

文章编号:0253-9721(2007)08-0058-05

# 槐米染料的染色性能及对毛织物的染色工艺

侯秀良<sup>1,2,3</sup>,周启澄<sup>1</sup>,张新龙<sup>2</sup>,王璐<sup>1</sup>,贾舜华<sup>1</sup>,胡晓峰<sup>2</sup>,王善元<sup>1</sup>

(1. 东华大学 纺织学院,上海 201620; 2. 江苏省海澜集团,江苏 江阴 214426;

3. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

**摘要** 为研究槐米染料的产业化应用,测试了天然槐米染料的化学成分以及耐热、耐酸碱稳定性,分析了染色温度、pH值、媒染剂用量、染料用量等染色工艺参数对毛织物染色效果的影响,并测试了槐米染色毛织物的抗菌性能。研究表明:采用简单的制备方法,就能得到纯度高、耐热稳定性较好的槐米粉末染料;采用优化的铝预媒染色工艺可染得色泽鲜艳、牢度较好的黄色毛织物,且染色毛织物对金黄色葡萄球菌具有杀菌功能,对大肠杆菌、白色念珠菌具有抑菌作用。

**关键词** 天然染料;槐米;化学成分;稳定性;染色工艺;抗菌性;毛织物

中图分类号:TS190.643 文献标识码:A

## Dyeing behavior of natural Flos Sophorae buds dyes and its dyeing process for wool fabrics

HOU Xiuliang<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Qicheng<sup>1</sup>, ZHANG Xinlong<sup>2</sup>, WANG Lu<sup>1</sup>, JIA Shunhua<sup>1</sup>,  
HU Xiaofeng<sup>2</sup>, WANG Shanyuan<sup>1</sup>

(1. College of Textile, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Heilan Group, Jiangyin, Jiangsu 214426, China; 3. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** For commercial application of Flos Sophorae buds dyes (FSBD), its chemical composition and resistance to heat, acid and alkali were tested, and the effects of dyeing processes such as temperature, pH value, the dosage (o. w. f) of aluminum mordant and FSBD on the result of the dyed wool fabric were investigated. The anti-microbial activity of the dyed wool fabric with FSBD was tested also. The experimental results showed: the FSBD powder, which has high purity and good stability properties to heat and acid, can be produced by the simple and low-cost method; the yellow wool fabric with brilliant shade and good color fastnesses can be obtained by the optimized pre-mordant dyeing process with aluminum; the dyed wool fabric has bactericidal property against staphylococcus aureus and inhibitory effect against bacillus coli and Candida albicans.

**Key words** natural dye; Flos Sophorae buds; chemical composition; stability; dyeing process; anti-bacterial property; wool fabric

槐米含芦丁(rutin)8%~28%,另含槐花米甲素(sophorin A)、乙素(sophorin B)、丙素(sophorin C)及槲皮素(querctin)等<sup>[1]</sup>。其主要成分芦丁具有抗菌消炎、防止血管破裂和止血作用,对紫外线具有极强的吸收作用,而且具有很好的抗氧化作用。据考证,

我国宋代就采用槐米作黄色染料。随着石油资源的紧缺以及合成染料的环保、安全问题,人们对天然染料重新产生了浓厚的兴趣。文献[2-8]对槐米染色及其芦丁提取法进行了研究。本文在此基础上,测试了槐米染料的化学成分以及耐热、耐酸碱稳定性,

收稿日期:2006-11-23 修回日期:2007-04-12

基金项目:江苏省科技攻关项目(BE2004);江苏省博士后科研资助计划项目(0602006B)

作者简介:侯秀良(1968—),女,副教授。研究领域为毛、绒类纤维的结构与性能及天然染料应用。E-mail:houxl@mail.dhu.edu.cn。

分析了染色温度、pH值、媒染剂用量、染料用量等染色工艺参数对毛织物染色效果的影响,并测试了槐米染色毛织物的抗菌性能。

## 1 试验部分

### 1.1 材料

100%羊毛机织物(海澜集团),槐米,乙醇,甲醇,甲酸,冰醋酸,纯碱,硫酸铝钾。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 槐米粉末染料制备

