



紫花地丁植物染料对纯棉针织物的染色性能研究

王霖安^{1a}, 张 军^{1a}, 傅红平², 余志成^{1a, 1b}

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 宁波广源纺织品有限公司, 浙江宁波 315821)

摘 要: 为了探讨紫花地丁提取物作为植物染料对改性纯棉针织物的染色性能, 对染色方法和染色工艺参数(硫酸亚铁用量、染色 pH 值、温度和时间)进行优化, 对染色牢度、抗紫外线性能和抗菌性能进行测试。结果表明, 紫花地丁植物染料纯棉针织物染色以同浴媒染法为好, 适宜的染色工艺为: 天然染料紫花地丁 20 g/L, 硫酸亚铁用量 2% (o. w. f), 柠檬酸 0.5 g/L, pH 值为 6, 90 °C 染色 50 min。染色织物耐皂洗和耐摩擦色牢度达到 3 级及以上, 在棉织物上的日晒牢度优于大多数天然染料, 可达到 3 级。经 20 次水洗后 UPF 值仍大于 50。染色织物对大肠杆菌抗菌率 77.03%, 对金黄色葡萄球菌抗菌率 73.88%。

关键词: 紫花地丁; 天然染料; 染色; 防紫外线; 抗菌

中图分类号: TS193.6

文献标志码: A

文章编号: 1009-265X(2022)01-0157-05

Study on dyeing properties of knitted cotton fabric by natural dye *Viola Philippica*

WANG Linan^{1a}, ZHANG Jun^{1a}, FU Hongping², YU Zhicheng^{1a, 1b}

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Ningbo Guangyuan Textile Limited Company, Ningbo 315821, China)

Abstract: In this study, the Chinese herb *viola philippica* extract was selected as a natural dye to treat the knitted cotton fabric. The dyeing properties of the modified knitted cotton fabric, the dyeing methods and dyeing process parameters (dosage of ferrous sulfate, pH value, dyeing temperature and dyeing time) were optimized. The color fastness, UV resistance and antibacterial property of the dyed fabric were evaluated. The results showed that the one-bath mordant dyeing method was the best for the dyeing of knitted cotton fabric by the natural dye *viola philippica*. The optimal dyeing process was determined as follows: *viola philippica* 20 g/L, ferrous sulfate 2% (o. w. f), citric acid 0.5 g/L, a pH value of 6, 90 °C for 50 min. Under this condition, the color fastness to soap washing and friction of the dyed fabric reached level 3 or above. The color fastness to sunlight on cotton fabrics was better than most natural dyes and reached 3 level. The UPF value was still higher than 50 after 20 laundries. The antibacterial rates of the dyed fabric against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were 77.03% and 73.88% respectively.

Key words: *Viola Philippica*; natural dye; dyeing; UV resistance; antibacterial

随着生活水平提高,健康纺织品越来越受到消费者的青睐。植物染料与环境相容性良好,具有较好的可降解性,色泽柔和,独具特色^[1-2]。然而植物染料存在色谱不足、日晒牢度差等行业共性问题,因此亟待开发新的植物染料^[3-5]。

紫花地丁(*Viola philippic*)为堇菜科(*Violaceae*)堇菜属植物,具有清热解毒、凉血消肿、清热利湿的作用,文献报道紫花地丁提取物具有抗炎、抗菌、抗 HIV 和免疫调节等作用,其主要成分包括香豆素类、黄酮类以及有机酸等^[6-7]。紫花地丁提取物同时用于棉织物染色及抗菌、抗紫外线功能还未见研究报道。

大多数天然染料与棉织物直接性较低,因此先对棉织物进行阳离子改性,使之更容易与天然染料结合,其原理是赋予棉纤维正电性,带负电的天然染料更易与之结合,从而提高上染率。本文将紫花地丁提取物作为植物染料对改性后纯棉针织物染色,对染色方法和染色工艺参数进行优化,对织物的色牢度和抗菌、抗紫外线性能进行了测试。

1 实 验

1.1 实验材料及仪器

织物:漂白棉针织物。

试剂:紫花地丁茎叶部分(亳州市泽信堂药业有限公司),硫酸亚铁、柠檬酸、氢氧化钠、醋酸、无水乙醇、氯化钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾(AR,杭州高晶精细化工有限公司),酵母浸粉、蛋白胨、营养琼脂、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌(AR,杭州百思生物科技有限公司),皂片(上海制皂厂)。

