

响应面法优化罗布麻茶天然染料上染羊毛织物

单国华,柳疆梅,张曼宁,贾丽霞

(新疆大学 纺织与服装学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:采用单因素分析法,考察了罗布麻茶染料用量、pH值、染色时间、染色浴比、染色温度对罗布麻茶天然染料染色羊毛织物K/S值的影响,然后采用Box-Behnken响应面设计法对罗布麻茶上染羊毛工艺进行了优化,探讨染色羊毛织物的色牢度以及罗布麻茶对羊毛织物的染色机理。结果表明,罗布麻茶上染羊毛织物最佳染色工艺为:染色温度100℃,浴比1:30,染色时间80 min;染色织物的耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度等级达到4级;罗布麻茶成分中含有黄酮类化合物结构,通过氢键及离子偶合作用上染到羊毛织物上。

关键词:天然染料;罗布麻茶;羊毛织物;染色工艺;响应面法

中图分类号:TS 193.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-4033(2021)11-0041-05

Dyeing Process Optimization of Apocynum Venetum Tea on Wool Fabrics Based on Response Surface Method

Shan Guohua, Liu Jiangmei, Zhang Manning, Jia Lixia

(College of Textile and Clothing, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China)

Abstract: This paper discussed the effects of dye dosage, pH value, dyeing time, dyeing bath ratio, and dyeing temperature on K/S values of apocynum venetum tea natural dye in dyeing wool fabrics. Then the dyeing process of apocynum venetum tea natural dye on wool fabrics was optimized using the Box-Behnken response surface design method. The color fastness of dyed wool fabrics and the dyeing mechanism were also discussed in the end of the paper. The results show that the optimized dyeing process for apocynum venetum tea natural dye on wool fabrics are that the dyeing temperature is 100℃, the bath ratio is 1:30, and the dyeing time is 80 minutes. The washing fastness and rubbing fastness of dyed wool fabrics reaches grade 4. As there are flavonoid compounds in apocynum venetum tea natural dye, they can be dyed on wool fabrics through hydrogen bonding and ion coupling.

Key words: Natural; Apocynum Venetum Tea; Wool Fabrics; Dyeing Process; Response Surface Method

天然染料是来源于自然界的一种可再生染料资源,与合成染料相比,具有生态相容、低毒、可再生、功能性等特点^[1]。罗布麻茶是用罗布麻叶制备的一类饮用茶叶,传

统医学表明,罗布麻茶对高血压、气管炎、感冒具有较好的防治作用,在医学保健领域有着广泛的应用。此外,研究还表明,罗布麻叶提取物具有抗抑郁、抗凝血、抗动脉

硬化、人体锂元素增强等作用^[2-8]。这可能是由于罗布麻茶中的主要成分为黄酮类化合物,比如槲皮素等(见图1),使罗布麻叶具有了医药功能性^[9-11]。在天然染料应用研

基金项目:国家自然科学基金项目(21562040);国家科技部重大专项子课题(2016YFC0400504)。

作者简介:单国华(1980—),男,讲师,博士。主要从事绿色染整技术方面的研究。

究中,对于黄酮类天然染料的研究也逐年增多,为罗布麻茶作为天然染料提供了借鉴^[12-13]。本文利用响应面法,研究了罗布麻茶天然染料对羊毛织物的染色工艺优化,并对罗布麻茶染色羊毛织物的色牢度以及染色机理进行了分析。

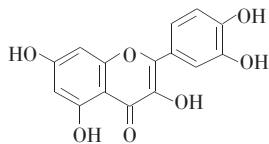


图1 槲皮素结构

1 试验部分

1.1 材料及仪器

织物:羊毛织物(80 g/m²,嘉兴市兴润毛纺织有限公司)。

染化料:罗布麻茶(新疆乌鲁木齐百草堂大药房),碳酸钠、冰醋酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),乙酸。

仪器:DF-II 集热式恒温加热磁力搅拌器(江苏金坛医疗仪器厂),SHB 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),DZF-6020 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),SE202FZH 电子天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司],ASX-24 常温旋转式小样染色机(佛山市精柯纺织印染设备有限公司),Ultrascan Pro 测色仪(美国 HunterLab 公司),Y(B)571-II 预置式色牢度摩擦仪、SW-12A 耐洗色牢度试验机(温州市大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 罗布麻茶天然染料制备