以水为溶剂,用碱溶酸沉方法<sup>[5]</sup>提取槐米色素,并用喷雾干燥方法制得粉末染料。

#### 1.2.2 高效液相色谱(HPLC)仪器及条件

采用WATERS公司2695型高效液相色谱仪,WATERS 996检测器,Lichrospher G18色谱柱。流动相为甲醇、0.5%甲酸,梯度洗脱程序见表1,流速0.5 mL/min;柱温35℃;进样量5 μL;运行时间30 min;DAD检测分析在350 nm。

表1 槐米染液梯度洗脱程序

Tab.1 Gradient program of eluent used to dye liquor extracted from Flos Sophorae buds

时间/min	甲醇/%	0.5%甲酸/%
0	20	80
1	20	80
20	80	20
30	100	0

#### 1.2.3 槐米染料DSC分析

采用美国Perkin Elmer公司的DSC PYRIS-1测试槐米染料的耐热稳定性。将适量槐米染料水溶液装入铝坩埚并密封好后,以5℃/min升温速率从5℃开始升温至210℃,采用氮气气氛,氮气流量20 mL/min。

#### 1.2.4 染色方法

采用RY-250/2常温型染样试验机对毛织物进行直接染色和铝预媒染色。铝预媒染工艺:KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O媒染剂用量1%~9%(o.w.f),40℃起染,升温速率1℃/min,升至80℃,保温60 min。染色方法:浴比1:25,槐米粉末染料用量0.5%~3%(o.w.f),40℃起染,升温速率1℃/min,分别升温至70、80、90、100℃,保温60 min。采用冰醋酸、纯碱调节pH值为3~7的不同染液,采用ZD-2型自动电位滴定仪测定pH值。

#### 1.2.5 染液吸光度与染料上染速率测定方法

采用澳大利亚Varian公司CARY 100型紫外-

可见分光光度计测试染液吸光度。在染色过程中,每隔一定时间从染浴中吸取0.5 mL染液,并给染浴中补加相同体积的缓冲液,以保持染液体积。通过测定染料在不同染色时间、温度条件下对织物的上染率来反映上染速率。上染率用残液法测定。

#### 1.2.6 染色试样颜色表征

染色毛织物试样的颜色特征值在CIE标准光源D<sub>65</sub>照射下由ColorEye<sup>®</sup> XTH测定。测定的指标有L、a、b、ΔE、K/S等。

#### 1.2.7 染色试样色牢度评定

耐洗色牢度采用SW-12A型耐洗色牢度试验仪,根据GB/T 3921.1—1997《纺织品耐洗色牢度:试验1方法》测定;耐摩擦色牢度采用Y571L(A)型摩擦色牢度仪,根据GB/T 3920—1997《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》测定;耐洗牢度的褪色等级按GB 250—64《染色牢度褪色样卡》评定,耐洗牢度及耐摩擦牢度的沾色等级按GB 251—64《染色牢度沾色样卡》规定评定;耐热压或熨烫色牢度采用YG605熨烫牢度仪,根据GB/T 6152—1997《纺织品色牢度试验耐热压色牢度》方法测定,熨烫温度(180±2)℃,熨烫时间15 s;耐罐蒸色牢度采用CORINO罐蒸机,罐内压力8 kPa。

#### 1.2.8 槐米染色织物抗菌性能测试

试验菌种3个:金黄色葡萄球菌 ATCC No.6538(革兰氏阳性菌)、大肠杆菌 ATCC No.8739(革兰氏阴性菌)和白色念珠菌 ATCC No.10231(假丝酵母属)。其中,金黄色葡萄球菌采用美国测试与材料协会ASTM E2149—2001《固着性抗菌剂抗菌活性的动态测试法》,大肠杆菌与白色念珠菌均采用美国纺织染色化学协会抗菌试验标准AATCC 100—2004《织物抗菌性能的定量评估方法》测试。槐米染色样品与未染色样品分别植菌后经37℃振荡培养24 h,并进行0 h、24 h的细菌数对比。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 槐米粉末染料化学成分分析

