



植物靛蓝葡萄糖还原及其在阳离子改性棉上染色研究

潘 婷, 马小强

(武汉职业技术学院 纺织与服装工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘 要:以葡萄糖为还原剂对植物靛蓝进行还原,研究还原工艺中各因素对还原性能的影响,并通过正交分析优化工艺。最佳还原工艺为:以 KCl-NaOH 为碱剂,植物靛蓝 10 g/L,葡萄糖 40 g/L, pH=12.4,还原温度 55℃,还原时间为 25min。所染阳离子改性棉织物染色性能明显提升, K/S 值与保险粉还原接近,耐湿摩擦色牢度可达 3~4 级、耐皂洗色牢度中沾色和变色牢度均达 3~4 级。

关键词:靛蓝;葡萄糖还原;阳离子改性棉;染色研究

116

武汉职业技术学院学报二〇二三年第十二卷第四期(总第一百二十六期)

中图分类号: TS193.633

文献标识码: A

文章编号: 1671-931X (2023) 04-0116-05

DOI: 10.19899/j.cnki.42-1669/Z.2023.04.018

靛蓝是目前最主要的蓝色系染料,在各类传统非遗染织技艺中占有重要地位,如白族蜡染、天门蓝印花布、枫香染等^[1-3]。传统工艺多采用酒曲建缸,通过发酵还原染色,但受外界影响较大,得色不稳定^[4-5]。保险粉还原染色是实际生产中主流工艺,但染色过程中释放大量的 SO₂ 气体,水中硫化物含量高,导致 COD 高居不下^[6-7]。为了尽可能贴近生态还原,不少学者将目光转移至电化学和生物法进行还原^[8-9]。刘昆等以微生物全细胞为生物催化剂的进行靛蓝生物还原,大幅缩短了染色时间^[10]。董超萍等发酵建蓝法进行还原,研究工艺中各影响因素,结果表明采用地黄根和蜂蜜进行靛泥发酵还原,

效果最佳^[11]。周晶晶等通过电化学还原法,表明在弱电流保护下,染色效果较好^[12]。葡萄糖开链后结构中的醛基具有还原性,也被用作靛蓝还原剂,但还原效果不佳,需多次染色方得较高的 K/S 值^[7,13-14]。

为进一步提高葡萄糖还原植物靛蓝得色量,本文以前期棉织物阳离子改性研究为基础,重点研究葡萄糖还原植物靛蓝在阳离子改性棉织物上染色工艺,并分析对植物靛蓝染色性能的影响。

一、实验

(一)材料

纯棉针织布(鲁泰纺织股份有限公司),植物靛

收稿日期:2023-07-06

基金项目:2020 年湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目“天然手绘色浆的制备及其在真丝服饰上应用研究”(项目编号: B2020381); 武汉职业技术学院校级科研项目“天门蓝印花布生态还原与拼色工艺及在女装设计中的应用”(项目编号:2020YK049)。

作者简介:潘婷(1980—),女,湖北武汉人,武汉职业技术学院纺织与服装工程学院助理实验师,研究方向:植物染生态面料与服饰设计; 马小强(1984—),男,湖北黄冈人,武汉职业技术学院纺织与服装工程学院副教授,研究方向:天然色素提取与聚合物装载应用研究。

蓝(市售靛蓝泥, 30% 固含量), 葡萄糖、保险粉、氯化钾、硫酸钠、氢氧化钠、磷酸氢二钠(上海国药试剂有限公司), 阳离子改性剂 GX-H23、扩散剂 NNO(清远瑞华助剂有限公司)。

(二) 仪器

Datacolor-600 测配色仪(美国 Datacolor), XW-ZDR 振荡式染样机(靖江新旺染整设备厂), PO-01A 立式启动小轧车(佛山市容桂芸宝染整机械厂), Y571 摩擦牢度仪、SW-24E 耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器有限公司), DHG-9240 电热恒温鼓风干燥箱(上海力辰仪器科技有限公司)。