罗布麻茶前处理:罗布麻茶水洗两遍,摊开,自然阴干,粉碎,过40目筛网,装瓶备用。

罗布麻茶天然染料制备:称取一定量的罗布麻茶,浴比1:30条件下,用水浸渍12 h,100℃浸提150 min,过滤,蒸干水分,所得棕褐色

固体作为染料直接使用。

1.2.2 染色方法

将羊毛织物在55℃温水中浸润5 min,挤干水分,浴比40℃入染(罗布麻茶染料35%,浴比1:40),升温至90℃,pH值3.0条件下(乙酸和碳酸钠调节),染色100 min,水洗,晾干。

1.3 测试方法

1.3.1 K/S值

K/S值利用Ultrascan Pro测色配色仪,采用Kubelka-Munk公式进行计算,见式(1)。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

式中:K表示染料吸收系数;S表示染料散射系数;R表示织物在λ_{max}下的反射值。

1.3.2 色牢度

织物耐皂洗色牢度依据GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》标准进行测试评级。

织物耐摩擦色牢度依据GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》标准进行测试评级。

2 结果与讨论

2.1 不同染色条件对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响

2.1.1 pH值对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响

不同pH值对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响见图2。

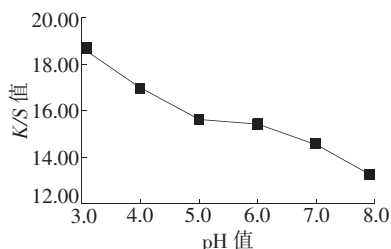


图2 pH值对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响

由图2可知,随着pH值增加,

染色羊毛织物K/S值逐渐降低。羊毛纤维上存在—NH₂和—COOH,以及等电点。羊毛的等电点为4.7左右,当pH值小于4.7时,羊毛带正电荷,随着pH值逐渐减小,羊毛纤维上—NH₃⁺数量逐渐增加。由于罗布麻茶主要成分为槲皮素,从图1中可以看出,槲皮素为多羟基醌结构,羟基在诱导作用下产生诱导偶极,与羊毛纤维上的—NH₃⁺发生离子偶合作用。pH值减小,离子偶合作用增强,染色羊毛织物K/S值增加。当pH值大于4.7时,羊毛带负电荷,与罗布麻茶的离子偶合作用降低,染色织物K/S值降低。选择pH值为3.0较为合适。

2.1.2 罗布麻茶用量对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响

罗布麻茶用量对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响,见图3。

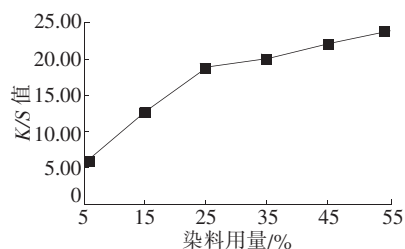


图3 罗布麻茶用量对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响

由图3可知,随着罗布麻茶用量增加,染色羊毛织物K/S值也逐渐增加。染料用量增加,与羊毛纤维作用的染料量也增加,染色羊毛织物K/S值增加,选择35%较为合适。

2.1.3 染色时间对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响

染色时间对罗布麻茶染色羊毛织物K/S值的影响,见图4。

由图4可以看出,随着染色时间增加,染色羊毛织物K/S值也逐渐增加。随着染色时间增加,染料分子与纤维接触的时间增加,更多的染料分子扩散进入纤维内部,与

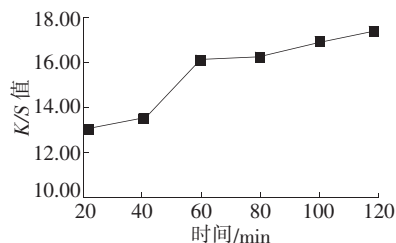


图4 时间对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响

羊毛纤维发生作用,染色羊毛织物 K/S 值增加,选择染色时间为 100 min 较为合适。

2.1.4 染液浴比对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响

浴比对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响,见图 5。

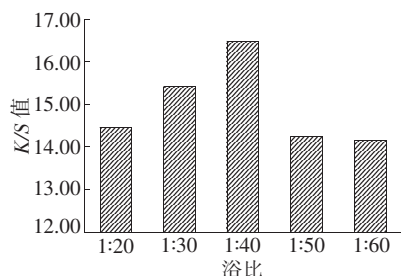


图5 浴比对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响

由图 5 可以看出,随着浴比增加,染色织物 K/S 值增加,浴比为 1:40 时达到最大值,继续增加浴比,染色织物 K/S 值降低。这可能是由于浴比过小,染料容易发生聚集,不利于染料分子向纤维移动,同时易在纤维表面聚集,从而使染色织物 K/S 值较小。增加浴比,有利于染料随着染液的移动向纤维表面移动,然后扩散进入纤维内部,染色织物 K/S 值较大。当浴比过大,染料在染液中浓度降低,与羊毛纤维接触机会降低,染色织物 K/S 值较低,浴比为 1:40 比较合适。

