

紫苏染料的提取及其对棉织物的染色工艺研究

董竹君, 姜鹏程, 姚金波*, 姜会钰

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 采用乙醇溶剂提取紫苏天然染料。通过单因素和正交试验得到: 乙醇浓度50%, 物料比1:10, 温度80℃, 时间120min时, 提取效果最好。以铝、铈、钇、镧、镨、钕、铈九种金属媒染离子为媒染剂, 采用预媒、同媒和后媒三种媒染方法对棉织物进行染色, 实验结果表明: 以10g/L的铝为媒染剂, 染色效果最佳, 染色工艺为: 温度60℃, 媒染剂用量3%, pH=3, 时间120min, 浴比1:30。染后织物的干、湿摩擦牢度为4-5级和4级, 日晒牢度可达到3-4级。

关键词: 天然染料; 提取; 紫苏; 染色; 棉织物

中图分类号: TQ611

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2019)02-0003-05

紫苏既是食物又属于药材其含有抗菌防腐, 对大肠杆菌、痢疾杆菌、葡萄球菌能起到抑制作用的成分^[1], 而其中的有效成分能够在提取时和紫苏色素一起溶于水, 染色时也可以附于纤维表面, 有益于人体健康。紫苏分布范围广、适应性强能够大范围种植。紫苏叶能散表寒, 发汗力较强可用于用于风寒表症, 当配合其他中药时可用于脾胃气滞、胸闷、呕恶。紫苏由于种类的不同染出的颜色有绿色和紫色, 紫苏含有九种花色苷, 花色苷赋予了植物多样的颜色, 拥有提高视力、抗癌、抗病毒的作用^[2-4], 而且紫苏属于中药药材, 有特殊香气, 对人体健康有很大好处。紫苏在近年来也被用于纺织品的染色, 它所具有特有香气拥有很大的发展价值, 从而紫苏叶中提取出来的色素称为紫苏花色苷, 是一种比较稳定的天然染料^[5]。

紫苏叶主要成分中含有丰富的花色苷类, 其中含有9种花色苷及顺式异构体, 含量最高的是紫苏素和丙二酰基紫苏宁^[6], 其他成分有紫苏醛、紫苏醇、薄荷酮、薄荷醇、丁香油酚、白苏烯酮等。花色苷是水溶性黄酮类色素中最重要的一类, 它赋予了水果、蔬菜、花卉等五彩缤纷的颜色, 从紫苏叶中提取的色素属花青素色素^[7], 和其成分中的紫苏醇、紫苏醛的主体化学结构图如图1。

该试验先对紫苏天然染料的提取工艺做了初步探究, 再将提取液用于棉织物染色, 研究在不同媒染方法和媒染剂作用下, 提取液对棉织物色光的影响, 并测定染色织物的K/S值、颜色特征值和各项色牢度。

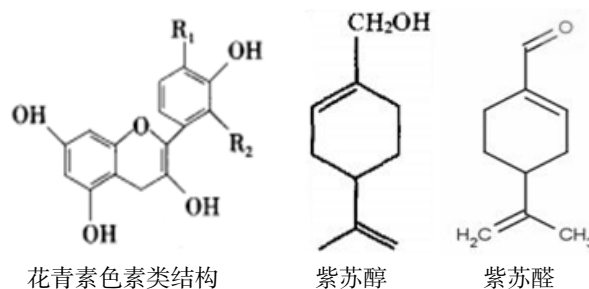


图1 紫苏结构

1 试验部分

1.1 材料

紫苏, 棉织物, 无水乙醇, 乙酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

LD型电子天平(福州华志科学有限公司), 常温染样机(厦门瑞比有限公司), 分析用粉碎机(上海豫明仪器有限公司), 旋转蒸发器(上海亚荣仪器有限公司), TU-1901紫外分光光度计(上海棱光技术有限公司), Datacolor400电子测色配色仪(美国Datacolor公司), TNESOR-27傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司), 循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司), 电热恒温鼓风干燥箱(上海豫

*通讯作者: 姚金波(1964-), 男, 教授, 研究方向: 天然染料染色及功能性挖掘关键技术。

明仪器有限公司)

