



阳离子改性剂在棉纤维天然染料染色中的应用

周 岚^{1,2}, 邵建中², 柴丽琴²

(1. 天津工业大学 纺织学院, 天津 300160;

2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘 要 针对天然染料对棉织物上染率低和色牢度差的问题,通过合成季铵盐阳离子改性剂,对棉纤维进行阳离子化改性。应用红外光谱、X-射线衍射分析改性前后棉织物的结构变化,探讨棉纤维的改性机制。通过单因素试验优化了改性剂对棉织物的改性工艺。结果显示:该改性剂显著地改善了天然染料在棉织物上的染色性能,当改性剂质量浓度为15~21 g/L,氢氧化钠质量浓度为4.5~5 g/L,改性温度为60~70 ℃,改性时间为50~60 min时,K/S值明显提高,天然染料在改性棉织物上的耐洗色牢度达到4级,耐摩擦色牢度基本达到3级。

关键词 天然染料;阳离子改性剂;棉;K/S值;色牢度

中图分类号:TS 193.62 文献标志码:A

Application of cationic modification agent to dyeing of cotton with natural dyes

ZHOU Lan^{1,2}, SHAO Jianzhong², CHAI Liqin²

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile

Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract In view of the low dye-uptake and poor color fastness of natural dyes on cotton fabrics, a quaternary ammonium salt based cationic modification agent was synthesized and applied to the cotton. The modification mechanics was studied and the changes of cotton fiber structure before and after modification were analyzed by FTIR and XRD. The modification processes were optimized by single factor tests. The results indicated that the modification agent improves the dyeing performance of natural dyes on cotton fabrics. With 15~21 g/L of modification agent, 4.5~5 g/L of sodium hydroxide at 60~70 ℃ for 50~60 minutes, the K/S value of the modified cotton increased obviously. The washing fastness of the modified cotton was rated Grade 4 and the crocking fastness, Grade 3.

Key words natural dyes; cationic modification agent; cotton; K/S value; color fastness

许多合成染料在加工过程中都会产生有害副产物或中间体,一些可能释放致癌物质的偶氮染料已被许多国家明令禁止使用,染整过程中排放的有害废液也同样令人担忧,因此,寻找和开发环保型的染料和染色方法是十分必要的。天然染料应用于纺织品印染已有几千年的历史^[1-3]。目前,天然染料在棉织物上的染色方法主要为媒染法和直接染色

法^[4-6]。这2种方法普遍存在上染率低和色牢度差的缺点^[7-9],而且传统的天然染料用媒染剂大多为重金属盐,对环境不利^[10-12]。本文采用自制纤维素纤维改性剂对棉织物进行改性,并将其应用于天然染料染色。应用红外光谱、X-射线衍射分析了改性前后棉织物的结构变化,探讨了棉纤维的改性机制,通过对棉织物阳的离子化改性^[13-15]提高天然染料

收稿日期 2008-11-06

修回日期 2009-05-26

基金项目:长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)

作者简介:周岚(1979—),女,助理研究员,博士生。研究方向为染整理论与染整新技术。邵建中,通讯作者,E-mail:jshao@zstu.edu.cn。

与棉纤维的结合力。

1 实验部分

1.1 实验材料

织物:18.45 tex 全棉精梳双面针织物(已煮漂)。天然染料:栀子黄、胭脂树橙、胭脂虫红、叶绿素铜钠盐(汕头市明德食品添加剂有限公司)。化学试剂:氢氧化钠(分析纯)、改性剂 CH(自制)、净洗剂 209 标准皂片。

1.2 改性工艺优选

1.2.1 改性剂质量浓度

改性剂质量浓度分别为 9、12、15、18、21、24 g/L, 改性温度为 70 °C, 改性时间为 60 min, 浴比为 1:20。将改性后的棉织物放入 2%(o.w.f)的天然染料染浴, 浴比为 1:20, 在一定温度下恒温振荡一定时间后取出, 清洗, 晾干, 测 K/S 值。

1.2.2 氢氧化钠质量浓度

选定改性剂质量浓度为 18 g/L, 浴比为 1:20, 氢氧化钠质量浓度分别为 1.5、3、6、9、12 g/L, 其余同 1.2.1。

1.2.1.