仪器:R201D 旋转蒸发器(杭州大卫科教仪器有限公司),FD-1A-50 冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司),DYE-24 可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司),Lambda 35 紫外可见分光光度计(美国 Elmer Perkin 公司),Datacolor600 测色配色仪(美国 Datacolor 公司),UV-2000F 纺织品防紫外因子测试仪(美国 Labsphere 公司),JB-CJ-2A 型净化工作台(苏州苏洁净化设备有限公司),HZQ-150JB 型全温培养振荡器(上海百典仪器设备有限公司)。

1.2 实验工艺

1.2.1 紫花地丁天然染料的提取

将干燥后的紫花地丁茎叶完全浸入 50% 乙醇溶液,料液比为 1:18,在 50℃ 下提取 1 h,过滤,除

去紫花地丁残渣。将提取物水醇溶液进行减压浓缩,冷冻干燥,得到紫花地丁提取物粉末,进行后续染色实验。

1.2.2 改性工艺

改性剂 18.6 g/L,棉织物在 30℃ 下改性 20 min,浴比为 1:50。

1.2.3 染色工艺

a)直接染色工艺

紫花地丁天然染料 20 g/L,pH=6,30℃ 起始,以 2℃/min 升温至 90℃,在 90℃ 下染色 60 min,水洗。浴比为 1:50。

b)预媒染染色工艺

硫酸亚铁 2%(o. w. f),CA0.5 g/L,将改性棉织物 60℃ 下媒染 30 min,水洗,随后置入染浴中染色。紫花地丁天然染料 20 g/L,pH=6,30℃ 起始,以 2℃/min 升温至 90℃,在 90℃ 下染色 60 min,水洗。浴比均为 1:50。

c)同浴媒染染色工艺

紫花地丁天然染料 20 g/L,硫酸亚铁 2%(o. w. f),CA0.5 g/L,pH=6,30℃ 起始,以 2℃/min 升温至 90℃,在 90℃ 下染色 60 min,水洗。浴比为 1:50。

d)后媒染染色工艺

紫花地丁天然染料 20 g/L,pH=6,30℃ 起始,以 2℃/min 升温至 90℃,在 90℃ 下染色 60 min,水洗。将织物加入硫酸亚铁 2%(o. w. f),CA0.5 g/L 的溶液中,60℃ 下媒染 30 min。浴比均为 1:50。

1.3 测试方法

1.3.1 染色 K/S 值

在 D65 光源下,采用 Datacolor600 测试仪测试 K/S 值。选择 CIELab 测色系统,折叠染色织物两次,任意取 3 个点测试,取平均值。

1.3.2 染色牢度

按 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》A(1)测试方法,贴衬织物为棉和羊毛。

按 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试方法,分别进行干摩擦试验和湿摩擦试验。

按 GB/T 8427—2019《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》测试方法,曝晒周期为 20h。

1.3.3 防紫外性能

按 GB/T 18830—2009《纺织品 防紫外线性能的评定》测试方法,采用 UV-2000F 纺织品防紫外因

子测试仪测试织物的 UPF 值,取任意 3 个点测试,取平均值。

1.3.4 抗菌性能

按 GB/T 20944.2—2007《纺织品 抗菌性能的评价 第 2 部分:吸收法》测试方法,选择菌种为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,对未染色棉和染色棉织物的抗菌性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 紫花地丁天然染料的吸收光谱

由图 1 可知,紫外可见光吸收光谱中,紫花地丁天然染料的主要吸收峰位于 412 nm 和 665 nm。

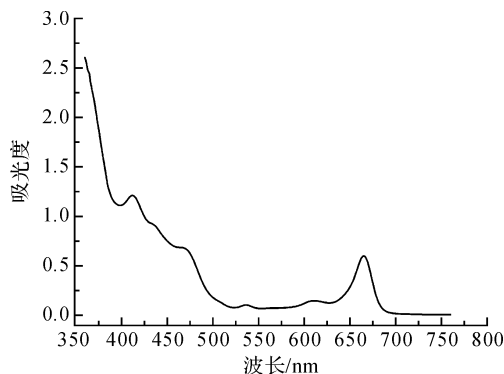


图 1 紫花地丁天然染料紫外可见光吸收光谱

Fig. 1 The UV-vis spectra of natural dye viola philippica

2.2 紫花地丁天然染料染色

2.2.1 染色方法对 K/S 值的影响

选择紫花地丁 20 g/L,媒染剂 $FeSO_4$ 用量为 2% (o. w. f),染浴 $pH=6$,在 90 °C 下对棉织物染色 50 min,随后水洗烘干,对 K/S 值进行测试。染色方法对 K/S 值的影响如图 2 所示。

