

五倍子色素对真丝的染色机理及性能研究

余志成 周秋宝

(浙江工程学院材料与纺织学院, 杭州, 310033)

摘要: 研究五倍子色素对真丝染色的吸附等温线; 用 ESR 波谱对铜媒染剂的络合结构进行分析, 并探讨真丝织物的颜色深度 K/S 值与服用性能如悬垂性、透气性、强力等之间的相互关系。

关键词: 丝织物染色 五倍子色素 染色机理 络合结构 服用性能

中图分类号: TS 193.11

文献标识码: A

五倍子色素来源于植物五倍子, 产于盐肤木上的虫瘿内, 属于水解类植物多酚, 因结构中含有较多的羟基、羧基, 易与金属离子络合, 与不同金属离子络合后呈现出深浓色泽, 而且色调较多, 如灰、深棕、黑等颜色, 自古以来一直是染黑色的主要染料。现代医学发现, 植物多酚有抗病毒、抑菌、治疗皮肤烧伤和发炎、抑制突变、清除自由基等功效^[1-2]。因此, 用植物五倍子色素染色的织物对人体还具有一定的保健作用。

1 实验材料与方法

1.1 织物与试剂

12102 双绉; 干燥五倍子(市售品)、硫酸铝钾、氯化亚锡、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸铈、氯化铷、乙酸、氢氧化钠。

1.2 仪器

DTA1700 型热分析仪、JES - FE1 型 X 波段电子自旋波谱仪、Datacolor SF600 电脑测色配色仪、UV - 2102 PC 型紫外可见分光光度计、FA 2004/JA 2003 电子天平、PHS - 2C 型酸度计、SHB3 型往复式恒温振荡器、耐洗色牢度试验机、Y571 染色摩擦牢度仪。

1.3 方法

染色吸附等温线测试: 在 SHB3 型往复式恒温振荡器中进行, 染色工艺条件: 染料浓度 $x\%$, 时间 6h, 温度 85°C 。电子自旋波谱(ESR): 电子自旋波谱用 JES - FE1 型 X 波段电子自旋波谱仪在室温下按规定测试。热分析: 在 DTA1700 型热分析仪上测定。测试条件: 气氛 Ar $30\text{mL}/\text{min}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 试样剪成粉末。颜色特性值的测试: Datacolor SF600 电脑测色配色仪按规定测试。皂洗牢度参照 GB/T 3921 - 1997 耐洗色牢度试验标准进行测试; 耐摩擦色牢度参照 GB/T 3920 - 1997 纺织品色牢度试验标准进行测试。织物悬垂性测试: 在 ZYF - 1 型织物悬垂仪上按标准测定。织物透气性测定: 在 Y561 型透

气量仪上按规定测定。织物强力测定: 在 Y502 型织物强力仪上按规定测定。

2 实验结果与讨论

2.1 五倍子色素对真丝的染色机理

图 1 为五倍子色素在 85°C 时对真丝纤维的吸附等温线。从图 1 可知, 五倍子色素对真丝的吸附等温线为 Freundlich 型, 染料在纤维上的吸附为多分子层吸附。即随着染液中染料浓度的增加, 纤维上染料浓度不断增加, 但增加趋势逐渐变缓。这是因为植物五倍子色素的主要成分为五倍子单宁, 分子中含有大量的酚羟基(见图 2), 在一定的温度下, 可扩散到纤