1.2.3 改性时间

选定改性剂质量浓度为 18 g/L, 氢氧化钠质量浓度为 6 g/L, 改性时间分别为 30、45、60、75 min, 其余同 1.2.1。

1.2.4 改性温度

选定改性剂质量浓度为 18 g/L, 氢氧化钠质量浓度为 6 g/L, 改性时间为 60 min, 改性温度分别为 50、70、90 °C, 其余同 1.2.1。

1.3 染色工艺

天然染料用量为 2%(o.w.f), 染色温度为 70 ~ 80 °C, 染色时间为 60 min, 浴比为 1:20。

1.4 测试分析

1.4.1 K/S 值的测定

应用 SF 600X Datacolor 测色配色仪测试织物的 K/S 值, 每个样品在不同区域测 5 次, 取其平均值。

1.4.2 上染百分率的测定

上染百分率采用残液比色法测定, 计算公式为

$$\text{上染百分率} = (1 - A_1/A_0) \times 100\%$$

式中: A_1 为染色残液的吸光度; A_0 为空白染浴的吸光度。

1.4.3 上染速率曲线的测定

配制同样浓度的染液 6 份, 准确称取 6 块 1.0 g

改性的棉织物, 在室温下分别放入各个染液中, 升温至规定温度后保温一定时间, 取出织物, 并测定残液及空白染液的吸光度, 计算上染率, 绘制上染速率曲线。具体工艺配方: 染料用量为 2%(o.w.f), 温度为 70 ~ 90 °C, 时间分别为 5、10、20、40、60、80、100 min, 浴比为 1:20。

1.4.4 色牢度的测试

耐洗色牢度测试参照 GB/T 3921.1—1997《纺织品色牢度试验耐洗色牢度: 试验 1》进行; 耐摩擦色牢度测试参照 GB/T 3920—1997《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》进行。

1.4.5 红外光谱分析(FTIR-ATR)

应用 Perkin Elmer 傅里叶变换红外光谱分析仪, 辅之以衰减全反射附件, 对棉织物进行红外光谱分析, 全反射棱镜由 ZnSe 晶体制成。测试条件: 反射角为 45°, 扫描次数为 16, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4.6 X-射线衍射分析

Thermo ARL 公司 ARL XTRA 型多晶粉末 X 射线衍射仪, 步宽 $4^\circ/\text{min}$, 2θ 为 $5^\circ \sim 50^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 阳离子改性剂 CH 改性机制

阳离子改性剂 CH 的主要成分由叔胺与环氧氯丙烷在反应介质中合成, 叔胺与环氧氯丙烷发生了亲核取代反应, 同时, 带负电荷的氯离子进攻活泼的环氧基, 打开氧环。在碱性条件下应用时, 改性剂 CH 先生成环氧化合物, 再与棉纤维作用, 其反应机制如图 1 所示。

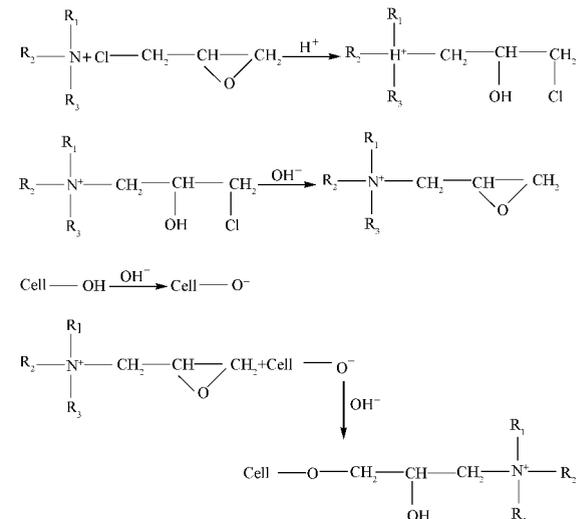


图 1 阳离子改性剂反应机制

2.2 棉织物改性前后染色性能比较

改性前后棉织物的染色 K/S 值见表 1。由表可知,用不同天然染料染色,改性后棉织物的 K/S 值均有明显的提高。本文所用 4 种天然染料主要成分的化学结构如图 2 所示,其中栀子黄色素主要成分是藏红花素和藏红花酸;胭脂虫红色素是一种蒽醌类天然色素,其主要色素成分为胭脂虫红酸;叶绿素属卟啉类化合物,常将其制成叶绿素铜钠盐;胭脂树橙为共轭多烯烃的加氧衍生物,即类胡萝卜素双羧基的酯化物。天然染料主要是以直接染料和酸性染料为主,棉纤维在碱性介质中与环氧基发生反应,在棉纤维上引入季铵盐阳离子,增强了棉纤维与带负电性的天然染料分子之间的静电吸引力,提高了天然染料对棉纤维的上染率。