将0.1 g槐米粉末染料充分溶解于70%乙醇中,取适量溶液离心后,进行HPLC测试,结果见表2。其中保留时间为12.60 min的主峰为芦丁。可见所制备的槐米粉末染料主要成分是芦丁(95%左右)。

### 2.2 槐米染料的耐热稳定性

#### 2.2.1 DSC测试

图1为槐米染液DSC曲线。由图可见,槐米染

表 2 槐米粉末染料 HPLC 5 个峰的峰面积

Tab.2 Area of five main peaks of HPLC graph of Flos Sophorae buds dye powder

保留时间/min	峰面积	峰面积比例/%
8.85	2 058	0.72
9.43	1 182	0.41
9.80	703	0.25
12.60	270 364	94.73
14.10	11 093	3.89

液在 125.4 °C 处出现吸热峰,该峰起始温度 112.6 °C,结束温度 129.5 °C,目视经 DSC 测试后的槐米染液中的水分已全部蒸发,染料由黄色变为棕色,因此,槐米染料水溶液在 112 °C 以下是稳定的,当温度高于 125 °C 时,有可能发生热变化,槐米染液耐热稳定性至少适于羊毛织物的常温染色。

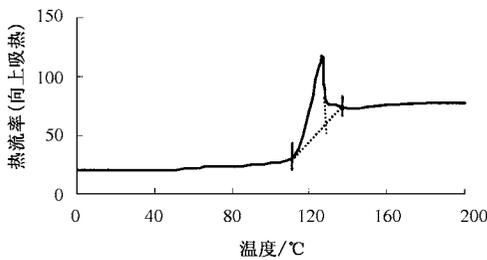


图 1 槐米染液 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of dye liquor extracted from Flos Sophorae buds

2.2.2 槐米染液在染色过程中的稳定性

图 2 为槐米染料染前、染后 HPLC 图对比。未染试样仅经过染色程序的槐米染液图 2(b)、铝盐预媒染色后残液图 2(c)、无媒染色后残液图 2(d) 的 HPLC 图与染色前染液 HPLC 图 2(a) 相比,除了峰面积变化外,未出现明显的新峰,因此,槐米染液成分在染色过程中是稳定的。

2.2.3 槐米染色织物的耐热稳定性

表 3 为槐米染色毛织物耐热压与耐罐蒸色牢度。可以看出,槐米染色毛织物耐热压与耐罐蒸色牢度较好,在后加工过程中耐热稳定性良好。

表 3 槐米染色毛织物耐热压与耐罐蒸色牢度

Tab.3 Color fastnesses of ironing and steaming of the dyed wool fabric with Flos Sophorae buds dyestuff 级

耐热压色牢度		罐蒸后评级						
原样变化	棉布沾色	原样变化	羊毛	腈纶	涤纶	锦纶 66	棉	醋酯
4	4~5	4	4~5	4~5	4~5	4	4	4

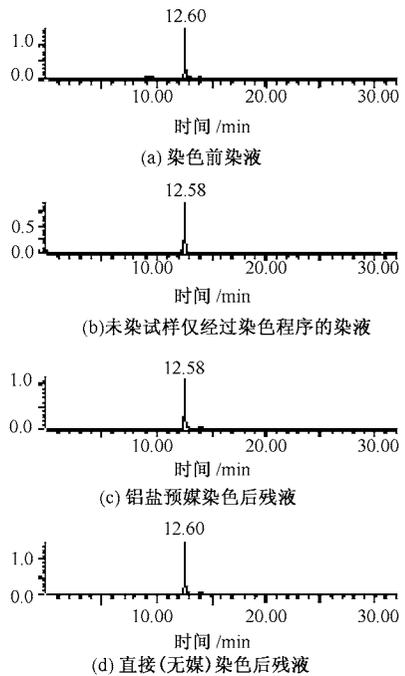


图 2 槐米染液染前、染后 HPLC 图对比(350 nm)

Fig.2 HPLC graphs of Flos Sophorae buds dye liquor (350 nm). (a) Before dyeing procedures; (b) After dyeing program without fabric sample; (c) After aluminum pre-mordant dyeing procedures; (d) After dyeing procedures without mordant

