



# 环保型植物固色剂在棉织物天然染料染色中的应用

夏建明

(浙江纺织服装学院 染整技术研究所, 浙江 宁波 315211)

**摘要** 针对环保染色的市场需求,以天然植物为原料制备植物固色剂 ZF,研究其性能、固色机制及应用效果。通过对甲醛、重金属离子、致癌芳香胺等指标的检测分析,证实 ZF 不含有害物质;将其应用于棉织物的天然染料染色,发现可提高色牢度 0.5~2 级,固色前后棉织物的强力、毛效等性能不受影响。UV 和 TGA 分析结果表明,经该固色剂处理后的棉织物热稳定性不变,抗紫外线性能改善。通过 XRF、FTIR 和 SEM 等分析,推断该固色剂对天然染料在棉织物的固色以交联成膜为主,固色剂 ZF 所含的微量 Mg、Al 离子起辅助媒介作用。ZF 是环保、具有实用价值的植物固色剂。

**关键词** 植物固色剂;天然染料;色牢度;棉织物

中图分类号:TS 193 文献标志码:A

## Application of eco-friendly plant fixing agent on dyeing of cotton fabrics with natural dyes

XIA Jianming

(Institute of Dyeing and Finishing Technology, Zhejiang Textile and Fashion College, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract** For responding to market demand for environmentally-friendly dyeing, a plant fixing agent ZF is prepared from natural plant material, and its physicochemical properties, fixing mechanism and result of application were studied. It is showed by testing that ZF contains no harmful substances such as formaldehyde content, heavy metal ion or carcinogenic aromatic amines. Applying ZF to cotton dyeing with natural dyes, the color fastness of the dyed fabric increases by 0.5 - 2 grades, and the fixing process has little influence on capillary effect and bursting strength of cotton fabrics. The results of TGA and UV show that the fabrics' thermal stability of cotton fabrics treated with ZF changes little and their ultraviolet resistance is improved. It is assumed by XRF, FTIR and SEM examination that ZF forms film on the surface of fibers depending mainly depended on crosslinking and a tiny amount of metal ions Mg and Al inside the fixing agent ZF acts as auxiliary intermediate agent. Experiments show that ZF is an eco-friendly and effective fixing agent.

**Key words** plant fixing agent; natural dye; color fastness; cotton fabric

染料、助剂的合成及印染加工给人类健康及生态环境带来的危害越来越受到人们的重视,近年来,由天然原料提炼成的天然染料的应用和开发得到了广泛研究<sup>[1-6]</sup>。与合成染料相比,天然染料无毒、环保且具有良好的生物降解性,其市场前景十分广阔。然而天然染料通常存在上染率低和色牢度差等缺陷,使其推广受到了一定的局限。利用天然染料上染棉织物的方法主要有媒染法和直接染色法<sup>[7-10]</sup>,前者一般使用含重金属离子的传统媒染剂提高色牢

度,对环境不利,后者则通过化学合成的固色剂或者对棉进行化学改性等手段来提高天然染料的色牢度与上染率,这些固色剂和改性剂在合成和应用过程中有可能残留或者分解出对人体和环境有害的物质,从而失去真正意义上的天然性。

本文以天然植物为原料,经过提纯浓缩、复配等工序制成天然植物固色剂 ZF。其设想是:应用生物酶对棉织物进行前处理,通过天然染料染色,最后用植物固色剂固色,形成一个生态染色加工过程。虽

然当前天然染料完全替代合成染料还很不现实,但具有染色、药物、香料等多种功能的植物染料有着合成染料所不能比拟的优点。因此,进行与天然染料染色配套使用的天然助剂的开发和应用研究十分必要,天然植物固色剂也必将在高档功能性植物染料染色纺织品生产领域中拥有广阔的发展前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

18.5 tex 有机棉针织布;植物染料 Himalaya、Blue、Kavari、Mercury(陕西盛唐植物染料公司);复合精练生物酶(由果胶酶与少量蛋白酶、纤维素酶复合而成);天然媒染剂(天然高岭土等组成,含金属离子)、天然硅藻土、天然碱矿土、天然原料精练剂(宁波市鄞州华科纺织助剂公司);各类天然植物;27%  $H_2O_2$  等。

### 1.2 植物固色剂 ZF 的制备

通过对含有天然龙胶、芦荟等 30 多种植物榨出液的植物染料染色物固色效果的比对,选择固色效果比较好的植物榨出液进行提纯复配、浓缩,制成植物固色剂 ZF,过程为:植物粉碎→压榨→压榨液过滤→多种植物液复配→提纯浓缩→成品。