表 1 棉织物染色 K/S 值

Tab.1 K/S value of cotton fabrics dyed with natural dyes

天然染料	未改性棉织物	改性棉织物
胭脂树橙	2.5	15.5
胭脂虫红	2.0	5.6
栀子黄	2.3	4.2
叶绿素铜钠盐	3.2	22.9

2.3 红外光谱分析(FTIR-ATR)

图 3 示出改性前后棉织物的红外光谱。由图可知:在棉织物原样中,1 160.1、1 108.2、1 053.1、1 028.7、995.9 cm^{-1} 处都是棉纤维的特征吸收峰,经过改性处理后,棉纤维的特征吸收峰位置发生了一定程度的偏移,分别为 1 148.7、1 099.8、1 050.4、1 030.1、963.3 cm^{-1} ,同时在 1 475.9 cm^{-1} 出现了一 CH_2 和一 CH_3 的弯曲振动峰,表明已有改性剂接枝到棉纤维上。

2.4 X-射线衍射分析(XRD)

改性剂处理前后棉纤维的 X-射线衍射分析如图 4 所示,处理前棉纤维的结晶度为 59.8%,改性处理后的结晶度为 55.7%,改性后棉纤维结晶度减小,无定形区增加,从而使染料可以更多地渗透进入纤维内部,有效提高了棉纤维上天然染料的上染率。

2.5 改性工艺优选

2.5.1 改性剂质量浓度对 K/S 值的影响

图 5 示出改性剂质量浓度对天然染料染色织物 K/S 值的影响。可以看出:当改性剂质量浓度低于 18 g/L 时,经天然染料染色后织物的 K/S 值随改性剂质量浓度的增加而迅速增加;当改性剂质量浓度高于 18 g/L 时,织物的 K/S 值变化趋缓,并最终趋于

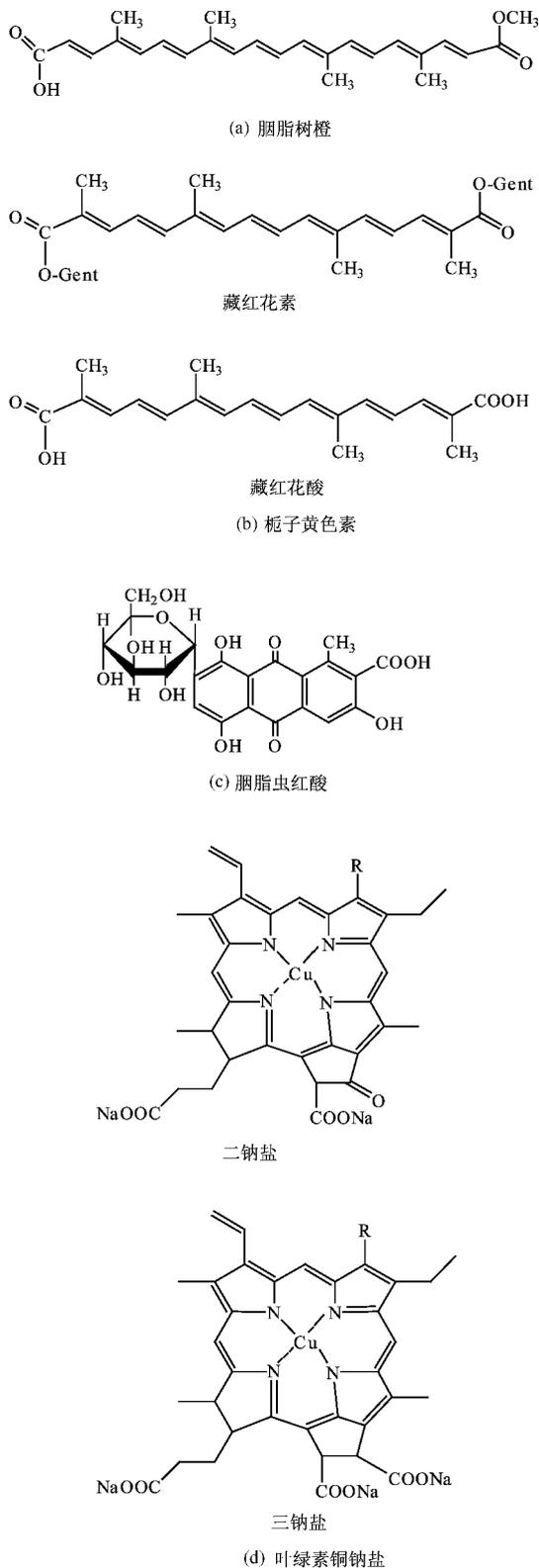


图 2 胭脂树橙、栀子黄色素、胭脂虫红酸和叶绿素铜钠盐的结构式

Fig. 2 Structure of bixin (a), gardenin (b), cochineal (c) and sodium copper chlorophyllin (d)

