

核桃木质壳色素提取及对棉织物染色性能研究

赵芳美^{1,4}, 陈洁^{1,2}, 肖力², 倪丽杰^{1,3}

- [1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073;
2. 武汉纺织大学研究生(达雅)工作站, 湖北 荆州 434000;
3. 武汉市生态染整及功能纺织品工程技术研究中心, 湖北 武汉 430073;
4. 北京爱科赛尔认证中心有限公司, 北京 100193]

摘要:为提升核桃木质壳的利用价值以及拓展天然染料来源,探究了核桃木质壳色素提取工艺并考察了其对于棉织物的染色性能。结果表明:NaOH浓度为1.0 g/L,料液比为1:20,提取温度为100 ℃,时间为60 min时,所得提取液对棉织物染色性能最佳;棉织物预处理阳离子改性剂为1.0 g/L,在80 ℃染色60 min时,染色织物K/S值可达1.75;采用同媒染色法,FeSO₄用量为2%,提取液用量为30%时,染色织物K/S值为1.34,提高了色素利用率;所得染色棉织物色牢度达到了纺织品服用标准要求。

关键词:核桃木质壳;色素;提取;染色;色牢度

中图分类号:TS 193.6

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2021)12-0039-04

Extraction of Natural Dyes from Walnut Woodshell and Its Application in Cotton Fabric Dyeing

Zhao Fangmei^{1,4}, Chen Jie^{1,2}, Xiao Li², Ni Lijie^{1,3}

- [1. Chemistry and Chemical Engineering College, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China;
2. Graduate Student Workstation of Wuhan Textile University (Daya), Jingzhou, Hubei 434000, China;
3. Ecological Dyeing and Functional Textiles Wuhan Engineering Center, Wuhan, Hubei 430073, China;
4. Beijing ECOCERT Certification Center Co., Ltd., Beijing 100193, China]

Abstract: In order to improve the utilization value of walnut shell and expand the source of natural dyestuff, the dyestuff extraction technology of walnut shell was studied and its dyeing properties on cotton fabric were investigated. The results showed that when the concentration of NaOH was 1.0 g/L, the ratio of material to liquid was 1:20, the extraction temperature was 100 ℃ and the time was 60 min, and the dyeing performance of cotton fabric was the best. And when the pretreatment cationic modifier of cotton fabric was 1.0 g/L, the temperature is 80 ℃ and the keeping time is 60 min, the dyeing value of K/S reaches 1.75. When the amount of FeSO₄ was 2% and the dosage of extraction solution was 30%, the dyed fabric K/S was 1.34, which improved the dyestuff utilization rate. The dyeing fastness of the dyed cotton fabrics met the requirements of textile standards.

Key words: Walnut Woodshell; Dyestuff; Extraction; Dyeing; Color Fastness

由于天然染料具备易降解、无污染的特性,多用于食品色素^[1],并且绝大多数具有保健功能^[2],因此

备受关注。近年来,利用天然染料对棉织物染色成为众多学者的研究热点,但因其来源受限、色光不

稳定、耐日晒色牢度较差,限制了天然染料的应用。为拓展一种天然染料来源,探

基金项目:湖北省教育厅指导性项目(B2017061);湖北省大学生创新训练项目(201710495037)。

作者简介:赵芳美(1975—),女,纺织品事业部经理,工程师,硕士研究生。主要从事可持续纺织品认证领域工作。

通讯作者:倪丽杰(1985—),男,实验师,硕士。主要从事清洁印染技术及生态纺织化学品的研发工作。

寻一种各项染色牢度均较好的天然染料,本文选取具有耐热性好、抗氧化性能良好^[3]、耐光性和热稳定性优良^[4]的核桃木质壳所含的棕色色素进行研究。通过优化核桃木质壳色素的提取工艺,探究该色素对于棉织物的染色工艺,分析其染色性能。

1 试验

1.1 材料及仪器

织物:纯棉纬平针织物(克质量:160 g/m²)。

试剂:核桃壳(山西长治),氢氧化钠、冰醋酸、硫酸亚铁(以上均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),阳离子改性剂(自制,强阳离子水溶性高分子聚合物)。

仪器:L-12A 振荡水浴锅(厦门瑞比公司),BJ-800A 中药粉碎机(拜杰京东自营旗舰店),JJ-1 搅拌机(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司),Datacolor 测配色仪(美国 Datacolor Spectrum 公司)

1.2 核桃木质壳色素提取工艺

将核桃木质壳粉碎后过筛,采用 NaOH 溶液,料液比 1:10~1:40,在三口烧瓶中搅拌煮沸 30~210 min,过滤,得核桃壳色素提取液,备用。

核桃壳色素主要成分结构式见图 1^[5]。

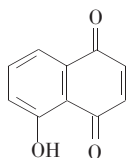


图 1 核桃木质壳色素主要成分结构式(5-羟基-1,4-萘醌)