(三) 棉机织物阳离子改性工艺

根据前期研究, 所用阳离子改性剂 GX-H23 为带有环氧基团的季铵盐阳离子表面活性剂, 强碱条件下与纤维素阴离子结合, 故采用磷酸氢二钠-氢氧化钠缓冲体系配置碱性溶液。采用浸轧法, 阳离子改性剂 GX-H23 用量 10g/L, pH 10-10.5, 两浸两轧(轧余率 75%), 100℃烘干, 焙烘温度 135℃, 焙烘

时间 180s^[11]。

(四) 植物靛蓝还原工艺

传统植物靛蓝固含量不高, 还原时间较长, 故采用干缸还原法对靛蓝泥进行还原^[15]。取适量植物靛蓝, 按浴比加入适量的分散剂、水和碱性缓冲, 经摇匀后得到靛蓝分散液。升温至还原温度后, 加入一定量还原剂, 保温至一定时间, 至溶液呈黄绿色即得隐色体母液。

葡萄糖还原配方: 植物靛蓝 10g/L, 葡萄糖 10—50g/L, 碱性缓冲体系调整溶液 pH 11-13, 扩散剂 NNO 1g/L, 还原温度 40-60℃, 还原时间 10—30min;

保险粉还原配方: 植物靛蓝 10g/L, NaOH 10mL/L(36° Be), 保险粉 8 g/L, 扩散剂 NNO 1g/L,

(五) 染色工艺

取 2g 改性棉机织物, 浴比 1 : 50, 按图 2 工艺中加入剩余的碱剂和还原剂至上述隐色体溶液中, 硫酸钠 10g/L, 染色条件 50℃*20min, 然后取出空气氧化 15min, 然后进行水洗—皂洗—水洗—烘干。

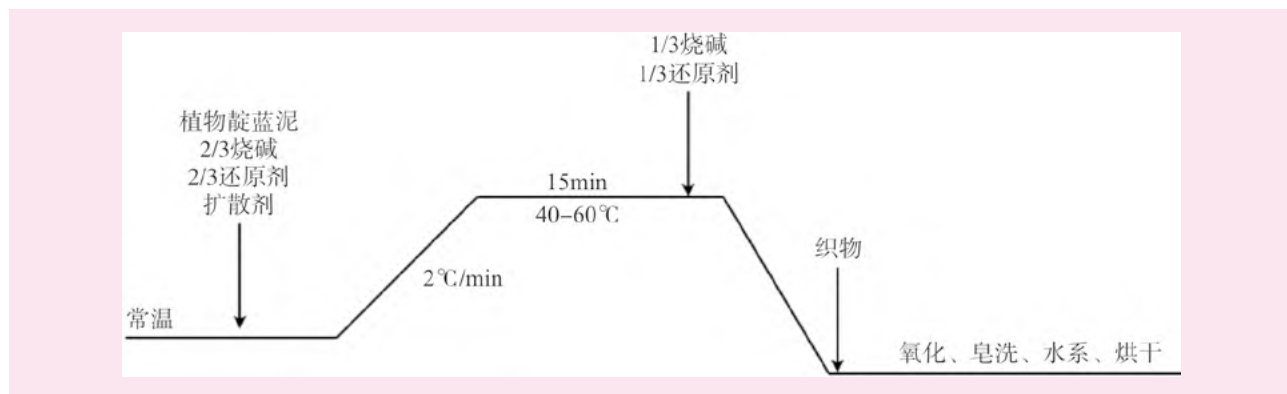


图 1 植物靛蓝还原和染色工艺

(六) 测试

1. 染色织物 K/S 值

采用 Datacolor-600 测定染后织物的 R 值, D65 光源、10° 视角, 每个样品折叠 4 层, 在不同部位测 4 次^[16]。

2. 色牢度

参照 GB/T 3920-1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试和 GB/T 3921-2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》测试分别测定不同还原工艺布样染色性能^[16]。

二、结果与讨论

(一) 葡萄糖还原工艺的单因素分析

1. 不同碱剂影响

强碱性体系下, 植物靛蓝被葡萄糖还原成为隐色体钠盐, pH>13 则出现过度还原或水解情况; 随着还原时间增加, -OH 离子逐步被消耗, pH 逐步降低, 易出现还原不充分, 则需持续补充碱剂, 因此对碱剂体系进行研究^[16]。按照 1.4 和 1.5 还原和染色工艺进行靛蓝葡萄糖还原, 仅用 NaOH、Na₂HPO₄-NaOH、KCl-NaOH 配置 pH=12 的碱性溶液, 测得 K/S 如图 2 所示。