2.1.5 染色温度对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响

温度对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响,见图 6。

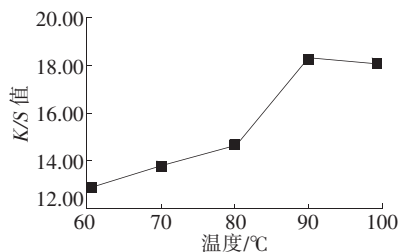


图6 温度对罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值的影响

由图 6 可以看出,随着染色温度增加,染色织物的 K/S 值增加,当温度为 90 °C 时达到最大值,超过 90 °C 后,染色织物的 K/S 值有所下降。这可能是由于温度太低,羊毛的鳞片层没有张开,染料较难进入纤维内部。随着温度增加,染料分子动能增加,有助于染料分子向纤维表面移动,扩散进入纤维内部。但当温度过大,染料分子动能过大,易从纤维表面内部及表面解吸到染液中,染色织物 K/S 值下降。温度为 90 °C 较为合适。

经过上述分析,得到罗布麻茶上染羊毛织物的单因素优化工艺:染料用量为 35%,pH 值为 3.0,浴比为 1:40,染色温度为 90 °C,染色时间为 100 min。

2.2 Box-Behnken 设计优化罗布麻茶羊毛染色工艺

2.2.1 Box-Behnken 试验设计

选择染色时间、染色浴比、染色温度共 3 个因素,并采用 Box-Behnken 设计,以罗布麻茶染色羊毛织物 K/S 值(Y)为响应面值进行染色工艺优化,试验因素及水平见表 1^[14-16]。

表 1 Box-Behnken 设计试验因素水平

水平	染色时间 (X ₁)/min	浴比 (X ₂)	染色温度 (X ₃)/°C
-1	80	1:30	80
0	100	1:40	90
1	120	1:50	100

2.2.2 回归方程建立与方差分析

利用 Design Expert 8.0 软件,

根据 Box-Behnken 的中心组合设计原理,设计了 3 因素 3 水平共 17 个试验点的响应面分析试验,试验结果见表 2。

表 2 Box-Behnken 设计试验结果

序号	X ₁ /min	X ₂	X ₃ /°C	Y
1	100	1:50	80	14.09
2	80	1:50	90	14.42
3	80	1:40	100	18.41
4	100	1:50	100	16.71
5	100	1:40	90	17.18
6	120	1:30	90	15.01
7	100	1:30	80	14.21
8	100	1:40	90	17.35
9	100	1:30	100	17.09
10	80	1:40	80	14.34
11	120	1:40	80	14.75
12	80	1:30	90	17.49
13	100	1:40	90	16.99
14	120	1:40	100	17.58
15	120	1:50	90	17.44
16	100	1:40	90	17.60
17	100	1:40	90	17.22

通过对试验数据进行多元回归拟合分析,得到染色时间(X₁)、染色浴比(X₂)、染色温度(X₃)3 个因素变量与染色羊毛织物 K/S 值(Y)的二次方程模型,见式(2)。

$$Y = 17.27 + 0.015X_1 - 0.14X_2 + 1.55X_3 + 1.38X_1X_2 - 0.31X_1X_3 - 0.065X_2X_3 - 0.22X_1^2 - 0.96X_2^2 - 0.78X_3^2 \quad (2)$$

对二次方程模型的方差分析结果见表 3。表 3 中,F 表示整个拟合方程的显著性,F 值越大,表示方程越显著,拟合程度也就越好;P 值是衡量控制组与试验组差异大小的指标,P<0.050 0 表示两组存在差异,P<0.010 0 表示两组存在显著差异,P<0.001 0 表示两组的差异极其显著,表明回归模型中自变量与因变量之间有极显著回归关系。从表 3 中可以看出,F_{模型}=47.44,P_{模型}<0.000 1,说明二次回

归方程式极显著, $F_{失拟}=2.37, P_{模型}=0.2119 > 0.0500$, 表明相对于纯误差, 失拟现象不显著, 方程的拟合状况良好, 可用于分析和预测本文的染色工艺。

