

壳聚糖对天然石榴皮色素上染棉织物的影响

徐红, 杨璐萍, 惠晶

(新疆大学 纺织与服装学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:探讨了天然石榴皮染液的提取方法,并对壳聚糖溶液处理后棉织物进行染色,探讨了壳聚糖浸渍处理的时间、温度和浓度对染色性能的影响。结果表明,天然石榴皮染液提取的最优工艺为:100 mL水中溶解7.2 g石榴皮,温度为80 °C,提取60 min,pH值为8~9,无须浸泡,直接提取;壳聚糖浸渍处理棉织物的最佳工艺为:壳聚糖浓度为1%,70 °C浸渍30 min;经过壳聚糖浸渍处理后的棉织物,用天然石榴皮染液进行染色,提高了染色织物的表面深度和耐摩擦色牢度,这对开发和利用天然染料上染棉织物有很大的价值。

关键词:壳聚糖;天然石榴皮;棉织物;染色性能

中图分类号:TS 193.62

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2014)11-0047-04

The Effects of Chitosan on Cotton Fabric Dyed by Natural Pomegranate Husk Pigment

Xu Hong, Yang Luping, Hui Jing

(College of Textile and Garment, Xinjiang University, Wulumuqi, Xinjiang 830046, China)

Abstract: The extracted method of natural pomegranate husk dye liquor was introduced, and cotton fabric finished by chitosan solution was dyed. The effects of time, temperature and concentration in chitosan dipping finishing on dyeing property were analyzed. The results show that the optimal process of extracting natural pomegranate husk dye liquor is that the concentration of chitosan is 1%, dipping time is 30 minutes and the temperature is 70 °C; the dyeing depth and rubbing fastness of cotton fabric dyed by pomegranate husk dye liquor after treated by chitosan are improved, and it has great value on developing and utilizing natural dyes to dye cotton fabric.

Key words: Chitosan; Natural Pomegranate Husk; Cotton Fabric; Dyeing Property

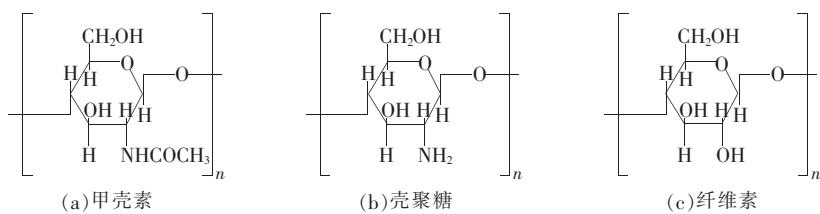
随着现代人类低碳环保意识的增强,以及追随返璞归真、自然健康的潮流趋势,合成染料的弊端已经日益显现,天然染料的优越之处又被消费者和染整工作者重新认识,但是天然染料上染纯棉织物时上染率低、色深度差等问题,也给研究者带来了一定的困扰^[1]。

壳聚糖是一种多糖高分子,是甲壳素在碱性条件下加热,脱去乙酰基后得到的一种高分子氨基多

糖^[2]。壳聚糖具有许多特殊的性能,如良好的生物降解性、生物相容性、无毒、无污染等。由于其与纤维素有相似的结构,因此常用于棉织物的

防皱免烫和抗菌整理等方面^[3-4]。甲壳素、壳聚糖和纤维素大分子的结构如图1所示。

我国的甲壳素资源丰富,产量潜



注:其中 n 为聚合度。

图1 甲壳素、壳聚糖和纤维素的分子结构图

作者简介:徐红(1960—),女,教授。主要从事纺织新材料、新工艺及新技术的研究。

力巨大,随着对壳聚糖高分子研究的进一步深入,它的用途也越来越广,如医用、农用、工业用、美容等方面,因此对壳聚糖的研究已经成为目前热门的很有价值的研究领域之一^[5,6]。

本文将壳聚糖用于纯棉织物的预处理,探讨了其对纯棉织物天然石榴皮染液染色性能的影响,希望能够找到一种既能保持天然染料上染纯棉织物无污染的优越性,又能提高天然染料上染率的有效方法。