1.3 棉织物染色工艺

棉织物预处理工艺^[5]:阳离子改性剂 0~2.0 g/L,浴比为 1:25,60 ℃处理 30 min。

棉织物染色工艺:取核桃壳色素提取液(100%),浴比为 1:50,室温入染,之后升温至 60~100 ℃进

行染色 20~90 min,冷热水交替洗 2 次,脱水,干燥。

棉织物同媒染工艺^[6]:取核桃壳色素提取液(30%、60%),调节染色浴比为 1:50,室温入染,之后升温至 90 ℃进行染色 30 min,调节染色体系 pH 值至 4~5,加入 2% 的 FeSO₄,恒温处理 30 min 后,冷热水交替洗 2 次,脱水,干燥。

预媒法为棉织物先经过媒染剂 FeSO₄ 在 90 ℃处理 30 min,进行染色工艺操作;后媒法为棉织物经过染色工艺后,用 FeSO₄ 在 90 ℃处理 30 min。

核桃木质壳色素与 Fe²⁺媒染结合方式示意图见图 2。核桃木质壳色素、棉织物与 Fe²⁺媒染结合方式示意图见图 3。

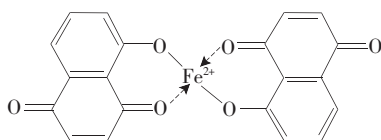


图 2 核桃木质壳色素与 Fe²⁺媒染结合方式示意图

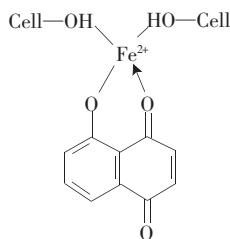


图 3 核桃木质壳色素、棉织物与 Fe²⁺媒染结合方式示意图

1.4 织物染色性能测试

1.4.1 L、a、b 值及 K/S 值的测试

染色棉布在室温下平衡 4 h 后,采用 Datacolor 测配色仪,在 D₆₅ 光源、10°观察角和小孔径条件下,测试染色织物的 L、a、b 值及 K/S 值。

1.4.2 棉织物色牢度测试

染色棉织物耐水洗色牢度参照 AATCC 61:2013《耐水洗色牢度:加速法》,耐摩擦色牢度参照

GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》,耐日晒色牢度测试参照 AATCC TM16—2004《纺织品 耐光色牢度》标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 提取工艺对棉织物染色性能的影响

根据文献所述,分析发现核桃壳含有酚酸类、黄酮类、苷类等多种活性物质,其中 5-羟基-1,4-萘醌约占总提纯物质质量比的 13%,该类物质大多溶于碱^[7],因此考察了不同烧碱浓度下色素提取液对棉织物的染色深度。

2.1.1 提取液 NaOH 浓度的选择

氢氧化钠浓度对提取液染色性能影响见表 1、图 4(提取温度为 100 ℃,料液比为 1:25,提取时间为 2 h)。

表 1 提取液 NaOH 浓度对织物染色色光的影响

氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	L	a	b
0	76.24	5.35	12.57
0.50	74.98	5.72	15.58
0.75	71.06	5.90	14.84
1.00	63.49	9.14	8.43
3.00	68.67	6.94	12.04
5.00	71.62	6.59	10.45
7.00	73.04	5.84	13.32
10.00	72.72	5.88	13.05

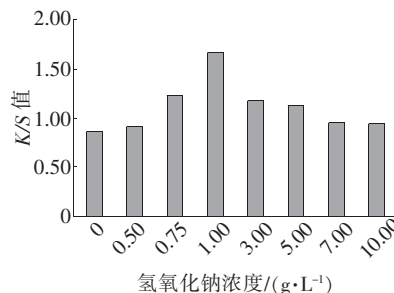


图 4 氢氧化钠浓度对 K/S 值的影响

由表 1 中 L、a、b 值所处颜色坐标的位置,可以判断随着烧碱用量的变化,核桃壳色素染色棉织物

始终为棕色,这表明核桃木质壳色素的耐碱稳定性良好。由图 4 可知,核桃壳色素提取液对棉织物的染色深度随着 NaOH 用量的增加而增加,当 NaOH 浓度超过 1.0 g/L 时棉织物染色 K/S 值出现极大值 1.66,随后棉织物的染色深度随着烧碱用量的增加而逐渐减小。这可能是由于染色体系中 OH^- 浓度升高,棉纤维大量电离,阳离子改性单体的正电性受到抑制,棉纤维负电性增强,导致萘醌类物质与纤维的静电引力减弱而难以上染纤维。因此,提取剂 NaOH 用量为 1.00 g/L 时最佳。