同时, $P(X_3)$ 小于 0.0001, $P(X_1)$ 和 $P(X_2)$ 大于 0.0500, 表明染色温度对罗布麻染羊毛织物 K/S 值的线性影响具有统计学意义, 而染色时间和染色浴比的影响没有统计学意义。对于二次项, $P(X_1^2)$ 和 $P(X_3^2)$ 均小于 0.0001, $P(X_2^2)$ 大于 0.0500, 说明 X_2^2 和 X_3^2 对罗布麻染色羊毛织物 K/S 值的响应曲面影响显著。 $P(X_1X_2)$ 小于 0.0001, 而 $P(X_1X_3)$ 和 $P(X_2X_3)$ 均大于 0.0500, 表明在两两因素的互相作用中, 时间和浴比具有显著的交互作用, 其余两两因素的交互作用不显著。

因此, 根据上述分析, 剔除二次回归方程中影响不显著的因素, 得到优化方程见式(3)。

$$Y = 17.27 + 1.55X_3 + 1.38X_1X_2 - 0.96X_2^2 - 0.78X_3^2 \quad (3)$$

2.3 最优染色工艺求解及验证

根据 Design Expert 8.0 软件的计算结果可以得到罗布麻茶上染羊毛织物的最佳工艺参数: 染色温度 100 °C 下染色, 染色浴比 1:30, 染色时间 80 min, 在该条件下染色羊毛织物的理论 K/S 值为 18.74。

为验证预测结果, 采用以上最佳染色工艺条件, 得到罗布麻茶染色羊毛织物的实际平均 K/S 值为 18.61, 标准偏差 (SD) = 0.256, 相对标准偏差 (RSD) = 1.37%, 预测值和试验值具有良好的拟合性, 因此所得回归方程具有一定的使用价值。

2.4 罗布麻茶染色羊毛织物色牢度测试

罗布麻茶染色羊毛织物的耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度见表 4。

表 3 拟合方程的方差法分析和因素显著性分析

方差来源	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	9	3.840	47.440	< 0.000 1	***
X_1	1	0.002	0.020	0.885 7	
X_2	1	0.160	2.010	0.199 6	
X_3	1	19.220	237.310	< 0.000 1	***
X_1X_2	1	7.560	93.380	< 0.000 1	***
X_1X_3	1	0.380	4.750	0.065 8	
X_2X_3	1	0.020	0.210	0.661 7	
X_1^2	1	0.200	2.440	0.162 5	
X_2^2	1	3.890	48.060	0.000 2	**
X_3^2	1	2.570	31.750	0.000 8	**
残差	7	0.080			
失拟	3	0.120	2.370	0.211 9	
纯误差	4	0.050			
总和	16				

注: *** 表示 $P < 0.0001$, ** 表示 $P < 0.0010$ 。

表 4 罗布麻茶染色羊毛织物染色牢度

项目	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色牢度/级		
	干	湿	变色	棉沾	毛沾
罗布麻茶染色羊毛织物	4~5	4	4	4	4

由表 4 可以看出, 染色羊毛织物的色牢度可以达到 4 级, 染色织物色牢度较好。罗布麻茶主要成分槲皮素结构中含有多羟基结构, 可以与羊毛纤维上的氨基、羧基等形成氢键和离子偶极作用, 上染到羊毛纤维上, 染色织物具有一定的色牢度。

2.5 染色机理分析

罗布麻茶上染羊毛织物可能的染色机理如图 7 所示。

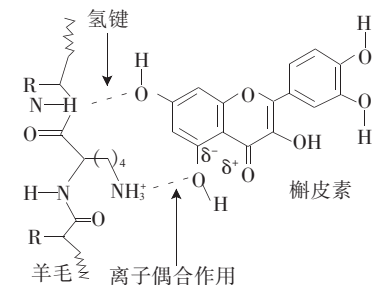


图 7 罗布麻茶上染羊毛织物染色机理

由图 7 可以看出, 罗布麻茶主要成分为槲皮素, 槲皮素分子结构中含有多羟基结构, 羊毛纤维上含

有氨基、酰胺结构, 这些结构之间可以形成氢键。同时, 羊毛纤维上的氨基在酸性条件下, 转化为氨基正离子, 诱导槲皮素结构上的羟基产生诱导偶极, 诱导偶极可以与羊毛纤维上的氨基正离子形成离子偶极相互作用。通过羟基和离子偶极作用, 罗布麻茶上染到羊毛织物上, 染色羊毛织物具有较好的色牢度^[1]。

3 结论

3.1 选择染色时间、染色浴比、染色温度这 3 个因素, 采用响应面回归分析方法, 得到罗布麻茶羊毛织物较优的染色工艺为: 染色温度 100 °C, 染色浴比 1:30, 染色时间 80 min。

3.2 罗布麻茶染色羊毛织物, 耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度均达到 4 级, 具有一定的染色应用性能。

3.3 罗布麻茶成分中含有黄酮类化合物结构, 通过氢键及离子偶合作用上染到羊毛织物上。

参考文献

[1] 单国华, 赵涛, 贾丽霞, 等. 天然染料媒染染色研究进展[J]. 针织工业, 2017(9): 33-38.

