

1.3.1 柳树叶提取液吸光度

将柳树叶提取液稀释一定的倍数,对应的提取剂也进行同样的稀释,以提取剂做标准溶液,用 TU-1901

双光束紫外可见分光光度计测定提取液的吸光度。

1.3.2 真丝绸染色效果

将染色的真丝绸叠成8层,用Color-Eye3100型测色配色仪测定染色真丝绸的染色效果,测试光源为D(65)光源,视觉为10°。其中,K/S值表示染色真丝绸的表面得色深度,值越大,颜色越浓;L*为明度值,值越大,表示颜色越淡;a*为红绿值,正值为红光,负值为绿光;b*为黄蓝值,正值为黄光,负值为蓝光;c*为彩度值,值越大,颜色越鲜艳;H°为色相角。

1.3.3 染色真丝绸染色牢度

耐晒色牢度按GB/T8427—2008《纺织品色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》方法3测定,耐摩擦色牢度按GB/T3920—1997《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定,耐皂洗色牢度按GB/T3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度》方法A(1)测定。

2 结果与讨论

2.1 柳树叶天然色素提取工艺

2.1.1 提取剂种类对柳树叶提取效果的影响

固定提取时的柳树叶与提取剂的质量比为1:40,在90℃的条件下用1%盐酸、1%碳酸钠和1%氢氧化钠溶液对柳树叶提取40min,用水提取时的温度为100℃,提取液在可见光区的吸收光谱曲线见图1所示,提取液对真丝绸直接染色的效果见表1所示。

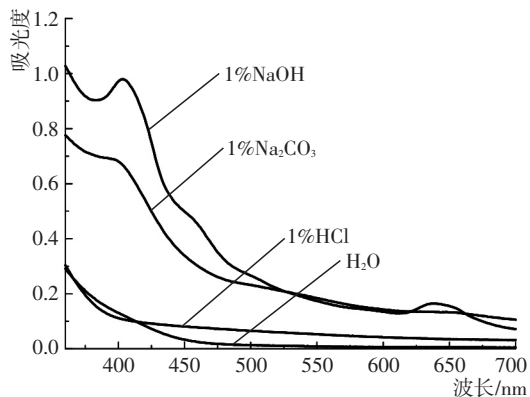


图1 不同提取剂柳树叶提取液可见光区吸收光谱曲线

表1 不同提取剂的柳树叶提取液对真丝绸直接染色效果

提取剂	K/S值	L*	a*	b*
1%NaOH	8.596	54.838	-4.306	24.922
1%Na ₂ CO ₃	1.908	64.971	1.404	15.880
H ₂ O	0.738	73.118	4.370	11.871
1%HCl	1.402	65.489	4.730	14.244

注:染色条件为染液浓度20g/L,染液pH值5.20~5.30,温度90℃,时间60min,浴比50:1。

从图1可看出,用氢氧化钠溶液对柳树叶进行提取,在可见光范围内,提取液在404nm及639nm右均有吸收峰且404nm左右的吸光度较高;用碳酸钠溶液、水及盐酸溶液进行提取,提取液在可见光区没有吸收峰。从表1可知,碳酸钠溶液、水及盐酸溶液柳树叶提取液直接染色真丝绸的K/S值较小,明度较大,带有红光及黄光;柳树叶用氢氧化钠溶液提取,提取液直接染色真丝绸的K/S值较大,明度较小,带有绿光及黄光且黄光较重,染色效果较好。综合考虑,选用氢氧化钠水溶液作为提取剂,以400nm处的吸光度来判断提取的效果。

2.1.2 正交试验优化柳树叶提取工艺

选择氢氧化钠用量、提取温度、提取时间、柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比4个因素,每个因素选取3个水平进行L₉(3⁴)正交试验优化柳树叶提取工艺,正交试验方案、试验结果及结果分析见表2所示。

从表2可看出,影响柳树叶提取液吸光度最大的因素是提取温度,其次为柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比,然后是提取时间,最后是氢氧化钠用量;影响染色真丝绸K/S值最大因素是提取温度,其次是柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比,然后是氢氧化钠用量,最后是提取时间;提取温度、柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比及提取时间均以水平3最好,氢氧化钠用量水平1最好。综合分析提取液吸光度及染色真丝绸K/S值,得出柳树叶提取的优化工艺为:氢氧化钠0.25mol/L、提取温度100℃、提取时间60min、柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比1:40。