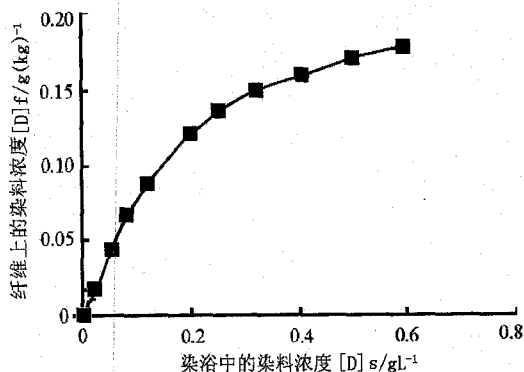


图 1 五倍子色素的吸附等温线

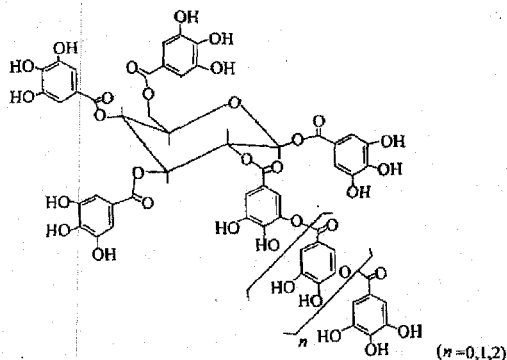


图 2 五倍子色素的化学结构

维内部,与真丝纤维内的氨基、羟基、酰胺基等形成氢键、范德华力结合。为证实这一点,对植物五倍子染色后的真丝纤维进行了热分析,发现真丝纤维经五倍子色素染色后,其分解双峰由原来的 330.3℃、477.5℃ 提高到 333.6℃、484.9℃,说明植物五倍子色素对真丝纤维染色后增加了真丝纤维大分子间的作用力。若对五倍子色素染色后的真丝织物,进一步用金属离子媒染处理,其分解温度进一步提高到 339.2℃、492.6℃,说明金属离子与五倍子色素、纤维络合后,进一步加强了分子间的各种作用力。

2.2 媒染剂的媒染机理及其对颜色特征值的影响

选用铁、锡、铝、铜和铈、铈等稀土金属离子作为媒染剂,对五倍子色素染色后的织物进行媒染处理。五倍子色素的最大吸收波长在紫外区域,分别为 $\lambda_{\max 1} = 215\text{nm}$, $\lambda_{\max 2} = 277.5\text{nm}$ 。五倍子-金属离子络合物吸收可见光或紫外光区的某一部分波长的光而发生电荷跃迁,电子从羟基负离子的 π 轨道跃迁到金属离子的某一空轨道,使五倍子在紫外-可见光区域的吸收发生改变,改变值取决于参与配位的中心金属离子和配位程度。从表 1 可知,采用不同的媒染剂,织物上得到不同的颜色特征值。不同的金属离子与五倍子色素之间络合结构也不同。铝、铁等金属离子与五倍子形成外轨型络合物,配位数为 6,在不同的 pH 值条件下,可形成 1:1、1:2、1:3 型络合物;铜离子与五倍子形成内轨型络合物,配位数为 4,可形成 1:1、1:2 型络合物, Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 则形成内轨型络合物,配位数为 6,在不同的 pH 值条件下,可形成 1:1、1:2、1:3 型络合物。

表 1 媒染剂对颜色特征值的影响

| | L^* | a^* | b^* | C^* | h | ΔE^* | k/s |
|------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------|-------|
| 无媒染剂 | 47.71 | 14.95 | 9.64 | 17.79 | 32.80 | 58.94 | 3.96 |
| Al^{3+} | 44.15 | 12.64 | 6.27 | 14.11 | 26.37 | 61.22 | 4.52 |
| Cu^{2+} | 37.13 | 10.78 | 4.85 | 11.82 | 24.22 | 67.67 | 6.05 |
| Sn^{2+} | 48.02 | 13.47 | 7.05 | 15.20 | 27.64 | 59.12 | 3.98 |
| Fe^{2+} | 23.70 | 6.40 | -8.92 | 10.98 | 305.67 | 79.28 | 13.13 |
| Nd^{3+} | 43.56 | 13.44 | 6.83 | 15.08 | 26.94 | 61.92 | 4.52 |
| Ce^{3+} | 43.81 | 12.99 | 5.68 | 14.18 | 23.62 | 61.35 | 4.14 |

注:媒染工艺条件: Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 6g/L, Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 1g/L, 60℃, 30min。

用五倍子色素对真丝纤维进行染色,并经金属铜离子媒染处理的 ESR 谱图如图 3 所示。二价铜离子的自旋量子数为 3/2,因此谱图中 Cu^{2+} 的超精细结构可见四个分裂峰。二价铜离子的外层电子为 9,有一个电子未成对,根据 ESR 谱图可知未成对电子以 $d_{x^2-y^2}$ 为基态,由于 Jahn-Teller 变形,配位空间结

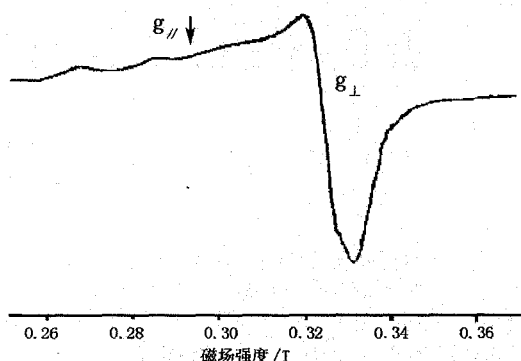


图 3 五倍子色素与铜离子的 ESR 图谱

构可近似看作平面四方体结构^[3]。求得的 ESR 参量为: $g_{\parallel} = 2.274\text{cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2.064\text{cm}^{-1}$, $A_{\parallel} = 0.0183\text{cm}^{-1}$ 。其中 g_{\parallel} 表示 g 张量在对称轴方向的主值, g_{\perp} 表示 g 张量垂直于对称轴方向的主值, A_{\parallel} 表示超精细耦合张量 A 在对称轴方向的主值。因为金属铜离子与五倍子色素的络合位置在芳环邻位上的两个羟基,因此,我们可以推断一个铜离子与两个五倍子色素上的四个氧原子发生配位,或与五倍子色素上的二个氧原子和真丝纤维上的氧原子、氮原子共同配位,形成的络合结构见图 4。