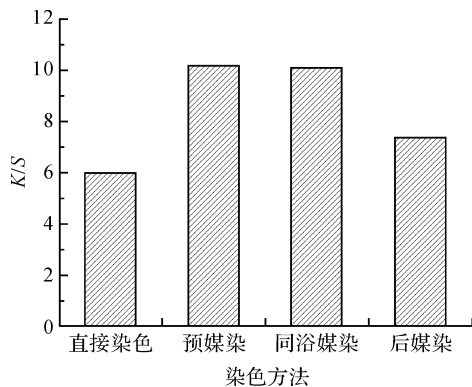


图 2 染色方法对 K/S 值的影响

Fig. 2 The effect of dyeing methods on K/S value

由图 2 可知,媒染染色织物的 K/S 值大于直接染色织物,这是因为在媒染剂未加入前,染料直接性小,织物上吸附染料的浓度不高;媒染剂加入后,染料、棉纤维和媒染剂之间发生络合反应使 K/S 增大。为了达到节能减排的需要,选择同浴媒染作为紫花地丁提取液染色棉织物的染色方法。

2.2.2 媒染剂用量对 K/S 值的影响

选择紫花地丁 20 g/L,染色方法为同浴媒染,染浴 $pH=6$,在 90 °C 下对棉织物染色 50 min,随后水洗烘干,对 K/S 值进行测试。媒染剂硫酸亚铁用量对 K/S 值的影响如图 3 所示。

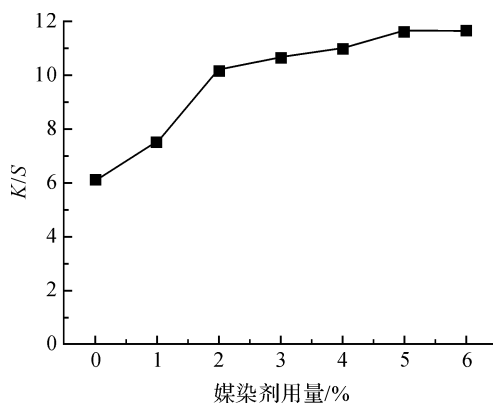


图 3 硫酸亚铁用量对 K/S 值的影响

Fig. 3 The effect of ferrous sulfate dosages on K/S value

由图 3 可知,随着媒染剂用量的增加, K/S 值逐渐增大,这是因为在上染过程中,染料-媒染剂金属离子-纤维之间形成稳定的络合物,络合物的存在使得纤维上染料上染量增大,得色更深。当媒染剂用量达到 2 % (o. w. f) 之后,增加的幅度不大,是因为此时紫花地丁天然染料与 Fe^{2+} 发生的络合反应趋于饱和,继续增大媒染剂用量,络合物的生成量趋于稳定,织物的 K/S 值不发生明显增加。因此选择 2 % (o. w. f) 作为紫花地丁提取液染色改性棉织物的媒染剂硫酸亚铁的用量。

2.2.3 pH 值对 K/S 值的影响

选择紫花地丁 20 g/L,染色方法为同浴媒染,媒染剂 $FeSO_4$ 用量为 2% (o. w. f),在 90 °C 下对棉织物染色 50 min。 pH 值对 K/S 值的影响如图 4 所示。

由图 4 可知, pH 值增大,有利于染料、纤维与金属离子间发生络合反应,染色织物的 K/S 值增大,当 $pH=6$ 时,染色织物 K/S 值达到最大。随着 pH 值继续增大,碱性环境中 Fe^{2+} 会发生沉淀,使得

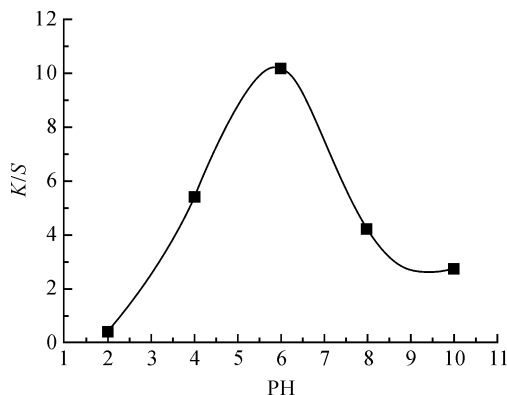


图 4 pH 值对 K/S 值的影响

Fig. 4 The effect of pH values on K/S value

发生络合反应的 Fe^{2+} 有效浓度下降, K/S 值降低。因此选择 pH=6 作为紫花地丁提取液染色改性棉织物的 pH 值。

2.2.4 染色温度对 K/S 值的影响

选择紫花地丁 20 g/L, 染色方法为同浴媒染, 媒染剂 FeSO_4 用量为 2% (o. w. f), 染浴 pH=6, 染色时间 50 min。染色温度对 K/S 值的影响如图 5 所示。