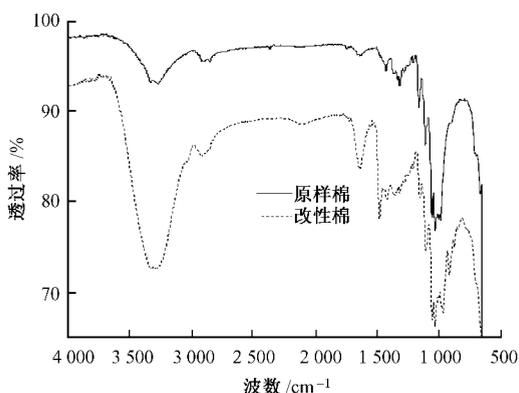


图 3 棉织物红外光谱(ATR 法)图

Fig.3 FTIR-ATR spectra of cotton fabrics

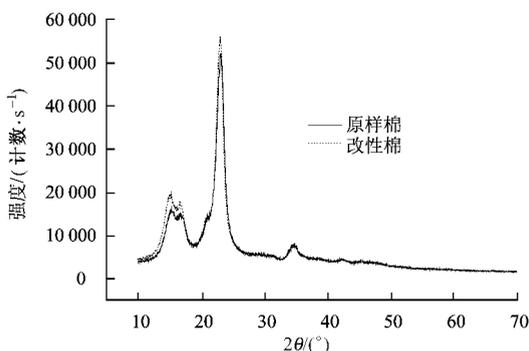


图 4 棉织物 X-射线衍射分析曲线

Fig.4 XRD analysis of cotton fabrics

一个平衡值。棉织物经改性后带有季铵盐正电荷，提高了对阴离子天然染料的吸附能力，使织物的表观深度增加，但由于纤维素纤维中能与改性剂反应的活性位置有限，当改性剂达到饱和后，继续增加改性剂浓度，棉织物的 K/S 值变化不再明显。因此，比较适宜的改性剂质量浓度为 15 ~ 21 g/L。

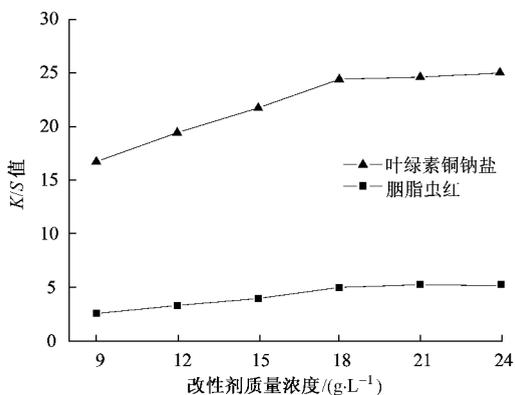


图 5 改性剂质量浓度对织物 K/S 值的影响

Fig.5 Effect of modification agent concentration on K/S value

2.5.2 氢氧化钠质量浓度对 K/S 值的影响

图 6 示出氢氧化钠质量浓度对织物 K/S 值的影响。可以看出，当氢氧化钠质量浓度由 1.5 g/L 增加到 4.5 g/L，棉织物的 K/S 值随氢氧化钠用量的增大而增大。提高氢氧化钠用量能提高改性剂 CH 与棉纤维的反应性，从而提高天然染料对棉织物的染色性能。但当氢氧化钠质量浓度增大到 4.5 g/L 后，继续增大氢氧化钠质量浓度，棉织物的 K/S 值增加幅度趋于平缓，甚至有所降低，这是因为氢氧化钠质量浓度的增大易使改性剂水解失效，也可能使接枝到棉纤维上的改性剂水解断键，减少了棉织物上改性剂的含量，从而降低了染色棉织物的 K/S 值。因此，比较适宜的氢氧化钠质量浓度为 4.5 ~ 5 g/L。