从下图可知, Na₂HPO₄-NaOH、KCl-NaOH 碱性缓冲体系得色量较氢氧化钠高, 这是因为缓冲体系可使得 -OH 离子的电离较为缓和, 对还原浴中 pH 的稳定有较为积极影响, 从而对隐色体钠盐的形成有着促进作用。Na₂HPO₄-NaOH 缓冲体系中的磷酸氢根离子的多级电离消耗 -OH, 多数情况下其 pH

为 11-12, 靛蓝葡萄糖还原最佳 pH 为 12-13 之间。KCl-NaOH 体系中, KCl 的加入可保持溶液离子强度, 这对隐色体钠盐的生成有着积极作用, 故选用 KCl-NaOH 作为缓冲体系碱剂。

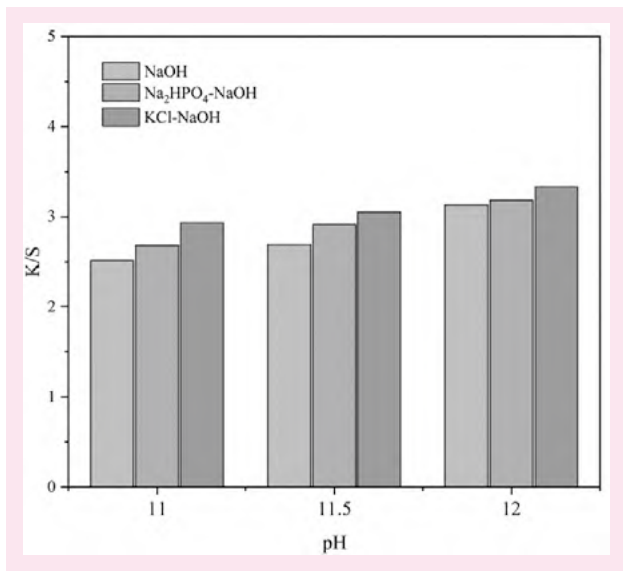


图 2 不同碱剂对植物靛蓝葡萄糖还原工艺影响

2.pH 优化

以 KCl-NaOH 为碱剂, 其他因素不变, 仅改变 pH 为 11.2-13.6, 测得 K/S 如图 3 所示。

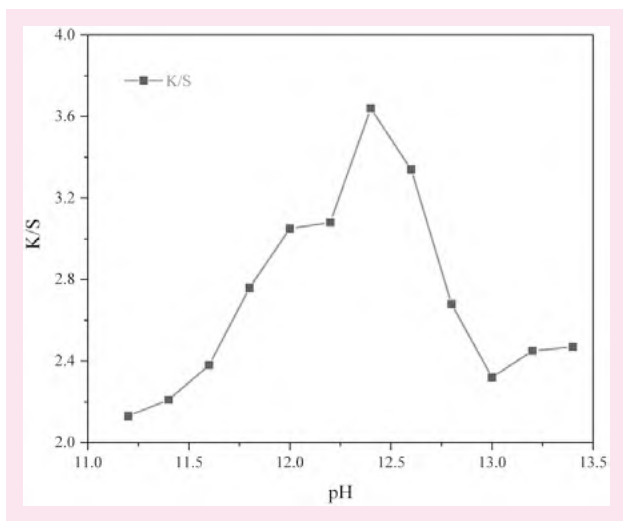


图 3 不同 pH 对植物靛蓝葡萄糖还原工艺影响

碱性条件下, 葡萄糖上的环氧基团开环, 其结构上的醛基能被氧化成羧基, 故而可作为还原剂使用^[6]。随着 pH 值提高, 使得植物靛蓝被还原成隐色酸的速率增加, 同时一定范围的强碱也可使得隐色体钠增多, 这对提高上染率促进明显; 当 pH>13 时, 则会产生有发生隐色体的结晶和沉淀现象增加, 隐色体钠盐减少, 改性棉织物的上染率下降, K/S 亦下降^[16]。