1.3 紫苏天然色素的提取

为研究不同提取条件对紫苏天然染料提取效果的影响,首先进行单因素实验:称取适量的紫苏,用乙醇为提取剂,改变提取物料比,提取温度,提取时间,乙醇浓度对紫苏色素进行提取,将提取液过滤后进行旋蒸,充分去除有机溶剂并加入去离子水,保证旋蒸前后提取液体积不变,以此提取液作为染液备用。然后根据单因素实验结果设定设计四因素(温度,时间,物料比,乙醇浓度)的正交实验 $L_9(3^4)$ 。

1.4 紫苏天然色素的提取液对棉织物的染色工艺

采用不同的媒染剂和染色方法对棉织物进行染色。

本部分实验采用 La、Nd、Al、Er、Pr、Y、Sc、Yb 八种金属离子作为媒染剂,以最佳提取工艺提取的紫苏提取液作为染液,分别采用预媒染法、同浴媒染法、后媒染法染色,并与直接法染色作对比,以染色后织物的颜色深度 K/S 值为判定依据,从而确定最佳媒染方法和媒染剂。

为研究不同条件下对紫苏染色效果的影响,改变染色温度、媒染剂用量、染浴 pH 值、染色时间对棉织物进行染色,将染色后试样经水洗、皂洗、烘干后测定其 K/S 值和 L、a、b 值。

将确定好的媒染剂和媒染方法首先进行单因素染色实验:取浴比为 1:20 的染液若干份,每份溶液中加入 4g 棉纤维,分别置于 30℃、45℃、60℃、75℃和 90℃的水浴中浸染 60min;置于媒染剂用量 2%、3%、4%、5%和 6%的水浴中 70℃浸染 60min;置于 70℃水浴中浸染 40min、60min、80min、100min 和 120min;再将 pH 调为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 置于 70℃水浴中 60min;然后选择染色温度、媒染剂用量、染浴 pH 值、染色时间为影响因子,以染色后试样的 K/S 值和 L、a、b 值为判断依据,做正交实验选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验方案设计,由正交实验结果确定紫苏色素对棉染色最佳染色工艺。

1.5 测试方法

1.5.1 染液吸光度

采用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测定鱼腥草天然染料溶液的吸光度。

1.5.2 K/S 值及 L.a.b 值

将染色织物试样折叠成 3 层,采用 Datacolor110 型电脑测色仪测定试样上 4 个不同点的 K/S 值和颜色特征值,取平均值。测试条件为 D 光源,10° 视角。

1.5.3 染色牢度

耐磨擦色牢度按照 GB/T 3902—2008《纺织品色牢度耐摩擦色牢度》测定。

耐日晒色牢度按照 AATCC TM 16—2003《耐色光牢度》测定。

2 结论与讨论

2.1 紫苏提取工艺的确定

2.1.1 温度对紫苏色素提取的影响

紫苏提取液的吸光度在 50℃到 80℃处于上升阶段,之后便开始下降(见图 2)。实验温度的提高会使提取液中的紫苏色素活跃度提高,从而使紫苏色素能够更好的溶于溶液中,但是色素的浓度有上限,对于不同的天然染料其上限会有所不同,当达到上限时,温度的大小对吸光度的影响便会减弱,此时升温仅仅