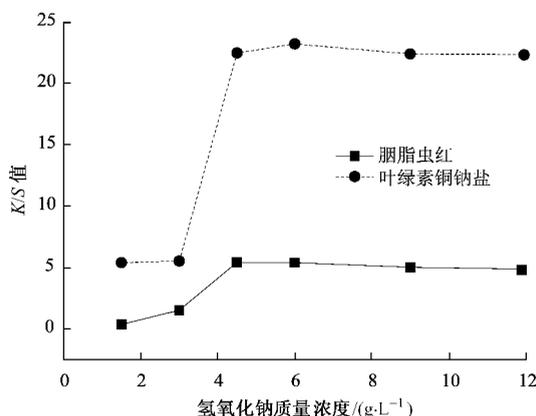


图 6 氢氧化钠质量浓度对织物 K/S 值的影响

Fig.6 Effect of sodium hydroxide concentration on K/S value

2.5.3 改性温度对 K/S 值的影响

图 7 示出改性温度对织物 K/S 值的影响。

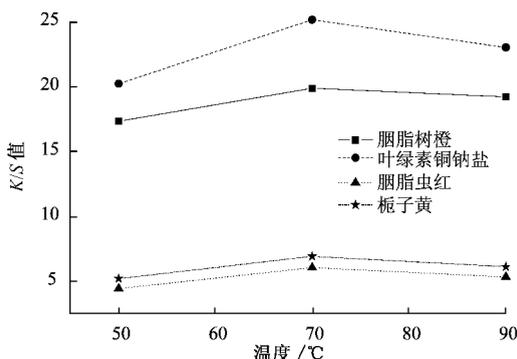


图 7 改性温度对织物 K/S 值的影响

Fig.7 Effect of modification temperature on K/S value

可以看出：当改性温度由 50 °C 提高至 70 °C 时，染色棉织物的 K/S 值提升幅度明显；当改性温度由 70 °C 上升至 90 °C 时，染色棉织物的 K/S 值略有下降。这是因为当改性温度较低时，改性剂与棉纤维

作用并不充分 随着改性温度的提高 ,改性剂与棉织物反应趋于充分 ,此时再提高温度 ,改性效果的提高已不明显 ,而且在高温条件下 ,容易引起改性剂的水解断键。因此 ,比较适宜的改性温度为 60 ~ 70 ℃。

2.5.4 改性时间对 K/S 值的影响

图 8 示出改性时间对织物 K/S 值的影响。可以看出 ,在 70 ℃ 的改性温度下 ,改性时间由 30 min 增加到 60 min ,染色棉织物的 K/S 值不断增大。当改性时间过短时 ,改性剂与棉织物未充分作用 ,改性效果不理想。随着改性时间的延长 ,改性剂与棉纤维充分反应 ,但改性时间过长 , K/S 值又有所下降 ,因此 ,适宜的改性时间为 50 ~ 60 min。

综上所述 ,棉织物的最优改性工艺为 :室温条件下 ,将棉织物置于 15 ~ 21 g/L 改性剂溶液中 ,浴比为 1:20 ,升温至 60 ~ 70 ℃ ,加入 4.5 ~ 5 g/L 氢氧化钠 ,保温 50 ~ 60 min。

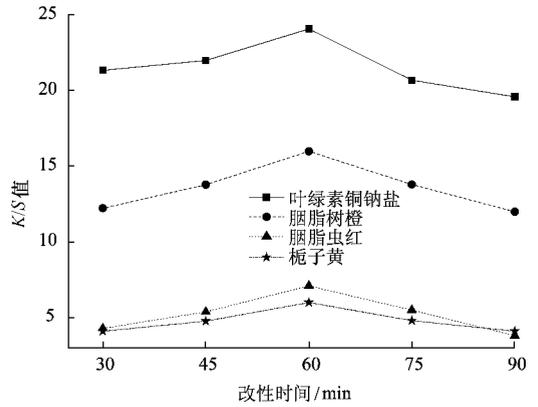
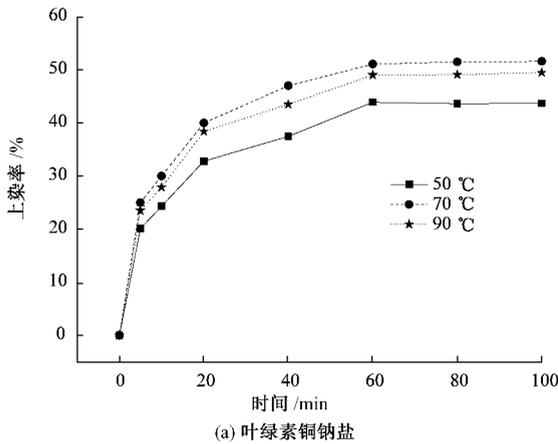