### 1.3 植物固色剂的生态性能检测

采用 GB/T 2912.1—1998 乙酰丙酮法检测植物固色剂中的甲醛含量。

利用 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司)对样品进行重金属元素分析。

采用 GCMS-QP2010 气相色谱和质谱联用仪(日本岛津公司)检测致癌芳香胺,并用 Waters 2695 高效液相色谱(美国 Waters 公司)进行验证分析。

### 1.4 色牢度、色变、毛效及顶破强力测试

皂洗牢度参照 GB/T 3921.4—1997、摩擦牢度参照 GB/T 3920—1997 进行测定。

固色前后色变情况用色差表示,色差(CMC DE)用 DataColor Spectra flash SF600plus-CT 仪(美国 DataColor 公司)测定,光源 D65 10 Deg。

毛效按 FZ/T 01071—1999 进行测定。

顶破强力按 GB/T 14800—1993 进行测定,测试仪器为 YQ(B)031T 型强力仪(温州大荣纺织仪器公司)。

### 1.5 紫外透过率(UV)测试

用 Lambda900 紫外/可见/近红外分光光度计(美国 Perkin-Elmer)对固色前后织物的紫外透过率进行

对比测试,扫描波长为 250~400 nm。

### 1.6 热重(TGA)分析

应用 Pyris 1 热重分析仪(美国 Perkin-Elmer)分析固色前后织物的热稳定性。升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围 30~500  $^\circ\text{C}$ 。

### 1.7 红外光谱(FTIR)分析

将固色剂 ZF 去除水分后用 AVATAR360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)进行分析,采用 KBr 压片法制样,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32。

### 1.8 扫描电镜(SEM)观察

取固色前后的织物样品,经镀金处理后用 JSM-5610 扫描电镜(日本电子)进行表面形貌观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 植物固色剂 ZF 的生态性

制备的天然植物固色剂性状:外观为浅棕色液体,含固量为 6.5%;pH 值为 4.7~4.8,易溶于水。

X 射线荧光光谱仪(XRF)对天然植物固色剂的检测结果:固色剂不含有害的铅、钴、铬、镍等重金属离子,含少量 K、Mg、Al 金属离子,其质量分数分别为 1.06%、0.062 3%、0.015 2%。

对该固色剂的甲醛及致癌芳香胺检测结果均为“未检出”。

天然植物固色剂原液有植物气味,用其处理的纺织品未发现有异味。

综上所述得出天然植物固色剂 ZF 是一种安全、环保的助剂。

### 2.2 植物固色剂 ZF 在有机棉上的应用

有机棉是继彩棉以后出现的天然环保型棉产品,其特点主要是在种植过程不用合成化学品(化肥、农药等),但由于有机棉只有白色,单一的色彩限制了有机棉的发展,若使用合成染料染色,有悖于生产有机棉的初衷。

本文采用生物酶法对有机棉针织物进行练漂,应用植物染料染色,并通过天然植物固色剂固色,生产真正天然环保的彩色有机棉,从而促进有机棉的发展。

#### 2.2.1 棉织物练染工艺

工艺流程:练漂—植物染料染色—皂洗—水洗—植物固色剂固色。

练漂:用 2% 复合精练生物酶,6%  $H_2O_2$ ,0.7% 天然硅藻土,1.5% 天然原料精练剂对棉针织物进行

练漂,用天然碱矿土调节 pH 值为 9~9.5,温度为 80 °C,时间为 90 min。练漂后织物白度 > 75%;毛效 > 11 cm/30 min。

染色及固色:4.0%天然染料、1.0%天然精练剂(作为匀染渗透剂)对棉织物染色,用 6.0%天然媒染剂,15%海盐做促染剂,浴比 1:20,温度 90~100 °C,时间 90 min。用 1.0%天然原料精练剂作为洗涤剂对染色后织物在 85 °C 皂洗 5 min。再经水洗后用 4%植物固色剂 ZF 在 40 °C 下处理 30 min。

本文采用的复合生物酶为耐 pH 值 9.5、耐双氧水 8%的生物制剂,以去除棉纤维上的果胶等杂质;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为环保漂白剂;天然硅藻土为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解促进剂,其中的微量金属离子对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 60~80 °C 区间的分解起到促进作用,实现 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 低温漂白;天然原料精练剂含从天然皂荚提取的表面活性剂和从植物提取的天然溶剂,起到渗透、乳化、增溶、洗涤等作用;碱矿土主要成分为碳酸钠和硅酸钠,用于调 pH 值及去杂作用;天然媒染剂由天然高岭土等组成,其中的金属离子起到媒染作用。整个过程均采用天然物质做助剂,实现加工的环保及产品的“天然性”。