1 试验

1.1 试验材料

织物:纯棉针织物(新疆芳婷针纺织有限公司)。

染化料:石榴皮(由新疆喀什新鲜石榴皮晒干得到);壳聚糖(脱乙酰度>90%,黏度<100 mPa·s),碳酸钠、氯化钠、磷酸三钠(以上3种为分析纯),醋酸,软水。

1.2 试验仪器

FA2004电子天平(上海精科公司天平仪厂),UV759S型紫外分光光度计(上海精科公司),DZKW-D-1电热恒温水浴锅(北京永光明医疗仪器厂),YB571-II摩擦色牢度仪(温州市大荣纺织仪器有限公司),HunterLab UltraScan PRO测色配色仪(美国Hunter公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 天然石榴皮染液的提取

取不同质量的石榴皮溶于100 mL软水中,在一定温度、pH值的条件下,煮一段时间,过滤并稀释,测吸光度。

1.3.2 壳聚糖溶液的配制

在温度为50℃条件下,将壳聚糖溶解在2%醋酸溶液中,其最大浓度为5 g/L,故配制5 g/L的壳聚糖溶液为母液。

1.3.3 壳聚糖溶液浸渍预处理棉织物

工艺流程:织物润湿(室温浸

润30 min)→壳聚糖浸渍预处理(浴比1:25)→纯碱中和(用量2 g/L)→水洗。

1.3.4 天然石榴皮染料染色

染色工艺处方及条件:

天然石榴皮染液	12%
NaCl	4%
Na ₃ PO ₄	5%
浴比	1:20

染色工艺曲线如图2所示。

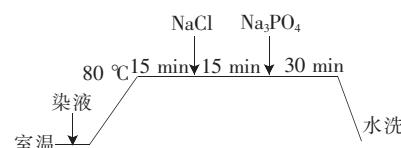


图2 染色工艺曲线

1.4 测试方法

1.4.1 K/S值

用HunterLab UltraScan PRO测色配色仪测定染色后织物的K/S值,每个织物测3次,取平均值。

1.4.2 耐摩擦色牢度

参照GB/T 3920—1997《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》,用YB571-II摩擦色牢度仪测试染色后织物的耐摩擦色牢度。

2 结果与讨论

2.1 石榴皮染液的提取

2.1.1 石榴皮用量的确定

在温度为70℃,pH值为8的条件下,取不同质量石榴皮溶于100 mL软水中,直接煮60 min,然后提取染液,过滤并稀释。在410 nm波长下测定染液吸光度,结果如图3所示。

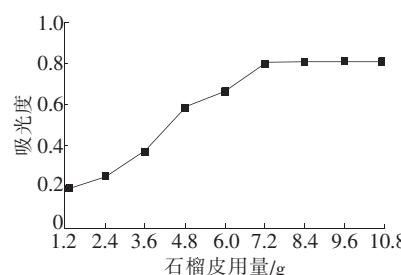


图3 石榴皮用量对提取染液吸光度的影响

由图3可知,当石榴皮用量小于7.2 g时,随着用量增加,吸光度随之增大;当用量大于7.2 g后,随着用量增加,吸光度增加趋势不明显,这是因为石榴皮色素溶解度达到饱和。并且,石榴皮用量在7.2 g时,试验重现性较好,因此确定最佳石榴皮提取用量为7.2 g,经染料色素含固量的测定,此染液浓度为12%。

2.1.2 石榴皮染液提取条件的确定

石榴皮染液提取的影响因素除了石榴皮用量,还有温度、时间、pH值以及浸泡方法等,在最佳石榴皮用量7.2 g的条件下,通过设计正交实验确定石榴皮染液提取的最优工艺,结果如表1、表2所示。

表1 石榴皮染液提取的正交实验设计

水平	A	B	C	D
	温度/℃	时间/min	pH值	浸泡方法
1	60	60	4.0~5.0	不浸泡,直接煮
2	80	80	6.5~7.0	凉水浸泡24 h,再煮
3	100	100	8.0~9.0	40 ℃浸泡24 h,再煮