故当 pH>11 时, 随着 pH 增加, 织物的 K/S 值逐步上升, 至 pH=12.4 达到最大值, 随后呈下降趋势。以 KCl-NaOH 为碱剂, 还原浴调整为 pH=12.4。

3. 葡萄糖浓度的优化

以 KCl-NaOH 为碱剂, 还原浴 pH=12.4, 葡萄糖 10-60g/L, 其他因素不变, 测得 K/S 如图 4 所示。

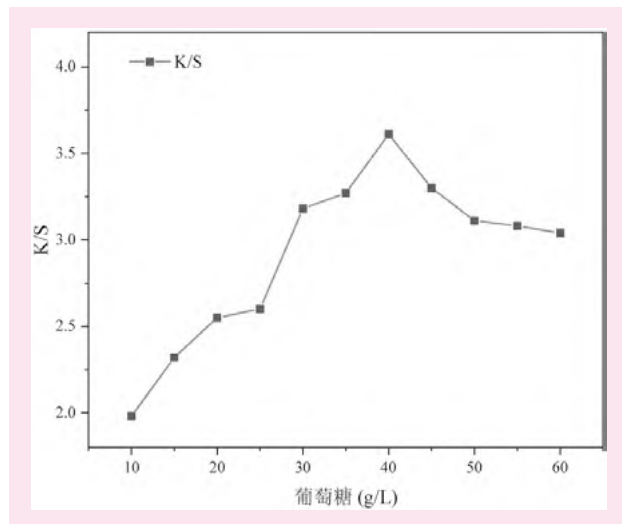


图 4 葡萄糖用量对植物靛还原工艺影响

当葡萄糖用量 <40g/L 时范围, 改性棉织物上所染的隐色体钠盐增多, 故 K/S 值上升; 当葡萄糖用量超过 40g/L 时, 则 K/S 值下降。葡萄糖作为还原剂时, 其开环过程需消耗 -OH 离子, 当葡萄糖用量过大, 使得还原浴碱性不足, 难以形成足够的隐色体钠盐, 从而织物的上染率下降, K/S 值亦降低。故葡萄糖用量为 40g/L。

4. 还原温度的优化

以 KCl-NaOH 为碱剂, 还原浴 pH=12.4, 葡萄糖 40g/L, 其他因素不变, 测得 K/S 如图 5 所示。

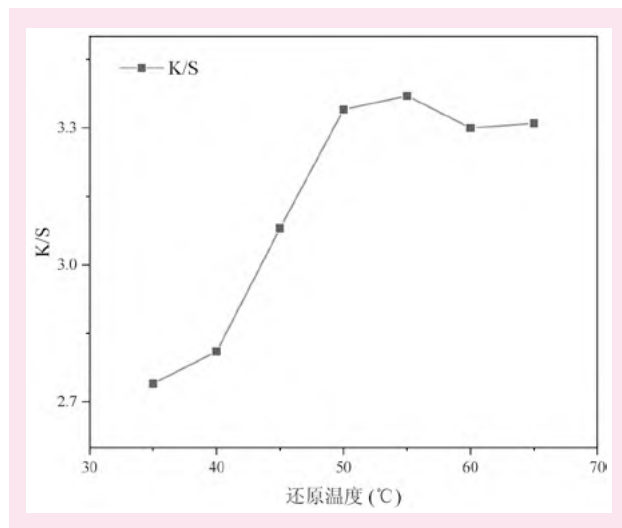


图 5 还原温度的影响

在温度 $<50^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度升高,有利于对靛蓝还原和隐色体钠盐生成;隐色体钠盐与阳离子改性织物碱的直接性高,在低温范围内,就可以有较高的上染率,在 55°C 时达到最大,此时 K/S 值最高。而当温度 $>50^{\circ}\text{C}$ 时,在碱性还原浴中下葡萄糖分解概率增加,植物靛蓝难以充分还原,降低隐色体钠盐的生成,改性织物的上染率下降, K/S 值降低。因此,取还原温度 50°C 。