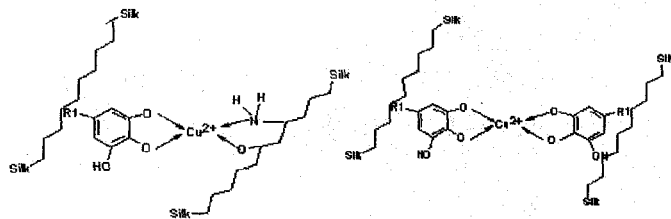


图 4 铜离子与五倍子色素的配位结构

金属离子与五倍子色素之间形成了络合物,增加了五倍子色素与真丝纤维之间的直接性,同时也降低了五倍子色素的水溶性,使色素分子牢固地固着在纤维上,从而获得良好的皂洗牢度和摩擦牢度,经各种媒染剂处理的真丝织物的皂洗牢度均可达到 3 级,其摩擦牢度基本也在 3 级~4 级。

2.3 五倍子色素染色织物的物理性能

静、动态悬垂系数是表示织物静态、动态悬垂性能好坏的一个指标。系数越小,则织物的悬垂性越好。真丝织物经五倍子色素染色后,由于五倍子色素对织物的吸附增重作用,导致了其静态、动态悬垂性的提高。活泼率是表示织物活络性、板结程度、屈曲回弹力大小和身骨等的综合指标,数值越大,活泼率越好。美感系数是综合反映织物悬垂美感的指标,美感系数越大,则悬垂美感越强。从表 2 可以看到,经五倍子色素染色后,织物活泼率、悬垂美感均随其颜色深度 K/S 值的增加而有一定程度的改善。

表2 颜色深度 K/S 值与织物悬垂性、强力、透气性的关系

| 颜色深度 K/S 值 | 静态悬垂 系数(%) | 动态悬垂 系数(%) | 活泼率 (%) | 美感 系数 | 透气性 (mm/s) | 经向强力 (N) | 纬向强力 (N) |
|---------------|---------------|---------------|------------|----------|---------------|-------------|-------------|
| 0 | 37.79 | 52.31 | 37.65 | 0.02521 | 930 | 380 | 435 |
| 4.22 | 35.38 | 50.34 | 39.48 | 0.02918 | 821 | 384 | 436 |
| 6.63 | 33.36 | 48.21 | 41.26 | 0.03325 | 709 | 389 | 438 |
| 8.31 | 31.15 | 46.09 | 43.12 | 0.03654 | 601 | 394 | 441 |
| 11.41 | 28.54 | 43.88 | 44.85 | 0.03961 | 522 | 401 | 445 |

从表2还可以看到,随着织物上颜色深度 K/S 值的增加,即五倍子色素在织物上的吸附量增加,经纬、纱变粗,交织孔隙变小,故织物的透气性下降。而织物的经、纬向强力则有所增加,这是因为五倍子色素在纤维上的吸附导致纤维大分子之间的作用力增强。纬向强力的增加幅度小于经向,是因为纬纱加捻程度较大,影响了五倍子色素的吸附量。

3 结 论

1. 五倍子色素与真丝纤维的吸附等温线属于 F

型,属多分子层吸附。

2. 不同的金属离子与五倍子色素之间形成的络合物不同,导致织物上显示的颜色特征值也不同。

3. ESR 波谱对铜媒染剂的媒染机理的研究结果表明,金属铜离子与五倍子色素间形成的络合物为平面四方体结构。

4. 经五倍子色素染色后的真丝织物,静态和动态悬垂性增加,强力略有增加,透气性略有下降。

参 考 文 献

- 1 M. Takechi et al. Structure and Antiherpetic Activity among the Tannins. *Phytochemistry*, 1985(10): 2245 ~ 2250.
- 2 吴力克. 五倍子的药理作用及临床研究. *中医药学刊*, 2001(1): 88 ~ 89.
- 3 陈德余. 顺磁共振法在配位化学研究中的应用. *化学通报*, 1992(7): 20 ~ 25.