2.2 柳树叶提取液真丝绸直接染色工艺

2.2.1 染液pH值对真丝绸染色效果的影响

固定其他条件,调节染液pH值分别为3.01、3.99、4.51、4.98、5.49、6.02、7.00、8.01、8.99,测定染色真丝绸的K/S值,结果见图2所示。

由图2可看出,随着染色pH值的增大,染色真丝绸的K/S值增大,当染液pH值为4.50左右时,染色真丝绸的K/S值达最大值,之后随着染液pH值的增加,染色真丝绸的K/S值快速下降。这是因为pH值太小,染料的溶解度下降,染料容易聚集,颗粒变大,甚至略有沉淀现象,染料不容易扩散到纤维内部,而pH值增加,染料沉淀现象减小,增加了染料在纤维中的扩散,但pH值太大,纤维带有的正电荷下降,染料和纤维之间离子键结合的量下降。因此,染色pH值选择4.50左右比较合适。

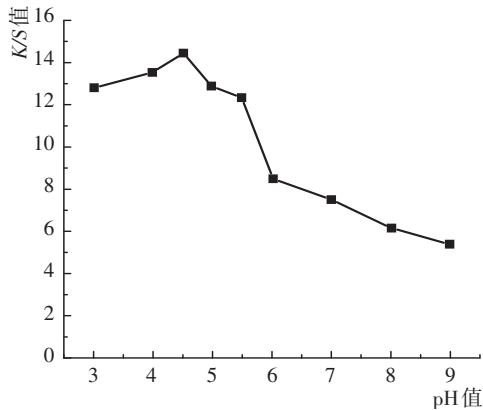
2.2.2 染色温度对真丝绸染色效果的影响

所示。

不同染色温度条件下染色真丝绸的 K/S 值见图 3

表 2 柳树叶提取 $L_9(3^4)$ 正交试验方案、结果及结果分析

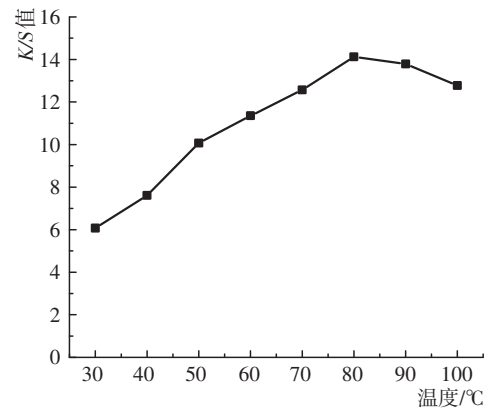
试验号	氢氧化钠/mol·L ⁻¹	提取温度/℃	提取时间/min	料液质量比(柳树叶:氢氧化钠溶液)	吸光度	K/S 值
1	0.25	80	40	1:20	0.867 3	11.974
2	0.25	90	50	1:30	1.079 5	12.043
3	0.25	100	60	1:40	1.144 3	12.532
4	0.30	80	50	1:40	0.903 3	11.855
5	0.30	90	60	1:20	1.077 0	11.899
6	0.30	100	40	1:30	1.105 6	12.354
7	0.35	80	60	1:30	0.914 7	12.047
8	0.35	90	40	1:40	1.098 0	12.076
9	0.35	100	50	1:20	1.057 6	12.344
吸光度	K ₁	1.030 4	0.895 1	1.023 6	1.000 6	
	K ₂	1.028 6	1.084 8	1.013 5	1.033 3	
	K ₃	1.023 4	1.102 5	1.045 3	1.048 5	
	R	0.007 0	0.207 4	0.031 8	0.047 9	
K/S 值	K ₁	12.183	11.959	12.135	12.072	
	K ₂	12.036	12.006	12.081	12.148	
	K ₃	12.156	12.410	12.159	12.254	
	R	0.147	0.451	0.078	0.182	



注:染液浓度 20 g/L,染色温度 90 ℃,染色时间 60 min,浴比 50:1。

图 2 染色 pH 值对真丝绸染色效果的影响

由图 3 可看出,随着染色温度的升高,染色真丝绸的 K/S 值逐渐增大,当染色温度 80 ℃时,染色真丝绸的 K/S 值达到最大,之后随着染色温度的升高,染色真丝绸的 K/S 值略有减小。这是因为染色温度增加,染料分子的动能增加,纤维溶胀程度增加,提高了染料在纤维中的扩散程度,染料的上染率增加,但温度太高,增加了染料分子从纤维表面解析的速度,反而使染料的上染量下降。综合考虑,染色温度选择 80 ℃比较合适。