5. 还原时间的优化

以 KCl-NaOH 为碱剂,植物靛蓝 10g/L ,葡萄糖 40g/L ,还原温度 50°C ,还原时间 $10\sim 30\text{min}$,其他因素不变,测得 K/S 如图 6 所示。

还原时间 $<25\text{min}$ 时, K/S 值随时间增加而增加即达到最大,且随着时间的延长 K/S 值变化并不大。这可能是由于时间的增加,隐色体钠盐与阳离子改性棉上吸附达到饱和,继续延长还原时间, K/S 改变不大。故还原时间为 25min 。

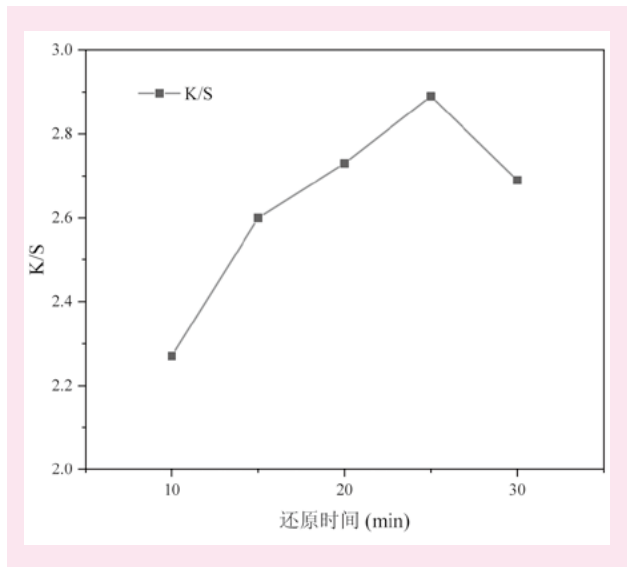


图 6 还原时间的影响

(二) 正交分析

以 KCl-NaOH 为碱剂,设置葡萄糖用量、pH、还原温度、还原时间 4 个单因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验

如表 1 所示。

表 1 还原工艺正交因素

	A(g/L)	B	C($^{\circ}\text{C}$)	D(min)
1	35	12	45	20
2	40	12.4	50	25
3	45	12.8	55	30

正交实验分析结果如表 2 所示。

表 2 还原工艺正交结果分析

因素	A	B	C	D	K/S
1	35	12	45	20	2.63
2	35	12.4	50	25	2.85
3	35	12.8	55	30	2.75
4	40	12	50	30	3.28
5	40	12.4	55	20	3.51
6	40	12.8	45	25	3.39
7	45	12	5	25	3.05
8	45	12.4	45	30	3.08
9	45	12.8	50	20	2.9
K1	2.743	2.987	3.033	3.013	
K2	3.393	3.147	3.010	3.097	
K3	3.010	3.013	3.103	3.037	
极差	0.650	0.160	0.093	0.084	

由表 2 知,影响植物靛蓝葡萄糖还原工艺的因素顺序为: $A > B > C > D$,且最优组合为 $A_2B_2C_3D_2$,因此,正交分析后最佳还原工艺为:以 KCl-NaOH 为碱剂,植物靛蓝 10g/L ,葡萄糖 40g/L , $\text{pH}=12.4$,还原温度 55°C ,还原时间为 25min 。

(三) 染色性能对比

最佳还原工艺条件,对阳离子改性棉织物染色,并与未改性棉织物葡萄糖还原和未改性棉织物保险粉还原进行对比,见表 3 所示。

表 3 染色性能分析

还原工艺		K/S	L	a	b	耐摩擦色牢度 / 级		耐皂洗色牢度 / 级	
						干摩擦	湿摩擦	沾色	变色
葡萄糖	改性	4.31	47.75	-6	-15.82	4	3-4	3-4	3-4
	未改性	1.35	64.06	-5.88	-11.34	3	2-3	3	3
保险粉(未改性)		5.13	47.49	-6.08	-18.40	3-4	3	3-4	3-4