### 2.2.2 植物固色剂的固色效果

表 1 示出经天然植物固色剂固色前后有机棉织物的色牢度及色差变化。可见,经过天然植物固色剂固色后,织物的皂洗牢度提高 1~2 级,摩擦牢度提高 0.5~1 级,个别天然染料染色样品经固色后色光有一定变化<sup>[8]</sup>,这可能是天然植物固色剂含有少量 Mg、Al 离子与天然染料形成金属配位键,使原有颜色发生一定变化。

表 1 固色前后织物的色牢度及色变情况

Tab.1 Color fastness and color change of cotton fabrics treated by fixing agent ZF

染料	固色方式	皂洗牢度/级		摩擦牢度/级		色差
		褪色	沾色	干摩	湿摩	
Mercury	不固色	2	2~3	2	1~2	0.24
	ZF 固色	3~4	4	3~4	2~3	(合格)
Kavari	不固色	2~3	2~3	2~3	2	0.30
	ZF 固色	3~4	4~5	4	2~3	(合格)
Himalaya	不固色	2~3	3	3	1~2	0.19
	ZF 固色	4~5	4	4	2~3	(合格)
Blue	不固色	2~3	2~3	2~3	2~3	0.60
	ZF 固色	4~5	3~4	4~5	3	(警告)

## 2.3 植物固色剂 ZF 的固色机制分析

### 2.3.1 红外光谱分析

对植物固色剂进行红外光谱分析,结果见图 1。由图中 3 393、1 319、1 100 cm<sup>-1</sup> 处的峰推测该植物固

色剂可能存在着羟基,由 3 600~3 000 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰以及 1 626.8 cm<sup>-1</sup> 处的强峰推断该固色剂可能还有伯胺基,其中胺基的 N—H 伸缩振动与羟基的 O—H 伸缩振动峰合并在一起形成 3 393 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰(3 600~3 000 cm<sup>-1</sup>),1 626.8 cm<sup>-1</sup> 处的峰则归结于 NH<sub>2</sub> 的面内变形振动;1 385.2、1 319.9 cm<sup>-1</sup> 处的 2 个峰可能分别为亚硝基 N=O 顺式异构体的伸缩振动及其反式异构体的伸缩振动。同时由于样品呈酸性,而谱图中 3 200~2 500 cm<sup>-1</sup> 区域出现的宽而散的典型羧基特征峰,或许暗示着该固色剂存在一定量的羧基,不过羧基的其他几个特征峰在该谱图中并不明显。

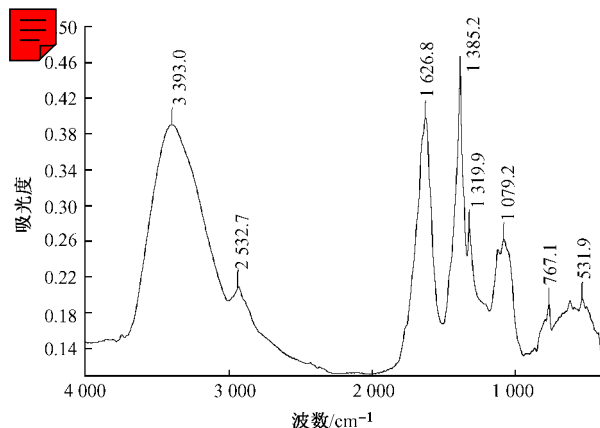


图 1 植物固色剂 ZF 的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of plant fixing agent ZF

从以上分析可知,该固色剂含有羟基、胺基或少量羧基,这些活性基团的存在为固色剂在纤维表面交联成膜提供了必要的条件。这些基团除自身交联成膜外,还可能与染料、纤维上的基团发生交联结合,也可与染料、纤维上的基团形成氢键和分子间力结合,使染色牢度提高。由此推测,植物固色剂 ZF 在织物表面形成薄膜可能是其固色的主要原因。

### 2.3.2 扫描电镜照片分析

图 2 为经植物固色剂固色前后织物的扫描电镜照片。可以看出,棉织物经固色后纤维表面有薄膜,从而证实了天然植物固色剂在纤维表面成膜的推测。由于纤维表面的薄膜将纤维上反应和未反应的染料包覆封闭,增加了织物表面的平滑度,减少摩擦因数,进一步防止了在湿摩过程中发生染料溶胀、溶解和脱落,提高了湿摩擦牢度,从而提高了摩擦牢度。