由表2可知,石榴皮色素提取影响因素大小的顺序为:pH值>温度>时间>浸泡方法。酸碱性对提取量影响最大,随着pH值增大,石榴皮色素吸光度明显提高。由分析可以得到最优提取方案为:80℃,60 min,pH值为8~9,先凉水浸泡24 h再煮的方法。其中,提取方法对石榴皮色素提取的影响最小,考虑到成本、操作方便、时间等因素,选择不浸泡,直接煮的方法。

2.2 壳聚糖浸渍预处理工艺参数的优化

参照工艺1.3.3及1.3.4,按照表3设计正交实验,并进行极差分析,优选工艺参数,结果如表4所示。

表2 石榴皮染液提取正交实验结果

试验号	A	B	C	D	吸光度
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	0.748
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	0.744
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	1.086
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	0.836
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	0.988
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	0.846
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂	0.951
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃	0.426
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁	0.591
\bar{K}_1	0.859	0.845	0.673	0.775	
\bar{K}_2	0.890	0.719	0.723	0.847	
\bar{K}_3	0.656	0.835	1.008	0.783	
极差 R	0.234	0.126	0.335	0.072	
优水平	A ₂	B ₁	C ₃	D ₂	
优组合	A ₂ B ₁ C ₃ D ₂				
主次顺序	CABD				

表3 壳聚糖浸渍预处理正交实验设计

水平	A'	B'	C'
	浓度/%	时间/min	温度/℃
1	0.5	20	50
2	1.0	30	60
3	2.0	40	70

表4 壳聚糖浸渍预处理正交实验结果

编号	A'	B'	C'	K/S值
1	A' ₁	B' ₁	C' ₁	0.72
2	A' ₁	B' ₂	C' ₂	0.87
3	A' ₁	B' ₃	C' ₃	0.75
4	A' ₂	B' ₁	C' ₂	1.21
5	A' ₂	B' ₂	C' ₃	0.98
6	A' ₂	B' ₃	C' ₁	0.89
7	A' ₃	B' ₁	C' ₃	0.73
8	A' ₃	B' ₂	C' ₁	1.13
9	A' ₃	B' ₃	C' ₂	0.92
\bar{K}'_1	0.78	0.89	0.91	
\bar{K}'_2	1.03	0.99	1.00	
\bar{K}'_3	0.93	0.85	0.82	
极差 R'	0.25	0.10	0.18	
优水平	A' ₂	B' ₂	C' ₂	
优组合	A' ₂ B' ₂ C' ₂			
主次顺序	A'C'B'			

由表4中极差R可以看出,影响织物染色K/S值的因素影响大小顺序为:浓度>温度>时间。由于

极差分析不能判断误差是随机产生的还是试验因素导致的,所以以方差分析为准。利用SPSS19.0软

件对试验结果进行单变量方差分析验证,计算得,浸渍时间这一影响因素的离均差平方和最小($SSB=0.049$),对整个试验结果的影响最小,所以选择它作为误差估计项,检验其他因素作用的显著性,结果如表5所示。

根据表5,将时间作为误差项,K/S值为因变量进行方差分析,得到表6。

由表6中单因变量方差的均值分析可以得出,均值最大项为所要的最优值,因此得到壳聚糖浸渍处理棉织物的最优工艺为:壳聚糖浓度为1%,在70℃的条件下,浸渍30 min。

2.3 壳聚糖浸渍预处理后棉织物的染色性能测试

测试壳聚糖溶液浸渍预处理棉织物正交实验后织物的染色性能,结果如表7所示。

由表7可知,经过壳聚糖预处理的织物与未处理的织物相比,耐干摩擦色牢度和耐湿摩擦色牢度都有所提升,尤其是耐干摩擦色牢度。推测这主要是因为在弱酸性溶液中,壳聚糖大分子的氨基质子化,棉纤维被改性,含有季胺基染料,天然石榴皮染料在水溶液中被电离,与季胺基以结合力更强的离子键结合,从而提升了阴离子染料的上染牢度^[7-8]。壳聚糖的结构决定了它对天然石榴皮色素的亲和力比棉纤维大,用壳聚糖预处理后的纤维表面附着壳聚糖,染料易在纤维表面富集,因此K/S值提高^[9],推测使K/S值增大主要也是因为棉纤维被改性,上染率有所提高,但是增减有较大的差异,这可能是因为壳聚糖处理浓度、时间和温度的不同,导致壳聚糖在棉织物表面和内部的聚集多少不同,当浓度过高,溶液黏度较大时,壳