2.3 槐米染液耐酸碱稳定性

将槐米染料溶解于 70% 乙醇中,分成若干份,采用冰醋酸、纯碱调不同 pH 值,并测试其 UV/Vis 吸收,测试结果见表 4。可以看出,当 pH 值大于 7 时,槐米染液颜色变深变暗。

表 4 不同 pH 值的槐米染液的紫外/可见光吸收及颜色变化

Tab.4 UV/visible spectrum absorbance and color change of the dye liquor extracted from Flos Sophorae buds at different pH values

pH 值	$\lambda_{max}/nm$	吸光度	目视颜色
3.91	348	2.746	几乎无色
4.47	348	2.843	几乎无色
5.52	348	2.859	浅黄绿色
6.39	348	2.878	浅黄绿色
7.33	348	2.709	黄绿色
8.84	413	3.252	较深黄绿色
10.89	413	3.303	褐色

2.4 染色方法选择

图 3 为槐米铝预媒染染色和直接染色的上染率。由图可见铝预媒染色上染率比直接染色上染率高 8%,这说明槐米借助铝媒染剂可与纤维形成络合物,从而提高上染率。目视铝预媒染染色方法比直接染色方法所染毛织物颜色深,色泽明亮、鲜艳。荧光分光光度计测试表明,槐米铝预媒染毛织物在

波长365 nm的激发照射下,出现很强的荧光峰,发射波长峰值为536 nm,因此,铝媒染剂与芦丁形成的络合物在紫外光照射下发射的荧光有助于媒染织物颜色更亮。

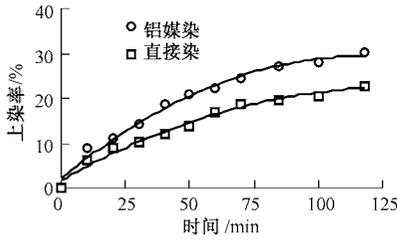


图 3 直接染色与铝预媒染色上染率对比

Fig.3 Uptake of Flos Sophorae buds dye in aluminum pre-mordant dyeing procedure and dyeing procedure without mordant

媒染染料有预媒、同浴、后媒不同的染色方法,本文分别采用这 3 种方法对毛织物进行染色。表 5 为不同染色方法所染毛织物的颜色特征值及摩擦牢度。

表 5 不同染色方法所染毛织物的颜色特征值及摩擦牢度

Tab.5 Color characteristic values and friction color fastness of the dyed wool fabric by the different method

染色方法	颜色特征值				摩擦牢度/级	
	L	a	b	$\Delta E$	干	湿
前媒	71.97	1.99	56.22	46.06	3	2~3
同浴	73.83	1.45	54.30	42.64	3	2
后媒	77.94	-3.16	39.71	28.59	4	4

可以看出,槐米铝预媒染色方法所染毛织物的  $\Delta E$  值大于同浴和后媒染色方法,且预媒染色方法毛织物湿摩擦牢度好于同浴染色方法,而后媒染色摩擦牢度较好是由于染色试样颜色很浅,因此,槐米染料染毛织物适于采用预媒染色方法。

### 2.5 染色温度对染色效果的影响

图 4 为染色温度对染色毛织物  $K/S$  值的影响。

可以看出,染色温度为90 °C时效果较好。

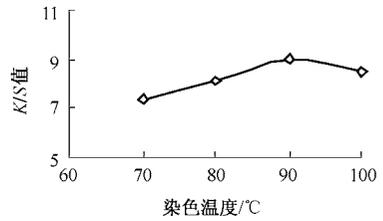


图 4 染色温度对染色毛织物  $K/S$  值的影响

Fig.4 Effect of the temperature on  $K/S$  value of the dyed wool fabric

### 2.6 染液 pH 值对染色效果的影响

采用铝预媒染色方法,研究染液 pH 值在 3~7 范围内对毛织物染色效果的影响,结果见表 6。可以看出,染液 pH 值为 3~5 时,染色织物色差  $\Delta E$  没有明显差异;随着染液 pH 值的增大, $\Delta E$  减小。进一步采用高效液相色谱仪 HPLC 对不同 pH 值的染后残液进行测试,并与未染布样,仅经过相同染色程序的染液(对照样)进行对比,结果见表 7。可以看出,不同 pH 值的染后残液与对照样有 5 个共有峰,染后残液 5 个共有峰的面积均小于对照样;当 pH = 5 时,染后残液 5 个峰的峰面积均最小,即染后残液中这 5 个化学成分的含量均最小,因此 pH = 5 为染液最佳 pH 值。