2.1.2 提取时间的优化

提取时间对提取液染色性能的影响见表 2、图 5 (提取温度为 100 ℃,料液比为 1:25,NaOH 浓度为 1.00 g/L)。

表 2 提取时间对织物染色色光的影响

时间/min	L	a	b
30	63.11	9.20	11.15
60	62.07	9.31	11.33
90	61.84	9.20	11.12
120	63.49	9.14	8.43
150	61.45	8.79	11.03
180	62.63	8.32	10.78
210	63.74	8.10	10.96

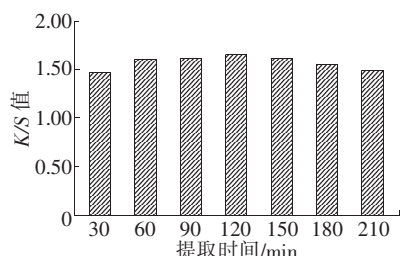


图 5 提取时间对染色棉织物 K/S 值的影响

由表 2 可知,该方法提取色素用于棉织物染色均获得棕色,表明核桃木质壳棕色素在高温长时间处理下稳定性良好。通过图 5 可得出,当提取时间为 120 min 时,棉

织物 K/S 值取得最大值 1.66,当提取时间减少或增加,棉织物 K/S 值均降低。提取时间在 60~150 min,棉织物 K/S 值变化不明显,这是由于核桃壳色素分子在碱性条件下溶解性较好,时间延长会将增加核桃木质壳内部色素溶出量,但溶出率不高、效率较差,因此选择提取时间为 60 min 即可。

2.1.3 提取料液比的确定

因提取料液比直接关系到提取效率,设定料液比为 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:35、1:40,考察其提取原液对棉织物染色性能的影响,见表 3、图 6 (提取温度为 100 ℃,时间为 60 min)。

表 3 料液比对织物色光的影响

料液比	L	a	b
1:10	66.98	7.48	11.46
1:15	61.08	7.18	11.26
1:20	62.68	7.57	11.21
1:25	63.49	9.14	8.43
1:30	62.88	7.34	11.52
1:35	67.15	6.12	12.82
1:40	66.16	6.54	11.45

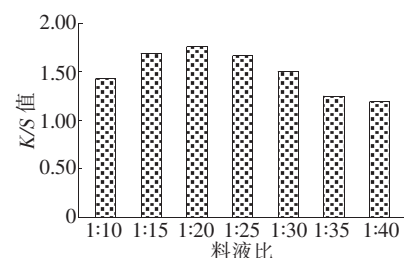


图 6 提取料液比对织物 K/S 值的影响

由图 6 可知,当提取料液比为 1:20 时,所染棉织物 K/S 值为极大值 1.75。料液比较低时,由于含水量较少,色素溶出受到抑制,且核桃壳的多孔结构会吸附部分色素分子,进而使提取液中色素的有效含量下降;提取料液比高于 1:20 时,提取液中色素的浓度降低,所染棉织物深度逐渐下降。最佳提取料液比为 1:20。

2.2 棉织物核桃木质壳色素染色工艺的探究

2.2.1 棉织物阳离子改性剂用量的确定

由于核桃木质壳色素为萘醌类小分子化合物,其对棉织物亲和力不佳,棉织物必须经过阳离子改性才可获得较深色彩。然而,阳离子改性剂的用量过高也会给染色棉织物色牢度带来负面影响。因此,本文考察了棉织物阳离子改性剂的最佳用量(染色温度为 80 ℃,时间为 60 min),见图 7。

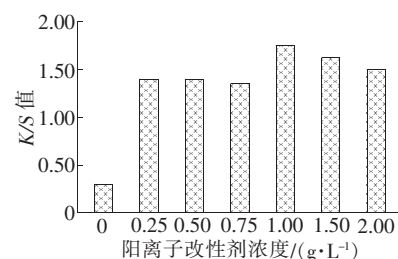


图 7 阳离子改性剂浓度对棉织物染色深度的影响

由图 7 可知,阳离子改性剂用量为 1.0 g/L 时,被染棉织物 K/S 值取得最大值 1.75,用量持续增高织物色深反而下降,这可能是由于用量较高时,棉纤维吸附的部分阳离子改性剂会脱落在染液中,其与色素分子结合后不能再次上染棉纤维,导致染色深度降低。因此,阳离子改性剂最佳用量为 1.0 g/L。

2.2.2 棉织物染色温度 and 时间的优化

染色温度、时间对棉织物染色深度的影响见图 8、图 9 (阳离子改性剂的用量为 1.0 g/L)。

由图 8 可知,染色温度在 90 ℃时,核桃壳色素对棉织物染色深度最好, K/S 值取得极大值 1.77,但与 80 ℃相比,仅提升了 0.02,变化并不显著;由图 9 可知,染色时间超过 60 min 时,织物色深随时间变化无显著提升,基本达到染色平