从元素分析看,天然植物固色剂含有 Mg、Al 等金属离子,是良好的天然媒染剂,它与天然植物染料及纤维的某些基团形成配位键,提高了纤维与染料

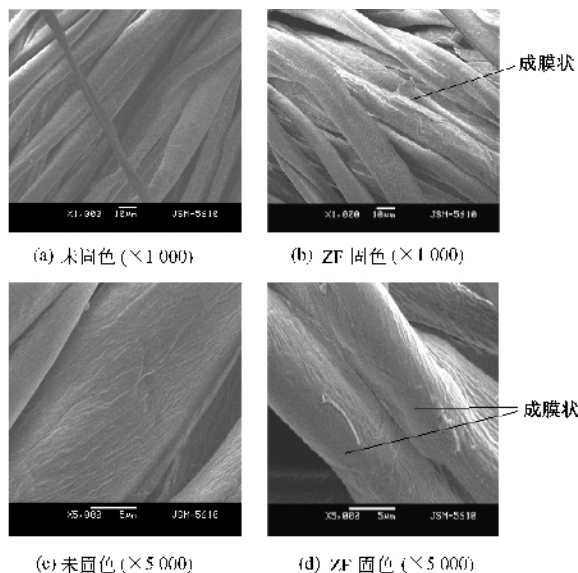


图 2 固色前后棉织物样品的表面形貌对比

Fig. 2 SEM images of cotton fabrics treated with fixing agent ZF. (a) Unfixing ( × 1 000 ); (b) ZF fixing ( × 1 000 ); (c) Unfixing ( × 5 000 ); (d) ZF fixing ( × 5 000 )

之间的结合力,有助于染色牢度的提高。

### 2.4 植物固色剂对棉织物各项性能的影响

#### 2.4.1 毛效及强力

对固色前后棉织物的毛效和顶破强力进行测试,结果见表 2。表中数据显示,织物经固色剂 ZF 处理后其强力基本不变,毛效略有下降但是下降很少,说明固色剂 ZF 对织物的吸湿性、强力等服用性能影响不大。

表 2 植物固色剂对棉织物毛效、强力的影响

Tab.2 Effect of fixing process on capillary effect and bursting strength

染料	固色方式	毛效/ ( $\text{cm} \cdot (\text{30 min})^{-1}$ )	顶破强力/ cN
Mercury	不固色	12.6	241
	ZF 固色	11.9	242
Kavari	不固色	12.7	238
	ZF 固色	12.5	235
Himalaya	不固色	12.3	239
	ZF 固色	11.8	235
Blue	不固色	12.4	242
	ZF 固色	12.2	242

#### 2.4.2 热稳定性

棉织物热重分析结果见图 3。由图可知,固色前后棉织物在主要裂解阶段的初始解裂温度基本一致。说明该固色剂对棉织物的热稳定性影响较小,固色前织物的失重率约为 70%,而固色后棉织物的失重率约为 60%,这可能是由于固色剂与染料分子

及棉织物表面纤维素大分子发生一定交联后,使固色后的棉织物经主要裂解阶段后残留的物质比较多,导致其主要裂解阶段的失重率降低。

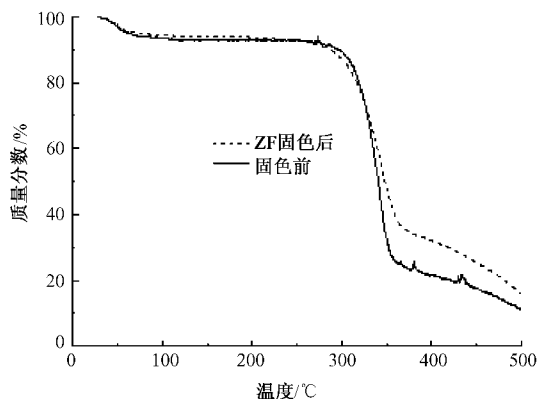


图 3 固色前后棉织物的热重分析

Fig. 3 TAG analysis of cotton fabrics treated with fixing agent ZF

#### 2.4.3 抗紫外线性能

图 4 示出固色前后棉织物在 250 ~ 400 nm 波长范围内的紫外线透过率。

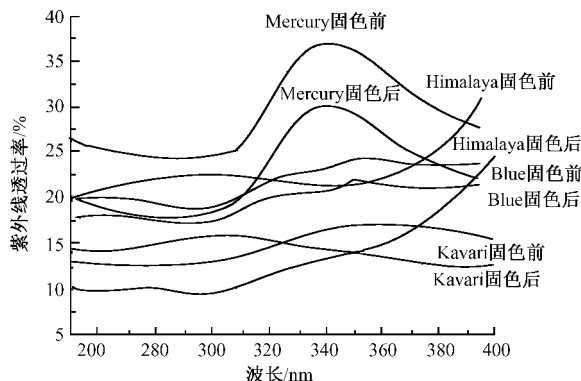


图 4 固色前后棉织物的紫外线透过率

Fig. 4 Ultraviolet transmittance spectra of cotton fabrics treated with fixing agent ZF