表 6 pH 值对染色毛织物颜色特征值的影响

Tab.6 Effect of pH value of dye liquor on the color characteristic values of the dyed wool fabric

染色 pH 值	颜色特征值			
	L	a	b	$\Delta E$
3	80.75	-2.87	40.22	24.65
4	82.89	-3.29	37.34	24.71
5	82.76	-3.77	37.48	24.92
6	81.58	-1.67	36.11	23.59
7	84.92	-2.94	30.77	17.95

表 7 不同 pH 值染后残液 HPLC 吸收峰与对照样对比

Tab.7 HPLC peaks of Flos Sophorae buds dye liquor after dyeing procedure at the different pH value compared with its control liquor

样品	峰 1		峰 2		峰 3		峰 4(芦丁)		峰 5	
	保留时间/min	峰面积	保留时间/min	峰面积	保留时间/min	峰面积	保留时间/min	峰面积	保留时间/min	峰面积
对照样	8.80	3 026	9.38	5 294	9.80	3 070	12.60	285 457	14.10	12 006
pH = 4	8.81	1 108	9.39	3 220	9.79	1 633	12.58	194 948	14.08	8 658
pH = 5	8.81	678	9.39	2 263	9.82	988	12.57	188 428	14.07	8 286
pH = 6	8.82	1 148	9.41	3 128	9.82	1 633	12.59	199 513	14.09	9 147
pH = 7	8.83	767	9.41	1 213	9.78	423	12.60	199 497	14.10	5 327

### 2.7 媒染剂用量对染色效果的影响

不同铝媒染剂用量 1%~9% (o.w.f) 对毛织物染色效果的影响见表 8。可以看出,随着媒染剂用量的增大,染色织物  $\Delta E$  增大;当铝媒染剂用量为 5% 时,染色织物  $\Delta E$  最大,此时,继续增加媒染剂的用量,  $\Delta E$  反而有下降趋势,因此,铝媒染剂用量选择 5% 较好。

表 8 媒染剂用量对毛织物染色效果的影响

Tab.8 Effect of aluminum mordant percent (o.w.f) on the color of the dyed wool fabric

媒染剂用量/ %(o.w.f)	$\Delta E$	耐洗牢度/级			摩擦牢度/级	
		原样变化	白棉布沾色	白毛布沾色	干	湿
1	60.4	4	4~5	4~5	4~5	3~4
2	62.5	4	4	4~5	4~5	2~3
3	69.7	4	4~5	4~5	4~5	2~3
4	70.0	4	4	4~5	4~5	4
5	74.0	4	4~5	4~5	4~5	3
6	73.7	4	4	4~5	4~5	3
7	72.9	4	4	4~5	4~5	4
8	72.6	4	4	4~5	4	3~4
9	69.7	3~4	4~5	4~5	4~5	2~3

### 2.8 染料用量对染色效果的影响

不同槐米染料用量(%,o.w.f)对染色毛织物颜色特征值及摩擦牢度的影响见表 9。可以看出,综合考虑颜色深度与摩擦牢度,槐米染料用量 1.5% 为好。

表 9 槐米染料用量对毛织物染色效果的影响

Tab.9 Effect of the percent of Flos Sophorae buds dye on the color of the dyed wool fabric