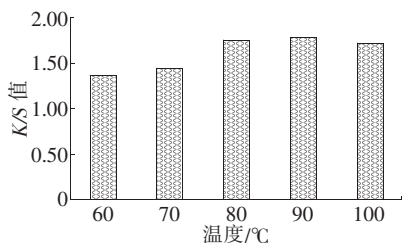


图 8 染色温度对棉织物染色深度的影响

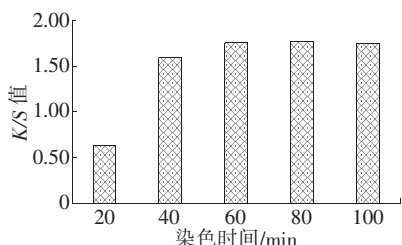


图 9 染色时间对棉织物染色深度的影响

衡。因此,棉纤维染色的最佳温度为 80 ℃,时间为 60 min。

2.2.3 棉织物媒染方式的选择

由于天然色素的分子结构中含有大量的羟基,金属盐的应用亦可提升织物的染色深度和染色牢度。因此,本文选用 2% FeSO_4 ,采用色素提取原液含量为 30%、60%,保持上述最佳参数,考察了媒染方法对棉纤维的染色效果,结果见表 4。

由表 4 可知,同媒法所染织物颜色最深,且染液浓度由 30%提升至 60%时,织物 K/S 值并非翻倍提升,这对于核桃壳棕色素的高效利用是有一定的参考意义。另外, Fe^{2+} 具有良好的水溶性,预媒和后媒法均不能使其有效吸附并固着于棉纤维上,进而导致两种染色方式所得棉织物颜色较浅。

2.3 核桃木质壳色素对染色棉织物色牢度考察

色牢度测试结果见表 5。

由表 5 可知,棉织物染色的干摩与沾色牢度均较好,均达到 4 级以上,湿摩为 3~4 级,耐日晒色牢度为 3 级,均满足了纺织品的服用

表 4 媒染方式对织物得色深度的影响

媒染方式	染液浓度/%	K/S 值
预媒	30	0.61
	60	0.76
同媒	30	1.34
	60	1.46
后媒	30	0.43
	60	0.59

表 5 染色织物色牢度

项目		阳离子改性染色样品	硫酸亚铁同媒法染色样品
耐日晒色牢度		3	3
耐摩擦色牢度	干摩	4	4
	湿摩	3~4	3~4
耐水洗色牢度 (沾色)	羊毛	4~5	4~5
	腈纶	4~5	5
	涤纶	4~5	5
	锦纶 66	4~5	5
	漂白棉	4~5	4~5
	醋酸纤维	4~5	4~5

要求。并且,媒染剂的应用并未表现出对棉织物耐日晒色牢度的提升,这是由于核桃木质壳色素本身的耐日晒稳定性好;但其对化纤的沾色牢度显著提升,证明媒染增强了色素与棉纤维的结合力,其形成稳定的络合物对化纤无上染能力。

3 结论

3.1 核桃木质壳色素的最佳提取工艺为:NaOH 浓度为 1.0 g/L,料液比为 1:20,提取时间为 60 min。

3.2 色素提取液最佳染色工艺为:棉织物预处理阳离子改性剂为 1.0 g/L,同媒染色在 80 ℃染色 60 min;最佳媒染工艺为: FeSO_4 用量为 2%,提取液用量为 30%,所染棉织物 K/S 值为 1.34;媒染工艺在色素提取液用量仅为 30%的情况下达到了较高的 K/S 值,提升了色素的利用效率。

3.3 棉织物经过常规染色或媒染,其沾色牢度均为 4~5 级,干摩均为 4 级,湿摩均为 3~4 级,耐日晒色牢度均为 3 级,达到了纺织品服用标

准要求。

参考文献

- [1]孙海涛,邵信儒.响应面法优化超声波提取山核桃壳色素工艺[J].东北林业大学学报,2012,40(2):74-77.
- [2]宋倩,赵声兰,刘彬球,等.响应面法优化核桃壳总黄酮提取工艺的研究[J].食品工业科技,2013,34(11):214-217.
- [3]陈志勇,薛灵芬.核桃壳棕色素的提取及性能测试[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2001(1):103-105.
- [4]李维莉,马银海,刘增康,等.核桃壳棕色素的提取及性质研究[J].食品科学,2008,29(12):316-318.
- [5]张腾飞,简宏伟,田俊莹.棉织物改性及天然染料栀子黄染色工艺探讨[J].针织工业,2020(5):63-66.
- [6]刘俊辉,孙卫国,陈莉,等.板栗壳天然染料对纯棉针织物染色性能的研究[J].针织工业,2010(2):43-46.
- [7]张旭,梁杏,陈朝银,等.核桃壳的化学成分及其功能活性研究进展[J].食品研究与开发,2015,36(14):153-157.

收稿日期 2021 年 4 月 12 日