注:染色 pH 值 4.50,其余条件同图 2。

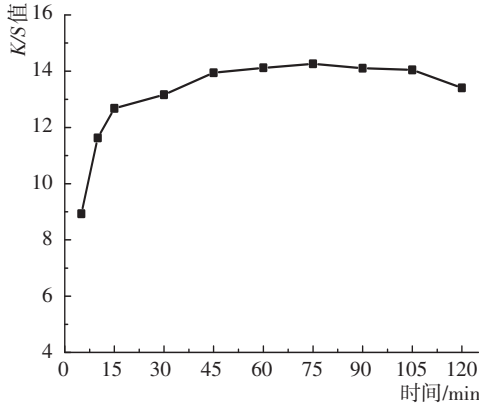
图 3 染色温度对真丝绸染色效果的影响

2.2.3 染色时间对真丝绸染色效果的影响

固定其他条件,仅改变染色时间,染色真丝绸的 K/S 值见图 4 所示。

由图 4 可看出,染色时间较短时,随着染色时间的延长,染色真丝绸的 K/S 值增加,当时间达 15 min 时,染色真丝绸的 K/S 值相对较高,但染色时间太短,染料扩散到纤维内部的效果较差,因此考虑到真丝绸的透染效果,染色时间不宜太短。从图 4 还可看出,当染色时间超过 60 min 后,随着时间的继续延长,染色真丝绸的 K/S 值增加幅度较小甚至略有下降,这是因为染色时间太长,染液中染料浓度下降,此时真丝绸从染

液中吸附染料的速率有可能小于染料从真丝绸上解吸速率。因此综合考虑,染色时间选择 60 min。

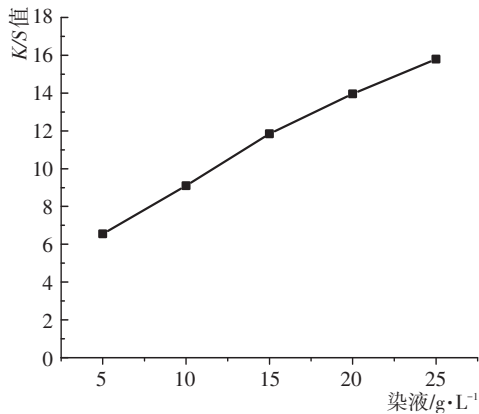


注:染色 pH 值 4.50,染色温度 80 °C,其余条件同图 2。

图 4 染色时间对真丝绸染色效果的影响

2.2.4 染液浓度对真丝绸染色效果的影响

固定染色的其他条件,仅改变染液的浓度,柳树叶提取液染色真丝绸的 K/S 值见图 5 所示。



注:染色 pH 值 4.50,染色温度 80 °C,其余条件同图 2。

图 5 染液浓度对真丝绸染色效果的影响

由图 5 可看出,随着染液浓度的提高,染色真丝绸的 K/S 值几乎呈直线增大,说明柳树叶提取液具有较好的提升性。

2.2.5 正交试验优化提取液真丝绸直接染色工艺

选择染色 pH 值、染色温度、染色时间、染液浓度进行 $L_9(3^4)$ 正交试验进一步优化柳树叶提取液对真丝绸直接染色的工艺。正交试验方案、结果及结果分析见表 3 所示。

由表 3 可看出,对染色真丝绸 K/S 值影响最大的因素是染液浓度,其次是染色温度,然后是染色时间,染色 pH 值影响最小。染液浓度 25 g/L 时 K/S 值最大,染色温度 80 °C 时 K/S 值最大,染色时间 45 min 与

60 min 时 K/S 值接近,染色 pH 值中 3 水平相差不大。综合分析正交试验的结果并结合单因素分析,得到柳树叶提取液对真丝绸直接染色优化的工艺条件为:染色 pH 值 4.00~5.00、染色温度 80 °C、染色时间 45~60 min、浴比 50 : 1,染液浓度可根据需要进行选择。

表 3 柳树叶提取液真丝绸直接染色 $L_9(3^4)$

正交试验结果及分析

试验号	pH 值	染色温度/°C	染色时间/min	染液 /g · L ⁻¹	K/S 值
1	4.00	70	45	15	11.201
2	4.00	80	60	20	13.233
3	4.00	90	75	25	15.008
4	4.50	70	60	25	15.146
5	4.50	80	75	15	11.307
6	4.50	90	45	20	12.989
7	5.00	70	75	20	12.391
8	5.00	80	45	25	15.463
9	5.00	90	60	15	11.291
K_1	13.147	12.913	13.218	11.266	
K_2	13.147	13.334	13.223	12.891	
K_3	13.048	13.096	12.902	15.206	
R	0.099	0.421	0.321	3.940	