染料用量/ %(o.w.f)	颜色特征值				摩擦牢度/级	
	L	a	b	$\Delta E$	干	湿
0.5	68.58	-1.80	44.08	33.66	4	4
1.0	70.39	-0.76	55.42	44.10	4	3~4
1.5	72.96	4.84	69.60	58.93	4	3~4
2.0	74.22	8.02	75.03	64.34	3~4	2~3
2.5	74.82	10.82	78.42	68.49	2~3	2
3.0	74.40	11.06	81.84	71.39	2~3	2

### 2.9 槐米染色织物的抗菌性能

槐米铝预媒染色毛织物的抗菌性能见表 10。由表知槐米铝预媒染色毛织物对金黄色葡萄球菌抑菌率为 99.9%,杀菌率为 52.3%,具有明显的抗菌性,而对大肠杆菌、白色念珠菌具有抑菌性,没有杀菌性。

## 3 结 论

以水为溶剂,用碱溶酸沉方法制得的槐米粉末染料主要成分为芦丁,含量约达到 95%;槐米染料

表 10 槐米铝预媒染色毛织物的抗菌性能

Tab.10 Anti microbial properties of the dyed wool fabric by aluminum pre-mordant dyeing method

菌种	试样	0 h	24 h	抑菌率/ %	杀菌率/ %
		细菌数	细菌数		
金黄色葡萄球菌	染色样品		$3.0 \times 10^4$	99.9	52.3
	对照样品	$6.3 \times 10^4$	$3.1 \times 10^7$		
大肠杆菌	染色样品		$3.0 \times 10^6$	97.5	0
	对照样品	$1.7 \times 10^5$	$1.2 \times 10^8$		
白色念珠菌	染色样品		$3.0 \times 10^6$	75.0	0
	对照样品	$6.3 \times 10^4$	$1.2 \times 10^7$		

注:设 A=染色样品 24 h 的细菌数, B=对照样品 0 h 的细菌数, C=对照样品 24 h 的细菌数,抑菌率(%) =  $100 \times (C - A) / C$ ; 杀菌率(%) =  $100 \times (B - A) / B$ 。

的耐热稳定性较好,适于毛织物染色;染液的 pH 值为 3~6 范围内,染液颜色较稳定;而当 pH 值 > 7 时,染液颜色变深变暗;以颜色深度、色牢度为染色效果的评价指标,槐米染料染毛织物适于采用铝预媒染色方法,适宜的工艺:铝媒染剂用量 5%,染色温度 90℃,染液 pH 值为 5,染料用量 1.5%;槐米染色毛织物对金黄色葡萄球菌有杀菌性,对大肠杆菌、白色念珠菌具有抑菌性;槐米是一种值得推广的黄色天然染料资源。

FZXB

致谢 感谢江南大学研究生位丽完成了部分试验工作。

### 参考文献:

[ 1 ] 周家驹,谢桂荣,平建新.中药原植物化学成分[M].北京:化学工业出版社,2004:389-392.

[ 2 ] 余志成,陶尧定,周秋宝.天然植物染料槐米的染色性能研究[J].丝绸,2001(6):10-11.

[ 3 ] 孙云嵩.植物染色技术[J].丝绸,2000(10):24-27.

[ 4 ] 李世朋,王璐,李娟,等.天然槐米染料的精制及其对羊毛织物染色效果的影响[C]//第 25 届全国毛纺年会论文集.杭州:全国毛纺织产品调研中心,2006:26-30.

[ 5 ] 龚盛昭,何远伦.从槐米中提取芦丁的研究[J].中国资源综合利用,2003(1):22-24.

[ 6 ] 王立娟,李坚,张丽君.微波法提取槐米中芦丁的工艺条件[J].东北林业大学学报,2000,30(3):36-37.

[ 7 ] Chen Gang, Zhang Hongwei, Ye Jiannong. Determination of rutin and quercetin in plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 423: 69-76.

[ 8 ] 刘小柔,严启新,王存芳.槐米的高效液相色谱指纹图谱研究[J].时珍国医国药,2005,16(2):118-119.

[ 9 ] Daniela Cristea, Isabelle Bareau, Gerard Vilarem. Identification and quantitative analysis of the main flavonoids present in weld (reseda luteola L)[J]. Dyes and Pigments, 2003, 57: 267-272.