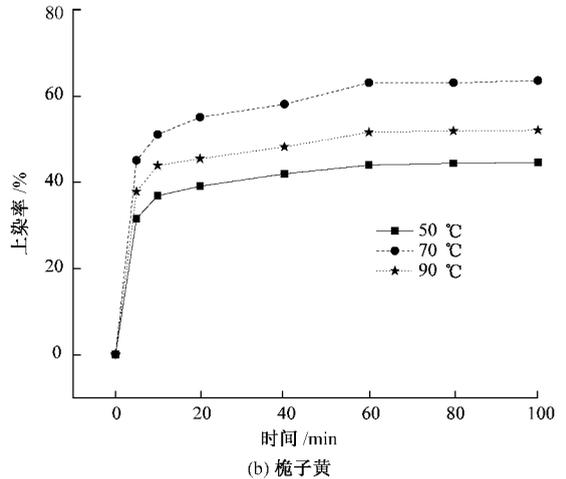
图 8 改性时间对织物 K/S 值的影响
Fig. 8 Effect of modification time on K/S value

2.6 上染速率曲线

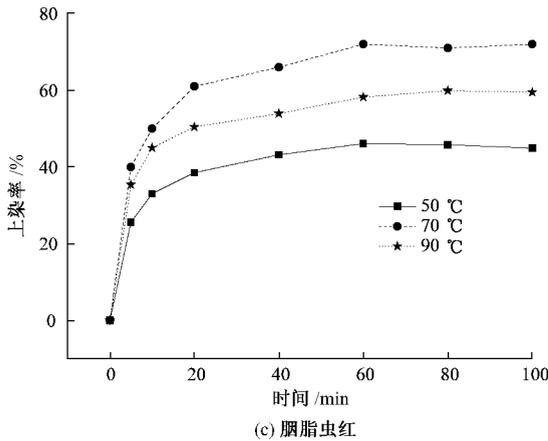
图 9 示出不同天然染料在改性棉织物上的上染速率。



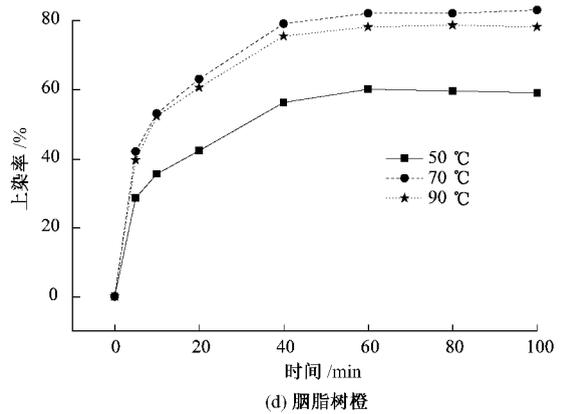
(a) 叶绿素铜钠盐



(b) 栀子黄



(c) 胭脂虫红



(d) 胭脂树橙

图 9 叶绿素铜钠盐、栀子黄、胭脂虫红、胭脂树橙在改性棉织物上的上染速率曲线

Fig. 9 Dyeing rate curve of sodium copper chlorophyllin (a) , sodium gardenia (b) , cochineal (c) and bixin (d)

由图 9 可以看出 4 种天然染料在 70 ℃ 条件下 ,上染速率最快 ,上染率最高。在 50、70、90 ℃ 3 种温

度条件下 ,染色 5 min 后 ,天然染料在改性棉织物上的上染率均达到 20% 以上 ,0 ~ 40 min 内上染速率较

快,上染率变化明显,染色 40 min 后,天然染料在改性棉织物上的上染速率减慢,上染率变化趋缓,60 min 后上染率基本保持不变。棉纤维改性后,纤维带有季铵盐正电荷,与阴离子天然染料间主要以离子键(静电引力)结合为主,当染色时间小于 60 min 时,随着时间的增加,天然染料逐步吸附上棉纤维,上染率逐步提高,当染色时间大于 60 min,天然染料在棉纤维上的上染趋于饱和,吸附与解吸趋于平衡,染色基本达到平衡。

2.7 色牢度测试

表 2 示出最佳改性工艺条件下天然染料染棉和蚕丝织物的色牢度。可以看出,经最优工艺改性后的棉织物以天然染料染色,变色牢度均能达到 3~4 级,在蚕丝上的沾色牢度均能达到 4 级以上,除了胭脂树橙外,其他天然染料染色后的棉织物沾色牢度均为 4~5 级。干摩擦牢度达到 3~4 级以上,而湿摩擦牢度并不理想,有可能是因为天然染料含有大量水溶性基团,在进行湿摩擦牢度测试时,部分染料易于从纤维上溶解。