2.3 媒染对真丝绸染色效果的影响

将硫酸亚铁、硫酸铜分别对真丝绸进行预媒染、同媒染及后媒染,真丝绸的染色效果见表 4 所示。

由表 4 可看出,与直接染色未媒染真丝绸相比,硫酸铜媒染,预媒法和同媒法染色真丝绸的 K/S 值均减小且同媒染下降较多,后媒染 K/S 值接近;预媒染色真丝绸的明度 L^* 值与直接染色真丝绸的接近,同媒染的增加而后媒染的下降;预媒及同媒染色真丝绸由直接染色未媒染带绿光转变为带红光,而后媒染绿光增加;3 种媒染方法均使黄光 b^* 值及彩度 C^* 值下降;预媒及同媒使染色真丝绸的色相角 H° 值下降而后媒增加。对于硫酸亚铁媒染,预媒法和同媒法染色真丝绸的 K/S 值减小且同媒下降较多、后媒染 K/S 值增加;染色真丝绸的明度 L^* 值媒染后均下降且以后媒染下降较多;预媒及后媒使染色真丝绸的绿光增加而同媒下降,染色真丝绸的黄光 b^* 值及彩度 C^* 值媒染后下降且同媒下降较少;预媒及后媒染使染色真丝绸的色相角 H° 值增加而同媒略有下降。

2.4 染色真丝绸的染色牢度

测定染色真丝绸的染色牢度,结果见表 5 所示。

由表 5 可看出,未媒染直接染色真丝绸干摩擦色牢度较好,达到 4—5 级,媒染使染色真丝绸的湿摩擦牢度略有提高。未媒染直接染色真丝绸具有较好的耐

皂洗色牢度,其褪色色牢度达3—4级,棉沾及丝沾色牢度达4级;媒染使染色真丝绸的棉沾及丝沾色牢度略有提高,硫酸铜媒染使染色真丝绸的褪色牢度从3—4级提高至4级,而硫酸亚铁同媒染反而使染色真丝绸的褪色牢度略有下降。未媒染直接染色真丝绸的耐晒色牢度较差,媒染使染色真丝绸的耐晒色牢度有了明

显提高,其中后媒染提高更明显,这是因为染料与金属离子形成络合物的聚集体颗粒大,比表面积减小,暴露在空气中的面积较小,从而改善了织物的耐日晒性能^[7]。综合表4及表5的结果可看出选择后媒染法染色染色的效果较好。

表4 媒染对真丝绸染色效果的影响

媒染剂	颜色	K/S值	L^*	a^*	b^*	c^*	H°
直接染色未媒染	绿黄色	14.568	49.377	-1.463	25.464	25.506	93.289
硫酸铜	预媒	9.053	49.405	1.483	21.035	21.088	85.968
	同媒	7.953	53.467	2.591	21.664	21.819	83.180
	后媒	14.390	42.278	-5.165	19.288	19.967	104.992
硫酸亚铁	预媒	11.672	46.530	-2.420	20.308	20.456	96.792
	同媒	9.978	46.845	-0.451	15.827	15.833	91.633
	后媒	17.602	38.444	-2.496	16.963	17.146	98.371

注:染液浓度20 g/L,染色pH值4.51,染色温度80℃,染色时间60 min,浴比50:1。

表5 染色真丝绸的染色牢度

单位:级

媒染剂	媒染方法	耐摩擦色牢度		耐皂洗色牢度			耐晒色牢度
		干	湿	褪色	棉沾	丝沾	
未媒染直接染色		4—5	4	3—4	4	4	1—2
硫酸铜	预媒染	4—5	4—5	4	4	4—5	3
	同媒染	4—5	4—5	4	4—5	4—5	3
	后媒染	4—5	4	4	4—5	4—5	3—4
硫酸亚铁	预媒染	4	4	3—4	4—5	4	2—3
	同媒染	4—5	4—5	3	4—5	4	3
	后媒染	4	4—5	3—4	4—5	4	3—4

3 结论

(1)氢氧化钠溶液对柳树叶提取的工艺为:氢氧化钠浓度0.25 mol/L,提取温度100℃,提取时间60 min,柳树叶与氢氧化钠溶液的质量比为1:40。柳树叶提取液对真丝绸直接染色的工艺为:染液pH值4.00~5.00,染色温度80℃,染色时间45~60 min、浴比50:1,染液浓度可根据需要进行选择。

(2)与直接染色未媒染真丝绸相比,媒染染色真丝绸的色光发生了变化,其中以后媒染染色的颜色最浓。

(3)柳树叶提取液直接染色真丝绸具有较好的耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度,但耐晒色牢度较差,媒染可提高染色真丝绸染色牢度,其中后媒染效果较好。

参考文献:

[1] 吴赞敏.天然染料的应用及发展趋势[J].纺织导报,

2012,(4):38—40.