表5 方差分析主体间效应的检验结果

方差来源		III型平方和	自由度	均方	F	Sig.
截距	假设	7.471	1	7.471	465.651	0.002
	误差	0.032	2	0.016		
浓度	假设	0.092	2	0.046	1.899	0.345
	误差	0.049	2	0.024		
温度	假设	0.066	2	0.033	1.366	0.423
	误差	0.049	2	0.024		
时间	假设	0.032	2	0.016	0.660	0.602
	误差	0.049	2	0.024		

注:因变量为K/S值;Sig.是进行F检验的P值。

表6 方差分析结果

因素		均值	标准误差	95%置信区间	
				下限	上限
浓度	1	0.780	0.090	0.393	1.167
	2	1.027	0.090	0.639	1.414
	3	0.927	0.090	0.539	1.314
温度	1	0.873	0.090	0.486	1.261
	2	0.830	0.090	0.443	1.217
	3	1.030	0.090	0.643	1.417

注:因变量为K/S值。

表7 染色性能测试结果

编号	K/S值	耐摩擦色牢度/级	
		干摩	湿摩
未处理	0.69	2.5	2.5
1	0.72	3.0	2.5
2	0.87	3.0	3.0
3	0.75	3.5	3.0
4	1.21	3.5	3.5
5	0.98	3.5	3.0
6	0.89	3.5	3.0
7	0.73	3.0	3.0
8	1.13	3.5	3.5
9	0.92	3.0	3.0

聚糖会在织物表面形成一层膜，这样就会阻碍染料向织物纤维内部的转移^[10]。

3 结论

3.1 天然石榴皮染液的最佳提取工艺为:100 mL水中溶解7.2 g石榴皮,80 ℃条件下,提取60 min,pH值为8~9,无须浸泡,直接提取。

3.2 壳聚糖浸渍预处理棉织物的最佳工艺为:壳聚糖浓度为1%,70 ℃浸渍30 min。

3.3 经过壳聚糖浸渍处理后的棉织物,用天然石榴皮染料进行上染,可以提高染色织物的表面染色深度和耐摩擦色牢度,这对开发和利用天然染料上染棉织物有很大

的利用价值。

参考文献

- [1]董绍伟,周秋宝.天然石榴皮染料的提取及在真丝织物上的应用[J].印染,2004(18):4~6.
- [2]张幼珠.纺织应用化学[M].上海:东华大学出版社,2009:79~80.
- [3]邓炳耀,高卫东,姚静,等.壳聚糖抗菌整理棉织物的服用性能[J].丝绸,2006(1):30~31.
- [4]周文常.壳聚糖浸渍处理对棉织物染色性能的影响[J].印染,2007(23):30~32.
- [5]马海涛,袁琴华.壳聚糖在活性染料染色中的应用[J].上海纺织科技,2001,29(1):45~46.
- [6]王强,范雪荣,陈琦.壳聚糖改性棉织物染色动力学研究[J].纺织学报,2004(6):19~21.
- [7]郭莹娟,薛娟琴,张桀,等.质子化改性壳聚糖吸附硫酸根行为及其光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2014(1):78~81.
- [8]贾维妮,张瑞萍,乙永飞,等.石榴皮染料的提取及其在真丝染色中的应用[J].针织工业,2009(9):48~51.
- [9]王春梅,缪勤华.壳聚糖对棉针织物活性染料染色效果的影响[J].针织工业,2009(4):56~59.
- [10]杨辉,毛志平,曹万里,等.不同分子质量的壳聚糖对棉织物染色性能的影响[J].印染助剂,2002(1):41~43.

收稿日期 2014年3月28日