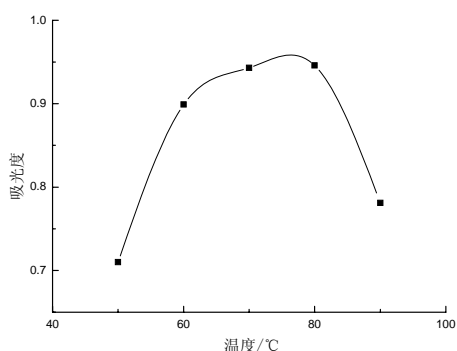


图 2 不同温度对紫苏提取液吸光度的影响

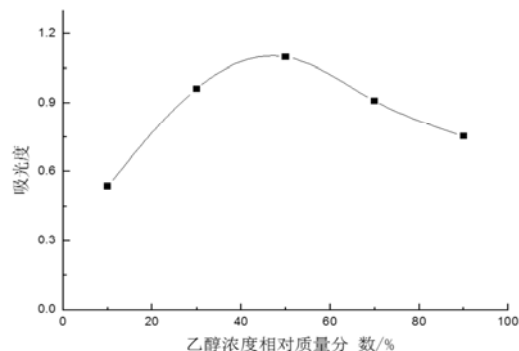


图 3 不同乙醇浓度对紫苏提取液吸光度的影响

会浪费能源而已。根据以上数据分析得紫苏色素的提取温度在 80℃。

2.1.2 乙醇水溶液中乙醇浓度对紫苏色素提取的影响

随着乙醇浓度相对质量分数的增加, 吸光度会先增加后减少(见图 3)。紫苏天然色素中花色素苷是水溶性黄酮类色素, 易溶于乙醇溶液, 但乙醇提及分数过高时, 会导致其他杂质大量析出, 如叶绿素等。由于叶绿素对光、氧不稳定, 染色棉织物在放置过程中容易变褪色。因此, 在提取过程中乙醇浓度相对质量分数不宜过高, 试验选择乙醇浓度提及分数为 50%。

2.1.3 提取时间对紫苏色素提取的影响

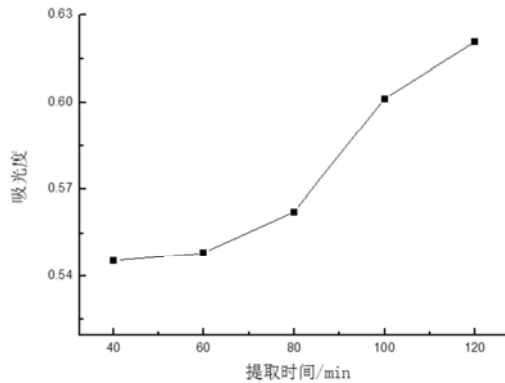


图 4 不同提取时间对紫苏提取液吸光度的影响

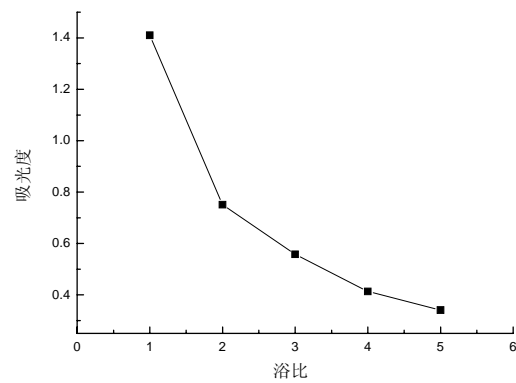


图 5 不同物料比对紫苏提取液吸光度的影响

紫苏提取时间与吸光度的关系是先缓慢上升后加速上升(见图 4)。紫苏色素的提取过程就是紫苏色素的渗透溶解过程, 紫苏色素从高浓度向低浓度渗透这一过程是需要时间的, 这是紫苏色素浓度上升的原因。根据实验数据紫苏色素提取时间得到提取时间从 80 分钟开始加速上升, 所以紫苏色素的最佳提取时间为 120 min。

2.1.4 物料比对紫苏色素提取的影响

随着物料比增大, 吸光度下降(见图 5)。并且物料比过高会造成紫苏提取液的浓度偏低, 对之后的实验会产生影响, 而且物料比过高不仅会造成水源的浪费还会使之后的分离过程中的能源浪费, 所以紫苏色素的物料比更不宜高过 1:20。综上所述紫苏色素提取液的浴比为 1:10。单因素实验并不能排除其他因素对这一数据的影响, 需要正交试验提供验证。

2.1.5 正交试验

实验中吸光度为提取液原液稀释 100 倍后在最佳吸收波长下所测, 每个数据都保持在同一条件下测量, 根据各组吸光度的数值计算出各条件下的 k 值、R 值(见表 1)。由表 1 的 R 数值可以看出影响紫苏色素提取液浓度的最主要因素是浴比, 其次是乙醇浓度、温度、时间。根据表中 k_1 、 k_2 、 k_3 的数值分析, 乙醇