由图可以看出,固色前棉织物的紫外线透过率相对较高,各样品经固色剂 ZF 固色后紫外线透过率都有较明显的下降,说明该固色剂的应用使织物的抗紫外线性能提高,这可能是由于固色剂在织物表面成膜,挡住了织物的一部分孔隙,从而阻止了紫外光的透过。而固色处理后织物紫外线透过率依然大于 10%,这是由于实验所用棉针织物本身比较稀薄,孔隙较大,紫外光容易透过。

## 3 结 论

1)由植物制成的固色剂 ZF 用于天然染料染色的棉织物固色,能提高皂洗牢度 1 ~ 2 级,提高摩擦

牢度 0.5 ~ 1 级,是一种有效的天然植物环保固色剂。

2)经分析认为,固色剂 ZF 的固色机制是以固色剂在纤维表面交联成膜为主,Mg、Al 离子媒介作用及固色剂与染料纤维交联作用、氢键分子间力为辅,可提高染色牢度。

3)固色剂 ZF 可改善固色后棉织物的抗紫外线性能,固色处理不影响棉织物的毛效和顶破强力,固色后的织物热稳定性不变,说明该固色剂不会对织物产生损伤。

FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] DANIELA C, GERARD V. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn[ J ]. *Dyes and Pigments*, 2006, 70( 3 ): 238 - 245.
- [ 2 ] H Sancun, W Jihuai, H Yunfang, et al. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell[ J ]. *Solar Energy*, 2006, 80( 2 ): 209 - 214.
- [ 3 ] RAJNI S, ASTHA J, SHIKHA P, et al. Antimicrobial activity of some natural dyes[ J ]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66( 2 ): 99 - 102.
- [ 4 ] 冯新星,陈建勇,陈子毫,等.天然染料紫草染色织物的迷彩伪装防护性能[ J ]. *纺织学报*, 2005, 26( 5 ): 72 - 73.  
FENG Xinxing, CHEN Jianyong, CHEN Zihao, et al. Protective functions of camouflage fabrics of pure silk and cotton dyed with natural dye lithospermum erythrorrhizor[ J ]. *Journal of Textile Research*, 2005, 26( 5 ): 72 - 73.
- [ 5 ] 单国华,贾丽霞.天然染料及其应用进展[ J ]. *纺织科技进展*, 2007( 5 ): 28 - 30.  
SHAN Guohua, JIA Lixia. Natural dyes and it's research progress[ J ]. *Progress in Textile Science & Technology*, 2007( 5 ): 28 - 30.
- [ 6 ] MICHEAL M N, TERA F M, ABOELANWAR S A. Colour measurements and colourant estimation of natural red dyes on natural fabrics using different mordants[ J ]. *Colourage*, 2003( 1 ): 31 - 42.
- [ 7 ] SORAPONG J, RUANGSRI W, SURASAK W, et al. Comparative study of lac dye adsorption on cotton fibre surface modified by synthetic and natural polymer[ J ]. *Dyes and Pigments*, 2006, 71: 188 - 193.
- [ 8 ] SORAPONG J, PETER G, RUANGSRI W, et al. Enhancement of lac dye adsorption on cotton fibres by poly( ethyleneimine )[ J ]. *Dyes and Pigments*, 2004, 63: 231 - 237.
- [ 9 ] BILGEHAN G, AYDIN A. Mordant dyeing of wool by supercritical processing[ J ]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, 18: 247 - 252.
- [ 10 ] 任安民,周立明,张玉高.天然染料对阳离子改性棉针织物的无媒染色实践[ J ]. *印染*, 2007, 33( 13 ): 19 - 20 28.  
REN Anmin, ZHOU Liming, ZHANG Yugao. Mordant-free dyeing of cotton knits with natural dyestuff[ J ]. *Dyeing and Finishing*, 2007, 33( 13 ): 19 - 20 28.