- [2] 林曦,卢再红,蔡星,等.柳枝中药用成分的研究[J].杭州应用工程技术学院学报,2001,13(1):19.
- [3] 羊芹,杜泓璇,马尧,等.柳树叶的原花青素的抗氧化性研究[J].西南大学学报(自然科学版),2009,31(6):106—110.
- [4] 迟彩霞,陈洪玉,乔秀丽,等.柳树叶中原花青素的提取与含量测定[J].应用化工,2012,41(9):1588—1590.
- [5] 曲红光,魏凤辉,昌友权,等.柳叶茶抗氧化、降血脂保健作用研究[J].食品科学,2005,29(9):460—462.
- [6] Shaukat Ali, Tanvefr Hussain, Rakhahanda Nawaz. Optimization of alkaline extraction of natural dye from henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17(1): 61—66.
- [7] 姚丹丹,王春霞,储力群,等.云南草植物染料的提取及对真丝织物的媒染性能[J].印染,2009,35(22):29—31.

(下转第44页)

[12] 陈范才.现代电镀技术[M].北京:中国纺织出版社,2009.

业出版社,1999.

[13] 高加强,胡文彬.化学镀镍—磷镀层中磷含量的控制及性能研究[J].电镀与环保,2002,(1):1-4.

[15] 高加强,胡文彬.化学镀镍—磷镀层中磷含量的控制及性能研究[J].电镀与环保,2002,(1):1-4.

[14] 闫洪.现代化学镀镍和复合镀新技术[M].北京:国防工

Research on the Electromagnetic Shielding Fabric Preparation through Chemical Nickel-plating

ZHANG Meng¹, LI Yang²

(1.Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080,China;

2.Xi'an Polytechnic University, Xi'an, 710048, China)

Abstract: Choosing nickel sulfate and sodium hypophosphite as the main raw material, the electromagnetic shielding fabric was proceeded through chemical nickel-plating process. The fabric was pretreated to obtain the catalytic activity. The influences of the effects of chemical nickel-plating and fabric properties were analyzed. The optimal chemical nickel-plating formulations and process conditions were nickel sulfate of 20 g/L, hypophosphite of 35 g/L, sodium citrate of 20 g/L, ammonium chloride of 15 g/L, temperature of 60 °C and pH value of 9.

Key words: electromagnetic shielding; pretreatment; chemical nickel-plating

(上接第 35 页)

Extraction of Natural Dye from Willow Leaves and Dyeing on Silk Fabric

TAO Yong-ying

(Luolai Home Textile Co., Ltd., Nantong 226019, China)

Abstract: The extraction conditions for natural dye from willow leaves and the dyeing process of silk fabrics with the extraction dyes were studied. It was found that more natural dye from willow leaves could be extracted in sodium hydroxide solution. The optimum extracting conditions were as follows: NaOH 0.25 mol/L, extraction temperature 100 °C, extraction time 60 min, mass ratio of willow leaves and sodium hydroxide solution 1 : 40. The optimum conditions for the direct dyeing on silk fabrics were as follows: pH value 4.00~5.00, bath ratio 50 : 1, dyeing temperature 80 °C, dyeing time 45~60 min. The dyeing fastnesses of dyed silk fabrics were improved by mordanting.

Key words: willow leaves; natural dyes; extraction; silk fabric; dyeing

(上接第 39 页)

Preparation and Application of Blocked Waterborne Polyurethane Used as Crosslinker

ZHANG Yong-tao, ZHAO Zhen-he, BAI Hui-ying

(School of Textile & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The cross-linker of blocked waterborne polyurethane was prepared by polymerization, end-capping and self-emulsification using isophorone diisocyanate (IPDI) and polyether triol (330N) as raw materials, isopropyl alcohol as solvent and sodium bisulfite (NaHSO₃) as capping agent. The test results showed that it could effectively improve the rubbing fastness and washing fastness of pigment printing.

Key words: polyether ternary alcohol; blocking waterborne polyurethane; cross-linking agent