表 1 正交试验设计及结果

实验号	温度(℃)	乙醇浓度(%)	浴比	时间(min)	吸光度
1	60	30	1:10	80	0.629
2	60	50	1:20	100	0.383
3	60	70	1:30	120	0.277
4	70	30	1:20	120	0.364
5	70	50	1:30	80	0.310
6	70	70	1:10	100	0.688
7	80	30	1:30	100	0.277
8	80	50	1:10	120	0.806
9	80	70	1:20	80	0.385
<hr/>					
K_1	1.289	1.270	2.123	1.324	最佳工艺: $A_3B_2C_1D_3$
K_2	1.362	1.499	1.132	1.348	
K_3	1.468	1.350	0.864	1.477	
R	0.179	0.229	1.259	0.123	

浓度影响因素较大, k_2 值最高, 乙醇浓度为 50%, 浴比这一影响因素在中部有最佳值, 浴比不是越大越好, 也不是越小越好, 基本上是在 1:10 附近; 温度这一因素有浮动, 但是最大值是 k_1 也就是 80℃; 时间因素影响变化则是随着时间的增长, k 值先增大后减小, 原因是时间的增长会使原本溶于提取液中的色素附于紫苏表面, 导致紫苏色素浓度降低。综上所述紫苏色素的提取条件为实验浴比为 1:10 提取温度 80℃, 提取时间为 120min, 乙醇浓度最佳值为 50%。

2.2 紫苏色素对棉织物染色工艺的探讨

2.2.1 媒染剂和媒染方法

对于预媒法, 采用 La、Nd、Al、Er、Pr、Y、Sc、Yb 八种金属离子作为媒染剂应用于紫苏色素对棉织物的染色过程后 (见表 2), Y 金属离子媒染后的棉织物的 K/S 值最大, 为 1.4269; 对于同媒法, 采用 La、Nd、Al、Er、Pr、Y、Sc、Yb 八种金属离子作为媒染剂应用于紫苏色素对棉织物的染色过程后, Al 金属离子媒染后的棉织物的 K/S 值最大, 为 4.1759; 对于后媒法, 采用 La、Nd、Al、Er、Pr、Y、Sc、Yb 八种金属离子作为媒染剂应用于紫苏色素对棉织物的染色过程后, Y 金属离子媒染后的棉织物的 K/S 值最大, 为 0.8343; 对于直接染色法, 染色后棉织物的 K/S 值为 0.9121。

表 2 不同媒染剂与媒染方法的 k/s 值

媒染剂	预媒法	同媒法	后媒法
La	1.1840	1.1288	0.6159
Nd	1.2563	1.2698	0.6412
Al	1.2231	4.1759	0.6018
Er	1.4269	1.3294	0.6113
Pr	1.0688	2.2312	0.6055
Y	1.6992	1.7178	0.8343
Sc	1.2993	2.9537	0.5559
Yb	1.2348	2.2850	0.6253
无媒染		0.9121	

由于 $4.1759 > 1.4269 > 0.9121 > 0.8343$, 因此在紫苏色素对棉织物的染色过程中为了获得最深的颜色效果, 应使用 Al^{3+} 同浴媒染法。

2.2.2 染色工艺的确定

表 3 染色正交试验设计及染色效果

编号	温度 (°C)	媒染剂用量 (owf)	pH	时间 (min)
1	60	2%	3	80
2	60	3%	5	100
3	60	4%	7	120
4	75	2%	5	120
5	75	3%	7	80
6	75	4%	3	100
7	90	2%	7	100
8	90	3%	3	120
9	90	4%	5	80
K_1	8.7879	7.7229	11.1995	5.0195
K_2	7.8104	8.3884	8.4666	8.0352
K_3	5.7413	6.2283	2.6735	9.2849
R	3.0466	2.1601	8.5260	4.2654

由表 3 可知, 4 种因子在紫苏色素对棉染色效果的影响程度依次为: 染色 pH > 染色时间 > 染色温度 > 媒染剂用量, 其中染色 pH 对紫苏色素对棉染色效果影响最大, 其次是染色时间。根据表中 K_1 、 K_2 、 K_3 对