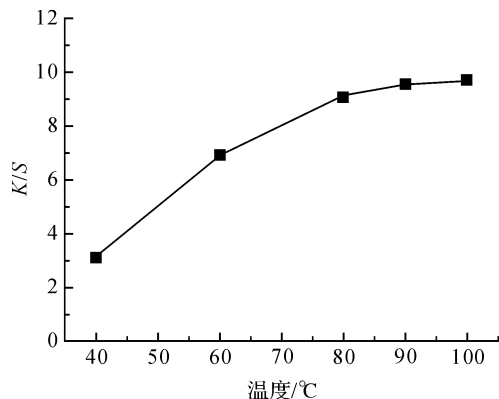


图 5 染色温度对 K/S 值的影响

Fig. 5 The effect of dyeing temperature on K/S value

由图 5 可知, 随着染色温度增加, 染色织物的 K/S 值增大, 这是因为随着染色温度的升高, 棉纤维膨化程度提高, 染料溶解度增大, 有利于染料分子、媒染剂扩散进入纤维内部, 并发生络合反应。当达到 80 °C 后, 染料与纤维的结合量趋于饱和, 增加程度便趋于缓慢。因此选择 80~100 °C 作为紫花地丁提取液染色改性棉织物的染色温度。

2.2.5 染色时间对 K/S 值的影响

选择紫花地丁 20 g/L, 染色方法为同浴媒染, 媒染剂 FeSO_4 用量为 2% (o. w. f), 染浴 pH=6, 染色温度 90 °C。染色时间对 K/S 值的影响如图 6 所示。

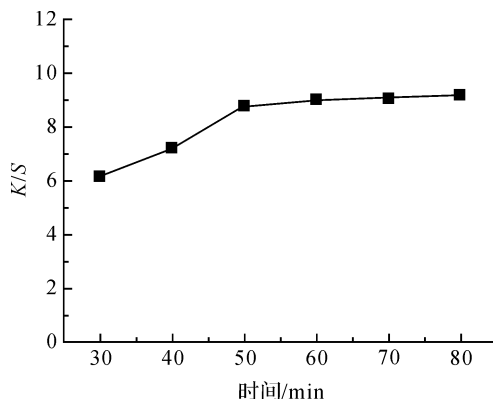


图 6 染色时间对 K/S 值的影响

Fig. 6 The effect of dyeing time on K/S value

由图 6 可知, 随着染色时间的增加, 织物 K/S 值缓慢增大, 染色时间达到 50 min 后, 增大幅度减小。此时染料、纤维与媒染剂络合充分, 因此选择 50 min 作为紫花地丁提取液染色改性棉织物的染色时间。

2.2.6 染色牢度

由表 1 可知, 染色棉织物的耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度均可达到 3 级以上, 尤其是日晒牢度同样达到 3 级以上。

表 1 染色棉织物的色牢度

Tab. 1 The color fastness of dyed cotton fabric

耐皂洗色牢度/级		耐摩擦色牢度/级		日晒牢度/级
变色	棉沾色	毛沾色	干摩擦	
3	3~4	3	4	3

2.3 紫花地丁染色棉织物的防紫外性能

对紫花地丁染色棉织物测试 UPF, 结果如表 2 所示。

表 2 染色织物防紫外效果及其耐洗性

Tab. 2 The UV protection property and washing resistance effect of dyed fabrics

水洗次数	0	5	10	15	20
直接染色	141.81	90.68	73.18	60.48	51.96
同浴媒染	184.51	159.38	155.50	153.63	153.11

注: 未染色改性棉织物的 UPF 值为 13.11

由表 2 可知, 未染色棉织物的 UPF 值为 13.11, 防紫外效果很差, 经过直接染色的织物的 UPF 值为 141.81, 防紫外性能有了明显提升。这是因为紫花地丁提取物的化学结构中含有共轭系

统,可以有效吸收紫外线^[8]。同浴媒染的织物的 UPF 值可以达到 184.51,媒染剂的使用进一步提高了防紫外效果,且经过水洗后,同浴媒染织物 UPF 值的下降幅度小于直接染色织物。这是因为由过量 Fe²⁺ 产生的 Fe₂O₃ 也是优良的抗紫外试剂,同时纤维-媒染剂-染料之间生成的络合物稳定,提高了耐洗性。在水洗 20 次后,染色织物 UPF 值仍然大于 50,说明紫花地丁提取液可赋予改性棉织物优异的防紫外性能,在纺织行业有较好的应用前景。