[2] WU T, LI X T, LI T T, et al. Apocynum venetum leaf extract exerts antidepressant-like effects and inhibits hippocampal and cortical apoptosis of rats exposed to chronic unpredictable mild stress[J]. Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, 2018(2): 1-8.

[3] WANG L L, ZHANG X F, NIU Y Y, et al. Anticoagulant activity of two novel polysaccharides from flowers of apocynum venetum L [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019(124): 1230-1237.

[4] MARTINS J, BRIJESH S. Phytochemistry and pharmacology of anti-depressant medicinal plants: a review [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018(104): 343-365.

[5] LU L, ZHANG D, SUN B, et al. Apocynum leaf extract inhibits the progress of atherosclerosis in rats via the AMPK/mTOR pathway [J]. Pharmazie, 2017, 72(1): 41-48.

[6] LI X T, WU T, YU Z H, et al. Apocynum venetum leaf extract reverses depressive-like behaviors in chronically stressed rats by inhibiting oxidative stress and apoptosis [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018(100): 394-406.

[7] JIANG L, WANG L, TANVEER M, et al. Lithium biofortification of medicinal tea apocynum venetum [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 8182.

[8] GUAN L P, LIU B Y. Antidepressant-like effects and mechanisms of flavonoids and related analogues [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2016(121): 47-57.

[9] TAN Z J, YI Y J, WANG H Y, et al. Extraction, preconcentration and isolation of flavonoids from apocynum vene-

tum L. leaves using ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction coupled with an aqueous biphasic system [J]. Molecules, 2016, 21(3): 262.

[10] KHAN H, PERVIZ S, SUREDA A, et al. Current standing of plant derived flavonoids as an antidepressant [J]. Food and Chemical Toxicology, 2018(119): 176-188.

[11] DADEA C, DEJMKOVA H, SCAMPICCHIO M, et al. Medical compounds and the antioxidant capacity of aqueous extracts of apocynum venetum L in Xinjiang, NW China [J]. Monatshefte Fur Chemie, 2019, 150(3): 451-460.

[12] KUMBHAR S, HANKARE P, SABLE S, et al. Eco-friendly dyeing of cotton with brown natural dye extracted

from ficus amplissima smith leaves [J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(2): 1161-1166.

[13] INPRASIT T, MOTINA K, PISITSAK P, et al. Dyeability and antibacterial finishing of hemp fabric using natural bioactive neem extract [J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(10): 2121-2126.

[14] 许多, 刘超, 臧俊锋, 等. 棉秆皮微晶纤维素制备及得率分析 [J]. 上海纺织科技, 2019, 47(5): 20-24.

[15] 张娟, 颜怀玉, 乔燕, 等. 基于响应面分析法优化羽毛纤维超声波染色工艺 [J]. 毛纺科技, 2019, 47(6): 29-33.

[16] 马笑飞, 刘杰, 魏玉娟, 等. 响应面法优化超低浴比姜黄染料染色工艺 [J]. 针织工业, 2019(8): 57-60.

收稿日期 2021年3月2日

信息直通车

《针织工业》官方微信邀您访问!

《针织工业》微信公众平台是针织行业重要的资讯与技术平台。登录微信加关注,您即可以通过微信与我们进行互动交流,并可以每天获得即时的行业新闻、企业动态、技术知识、经营管理等信息资讯,提前了解每期《针织工业》刊登内容,而且微信平台特别开设印花、圆机、面料、检测等专栏,让您关注一个微信号可知行业技术动态,学习行业知识。

关注方法:微信搜索针织工业官方微信“zzgy1973”或扫描二维码加关注。

关注微信后,本刊作者输入“3”并按提示回复,即可成为微信会员,享有随时查询稿件信息和发表进度,反馈文章信息等权益。普通读者也可申请微信会员,回复“申请+姓名”,并按照回复提示输入信息,即可享有微信会员权益,并享有加入针织工业微信会员精英QQ群(93279812)与大家互动交流的权益。