实验结果分析可得: 对于染色 pH, 在 3、5、7 三种 pH 值下, 染色 pH 为 3 时 K 值最大, 即在此 pH 下紫苏色素对棉染色效果最好; 对于染色时间, 在 80min、100min、120min 三种染色时间下, 时间为 120min 时 K 值最大, 即在此时间下紫苏色素对棉染色效果最好; 对于染色温度, 在 60℃、75℃、90℃ 三种温度下, 温度为 60℃ 时 K 值最大, 即在此温度下紫苏色素对棉染色效果最好; 对于媒染剂用量 (owf), 在 2%、3%、4% 三种用量下, 媒染剂用量在 3% (owf) 时 K 值最大, 即在此用量下紫苏色素对棉染色效果最好。综上所述, 紫苏色素对棉染色最佳工艺为浴比 1:30, 温度 60℃, 媒染剂用量 3%, pH=3, 时间 120min。将最佳染色工艺染色后的织物测试耐摩擦色牢度和耐日晒色牢度, 测得干摩擦牢度为 3 级、湿摩擦牢度为 3~4 级, 耐日晒牢度为 4 级。

3 结论

(1) 紫苏色素用乙醇溶液提取时, 最佳提取工艺为: 料液比 1:10、乙醇水溶液中乙醇体积分数 50%、温度 80℃、时间 120min, 其中提取料液比对紫苏色素提取的效果影响最大, 其次是溶剂中乙醇的体积分数。提取液的最大吸收波长为 324nm。

(2) 采用 La、Nd、Al、Er、Pr、Y、Sc、Yb 八种金属离子作为媒染剂对棉织物进行媒染染色中, 采用 Al³⁺ 同媒法染色效果最好, 织物所获得的颜色最深。

(3) 在紫苏色素对棉织物进行染色时, 采用 Al³⁺ 同浴媒染法的最佳染色工艺为: 浴比 1:30, 温度 60℃, 媒染剂用量 3%, pH=3, 时间 120min。

(4) 最佳染色工艺染色后的织物耐日晒色牢度为 4 级、干摩擦牢度为 3 级、湿摩擦牢度为 3~4 级。

参考文献:

- [1] 张玲, 胡发浩. 天然植物染料与人类健康[J]. 山东纺织科技, 1997, (1): 45-48.
- [2] Mazza G, Miniati E. Introduction: Anthocyanins in Fruits Vegetables and Grains[M]. Boca raton: CRC Press, 1993. 10-55.
- [3] Francis F J. Handbook of Food colorant Patents[M]. USA: Westportpress, 1986. 77-90.
- [4] Gustim M, Wrolstad R E. Characterization of red radish anthocyanins[J]. Food Science, 1996, 61(27): 322-326.
- [5] 苑玉莉, 常雅宁, 俞建璞, 等. 紫苏中花色素的提取及储藏稳定性[J]. 华东理工大学学报, 2013, 04(2).
- [6] 焦林, 刘书华. 紫苏色素对亚麻织物的无媒染色工艺研究[J]. 印染助剂, 2011, 28(7): 47-50.
- [7] 张建波, 王升霞, 王炳, 等. 棉织物的天然染料媒染工艺研究[J]. 印染, 2005, 31(16): 8-11.

Extraction of Natural Colorants from Perilla and its Application to Cotton Fabric

DONG Zhu-jun, JIANG Peng-cheng, YAO Jin-bo, JIANG Hui-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: The natural dye of perilla was extracted by ethanol solvent. Through single factor and cross-examination test: the optimal extraction processes is ethanol concentration 50%, material ratio 1:10, temperature 80 ° C, time 120 min. The dyeing processer of cotton fabric with Aluminum, scandium, yttrium, lanthanum, praseodymium, neodymium, europium, ytterbium, nine kinds of metal mordant ions are used as mordant, which is dyed by pre-media, same medium and post-media. The experimental results show that: 10g /L aluminum is the mordant, the dyeing effect is the best, the dyeing process is: temperature 60 ° C, mordant dosage 3%, pH = 3, time 120 min, bath ratio 1:30. The dry and wet rubbing fastness of the dyed fabric is 4-5 and 4 grades, and the light fastness can reach 3-4 grades.

Key words: natural dyes; extraction; perilla; dyeing; cotton fabric