表 2 最佳改性工艺条件下天然染料染色棉织物色牢度

Tab.2 Color fastness of cotton fabrics dyed with natural dyes under optimal modification process 级

天然染料	皂洗牢度		摩擦牢度		
	变色	沾色		干	湿
		棉	蚕丝		
胭脂虫红	3~4	5	4	4	3
叶绿素铜钠盐	3~4	5	4~5	3~4	3
胭脂树橙	3~4	3	4	4~5	2~3
栀子黄	3~4	4~5	4	4	3

3 结 论

通过对棉纤维改性,显著地改善了天然染料在棉纤维上的染色性能,使得天然染料在棉纤维上的染色不需要借助媒染剂就可得到较好的上染率和色牢度。

改性剂 CH 在棉织物有较好的改性效果,得到最佳改性工艺:改性剂质量浓度为 15~21 g/L,氢氧化钠质量浓度为 4.5~5 g/L,改性温度为 60~70 °C,改性时间为 50~60 min。在优化后的改性工艺条件下,本文研究所涉及天然染料在棉织物上染色的耐洗牢度均能达到 3~4 级。

FZXB

参考文献:

[1] BECHTOLD T, TURCANU A, GANGLBERGER E, et al. Natural dyes in modern textile dyehouses: how to combine

experiences of two centuries to meet the demands of the futur[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2003, 11(5): 499-509.

- [2] SANCUN H, JIHUAI W, YUNFANG H, et al. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell[J]. *Solar Energy*, 2006, 80(2): 209-14.
- [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] 侯秀良,周启澄,张新龙,等.槐米染料的染色性能及对毛织物的染色工艺[J]. *纺织学报*, 2007, 28(8): 58-62.
HOU Xiuliang, ZHOU Qicheng, ZHANG Xinlong, et al. Dyeing behavior of natural flos sophorae buds dyes and its dyeing process for wool fabrics[J]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(8): 58-62.
- [5] 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, 76.
FENG Xinxing, CHEN Jianyong, CHEN Zihao, et al. Protective functions of camouflage fabrics of pure silk and cotton dyed with natural dye lithospermum erythrorhizon[J]. *Journal of Textile Research*, 2005, 26(5): 72-73, 76.
- [6] 冯新星,陈建勇,许丹,等.天然染料大黄防紫外性能的研究[J]. *纺织学报*, 2004, 25(1): 13-15.
FENG Xinxing, CHEN Jianyong, XU Dan, et al. The anti-UV ability of natural dye Chinese rhubarb[J]. *Journal of Textile Research*, 2004, 25(1): 13-15.
- [7] 宋心远.新型染整技术[M].北京:中国纺织出版社, 1999: 207-218.
SONG Xinyuan. *New Dyeing and Finishing Technology*[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 1999: 207-218.
- [8] 伏宏彬.纤维素纤维的化学改性及反应性染色[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2002, 19(3): 5-9.
FU Hongbin. Cellulose fibers chemical modification and reactive dyeing[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2002, 19(3): 5-9.
- [9] 谭燕玲,贾丽霞.天然染料的现状及发展趋势[J]. *纺织导报*, 2007(6): 102-105.
TAN Yanling, JIA Lixia. Present and future development of natural dyes[J]. *China Textile Leader*, 2007, (6): 102-105.
- [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(13): 19-20, 28.
REN Anmin, ZHOU Liming, ZHANG Yugao. Mordant-free dyeing of cotton knits modified by cationic agents with natural dyestuffs[J]. *Dyeing and Finishing*, 2007(13): 19-20, 28.

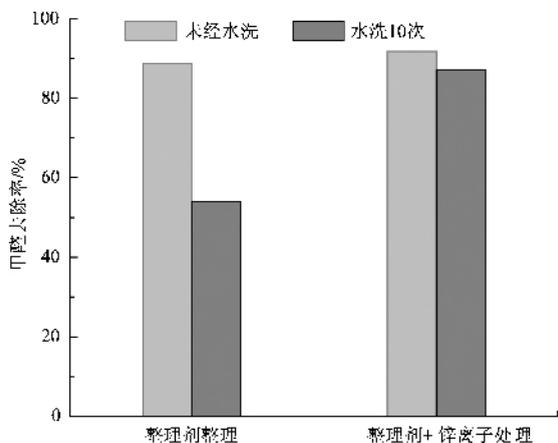


图 10 锌离子处理前后除甲醛耐洗性能测试

Fig. 10 Removal rate of formaldehyde by fabric treated with Zn^{2+} after washed for 10 times