2.4 紫花地丁染色棉织物的抗菌性能

对未染色棉织物和紫花地丁染色棉织物测试抗菌率,测试结果如表 3 所示。

表 3 织物的抗菌效果
Tab.3 The antibacterial effect of fabrics

织物处理方式	大肠杆菌/%	金黄色葡萄球菌/%
未染色	—	—
紫花地丁染色	77.03	73.88

由表 3 可知,未染色棉织物不具有抗菌效果,紫花地丁染色棉织物对大肠杆菌的抗菌率未 77.03%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率为 73.88%。细胞膜通透性改变,从而使内容物溶出是黄酮类化合物抗菌机理之一^[9]。

3 结 论

本文通过紫花地丁提取物对改性纯棉针织物的染色方法和染色工艺参数的优化,并对染色牢度、抗紫外线性能和抗菌性能进行测试分析,得到如下主要研究结果:

- a)紫花地丁作为植物染料对棉织物进行染色,耐皂洗、耐摩擦和日晒牢度均达到 3 级。适宜的染色工艺条件:紫花地丁提取液 20 g/L,FeSO₄ 2% (o. w. f),柠檬酸 0.5 g/L,同浴媒染,pH 值为 6,90 ℃ 下染色 50 min。
- b)紫花地丁植物染料染色后的棉织物具有优异的防紫外性能,20 次洗涤后 UPF 值仍然大于 50。
- c)紫花地丁植物染料染色后的棉织物对大肠杆菌抗菌率 77.03%,对金黄色葡萄球菌抗菌率 73.88%。

参考文献:

[1] 张弛,崔永珠. 国内外天然植物染料的应用及发展现状[J]. 针织工业,2009(1):75-78.

ZHANGChi, CUI Yongzhu. Application and development status of natural plant dyes at domestic and foreign[J]. Knitting Industry, 2009(1):75-78.

[2] 周培剑,余志成. 黑米色素提取及其对真丝织物的染色[J]. 现代纺织技术,2012,20(3):5-9.

ZHOU Peijian, Yu Zhicheng. Extraction of pigment from black rice and its dyeing properties on silk fabric[J]. Advanced Textile Technology, 2012, 20(3):5-9.

[3] SHABBIR M, RATHER L J, MOHAMMAD F. Economically viable UV-protective and antioxidant finishing of wool fabric dyed with tagetes erecta flower extract: Valorization of marigold[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 119:277-282.

[4] GONG K, PAN Y, RATHER L J, et al. Natural pigment during flora leaf senescence and its application in dyeing and UV protection finish of silk and wool: A case study of Cinnamomum Camphora[J]. Dyes and Pigments, 2019, 166:114-121.

[5] 郭开华,马小强. 防紫外线辐射纺织品技术研究现状[J]. 染整技术,2011,33(10):8-10,34.

GUO Kaihua, MA Xiaoqiang. Current status of anti-ultraviolet radiation technology for tectiles[J]. Dyeing and Finishing Technology, 2011, 33(10):8-10,34.

[6] 李定刚,张武岗,宋毓民,等. 紫花地丁抗菌活性成分研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2006,34(4):87-90.

LI Dinggang, ZHANG Wugang, SONG Yumin, et al. Studies on antibacterial constituents in viola yedoensis[J]. Journal of Northwest Agriculture and Forestry University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(4):87-90.

[7] 杜冬生,秦艳,程志红,等. 紫花地丁的化学成分研究[J]. 中草药,2018,49(9):2007-2012.

DU Dongsheng, QIN Yan, CHENG Zhihong, et al. Chemical constituents of viola yedoensis[J]. Chinese herbal medicine, 2018,49(9):2007-2012.

[8] 陈莉,杜琴. 几种植物染料的防紫外线性能研究[J]. 上海纺织科技,2017,45(2):55-57.

CHEN Li, DU Qin. Ultraviolet protection properties of several kinds of vegetable dyes[J]. Shanghai Textile Technology, 2017,45(2):55-57.

[9] 柯春林,任茂生,王娣,等. 黄酮化合物抗菌机理的研究进展[J]. 食品工业科技,2015,36(2):388-391.

KE Chunlin, REN Maosheng, WANG Di, et al. Research progress on the antibacterial mechanism of flavonoids[J]. Food Industry Technology, 2015, 36(2):388-391.