整理剂中酚羟基水溶性降低,从而提高了整理织物的耐水洗性。

3 结 论

1) 除甲醛整理剂由多酚植物提取物与特殊的表面活性剂复配而成,与 $30 \mu\text{g/mL}$ 甲醛溶液在 pH 值为 6.0、温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下按体积比 1:1 发生反应, 12 h 后甲醛去除率为 74.8%。

2) 除甲醛棉织物的甲醛去除率达到 89.5%, 而空白棉织物的甲醛去除率仅为 10.7%, 说明用除甲醛整理剂整理后织物具有较好的去除甲醛性能。

3) 经锌离子处理后棉织物除甲醛效果略有提高, 达到 91.8%, 经 10 次洗涤后甲醛去除率仍达到 80% 以上, 说明能有效提高除甲醛织物的耐洗性。

FZXB

参考文献:

[1] 刘长风, 刘学班. 游离甲醛消除剂的研究进展[J].

(上接第 100 页)

[11] 吴坚, 吕丽华, 叶方. 天然植物染料上染改性纤维素纤维的染色机理[J]. 针织工业, 2006(9) 37 - 41.

WU Jian, LÜ Lihua, YE Fang. Study of the dyeing mechanism of the natural plant dyes on the modified cellulose fibers[J]. Knitting Industries, 2006(9) 37 - 41.

[12] 贾纳. 中国传统植物染料、染色方法及应用前景初探[J]. 江苏纺织, 2004(6) 41 - 42.

JIA Na. Chinese traditional vegetable dyes, dyeing method and applies the foreground explores[J]. Jiangsu Textile, 2004(6) 41 - 42.

[13] MICHEAL M N, TERA F M, ABOELANWAR S A. Colour

辽宁化工, 2004, 33(6) 331 - 334.

LIU Changfeng, LIU Xueban. Research development of free-formaldehyde scavenger[J]. Liaoning Chemical Industry, 2004, 33(6) 331 - 334.

[2] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 102.

SHI Bi, DI Ying. Plant Polyphenol[M]. Beijing: Science Publishing House, 2000: 102.

[3] 林志聪. 利用茶叶处理甲醛的试验性研究[J]. 茶叶科学技术, 2006(1) 20 - 21.

LIN Zhicong. The pilot study on treating formaldehyde with tea[J]. Tea Science and Technology, 2006(1) 20 - 21.

[4] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1993: 60 - 70.

CHEN Yunkui. Infrared Absorption Spectroscopy and Its Application[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Publishing House, 1993: 60 - 70.

[5] SAITO N, REILLY M, YAZAKI Y. Chemical structures of (+)-catechin formaldehyde reaction products (stiasny precipitates) under strong acid conditions: Part 1. Solid-state ^{13}C -NMR analysis[J]. Holzforschung, 2001, 55(2): 205 - 213.

[6] TAKAGAKI A, FUKAI K. Reactivity of green tea catechins with formaldehyde[J]. J Wood Sci, 2000, 46(4): 334 - 338.

[7] PREECHA K, WELLONS J D. Kinetics of polymerization of (+)-catechin with formaldehyde[J]. J Org Chem, 2002, 47: 2913 - 2917.

[8] 王芹珠, 杨增家. 有机化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997: 263.

WANG Qinzhu, YANG Zengjia. Organic Chemistry[M]. Beijing: Tsinghua University Publishing House, 1997: 263.

[9] TAKAGAKI A, FUKAI K, NANJO F, et al. Application of green tea catechins as formaldehyde scavengers[J]. Mokuzai Gakkaishi, 2000, 46(3): 231 - 237.

[10] MCDONALD M, MILA L, SCALBERT A. Precipitation of metal ions by plant polyphenols: optimal conditions and origin of precipitation[J]. Agric Food Chem, 1996(4): 599 - 606.

measurements and colourant estimation of natural red dyes on natural fabrics using different mordants[J]. Colourage, 2003(1) 31 - 42.

[14] 郭雅琳. 化学方法改善亚麻染色性能的研究[J]. 纺织学报, 2003, 24(2) 98 - 100.

GUO Yalin. Study on the chemical method to improve dyeing behavior of flax[J]. Journal of Textile Research, 2003, 24(2) 98 - 100.

[15] 覃余敏. 棉的阳离子化及其天然染料染色[J]. 江苏丝绸, 2005(6): 15 - 18.

Qin Yumin. The cationization of cotton and dyeing with natural dyestuffs[J]. Jiangsu Silk, 2005(6): 15 - 18.