由表3可知,植物靛蓝采用葡萄糖还原在未经阳离子改性的棉织物上得色浅, K/S 值低, 色牢度中湿摩擦牢度仅为 2~3 级; 而阳离子改性的棉织物得色深, K/S 值高, 耐湿摩擦牢度可达 3~4 级。这是因为织物经阳离子改性后, 纤维表面的季铵盐阳离子与植物靛蓝隐色体钠盐间以离子键结合, 直接性强, 故上染率、K/S 值、色牢度都明显提高。而植物靛蓝保险粉还原依然存在较高的 K/S 值, 这是因为保险粉作为还原剂其氧化还原电位比葡萄糖高得多, 仍保持较高的还原能力; 但该方法中, 隐色体钠盐与纤维素阴离子以氢键结合, 故耐湿摩擦色牢度低于葡萄糖还原的改性织物。

三、结论

(1) 植物靛蓝葡萄糖还原最佳工艺为: 以 KCl-NaOH 为碱剂, 植物靛蓝 10g/L, 葡萄糖 40g/L, pH=12.4, 还原温度 55℃, 还原时间为 25min。

(2) 相对植物靛蓝葡萄糖还原的未改性棉织物上的染色性能, 阳离子改性织物染色性能明显提升, K/S 明显提高, 可达 4.31, 与保险粉还原接近; 同时耐湿摩擦色牢度可达 3~4 级、耐皂洗色牢度中沾色和变色牢度均达 3~4 级。

参考文献:

- [1] 邵芬娟, 张维, 丁雪梅. 浅谈天然植物染料在不同种类纺织品上的应用[J]. 纤维素科学与技术, 2019(4): 67-72.
- [2] 朱笑吉, 许校康, 陈海峰等. 红藤天然染料提取及上染真丝纱线研究[J]. 针织工业, 2021(1): 58-61.

- [3] 张中启. 非遗蓝印花布服饰艺术特征及创新设计[J]. 国际纺织导报, 2019(4): 39-46.
- [4] 贾莎莎, 郭红芳. 硃山蓝印花布工艺制作研究及传承发展[J]. 武汉纺织大学学报, 2017(2): 32-37.
- [5] 刘剑, 王业宏, 郭丹华. 传统靛青染料的生产工艺[J]. 丝绸, 2009(11): 42-50.
- [6] 刘祥霞, 卢嘉杰, 杜文琴等. 葡萄糖还原植物靛蓝的机理及染色方法[J]. 印染, 2012(16): 9-12.
- [7] 吴辉鹏, 刘祥霞, 庞靖. 棉织物植物靛蓝轧染工艺[J]. 印染, 2013(7): 8-29.
- [8] 毕小煜, 任月琴, 王维明. 靛蓝染色助剂对电化学/葡萄糖还原性能的影响[J]. 印染, 2019(19): 40-43.
- [9] 汪康康, 李晓燕, 姚继明. 基于间接电化学还原法对靛蓝染色过程环保性能的提升[J]. 印染助剂, 2020(2): 6-10.
- [10] 刘昆, 巩继贤, 李辉芹等. 布依族植物靛蓝传统染色工艺[J]. 针织工业, 2018(3): 56-58.
- [11] 董超萍, 倪宇超, 王佩妙. 植物靛蓝发酵还原及在真丝织物上的染色研究[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2017(3): 1-7.
- [12] 周晶晶, 左丹英, 易长海. 电化学还原靛蓝隐色体染色性能[J]. 印染助剂, 2020(12): 24-26.
- [13] 刘祥霞, 卢嘉杰. 棉织物的植物靛蓝染料-葡萄糖染色[J]. 印染, 2011(5): 1-5.
- [14] 庞靖, 刘祥霞, 吴辉鹏. 植物靛蓝轧染和浸染工艺的研究[J]. 针织工业, 2014(2): 44-47.
- [15] 陈文, 何明娟. 纯棉织物的植物靛蓝葡萄糖还原染色工艺探讨[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2017(1): 8-12.
- [16] 马小强, 潘婷. 棉麻织物阳离子改性工艺及栀子黄染色研究[J]. 针织工业, 2020(1): 51-54.

[责任编辑: 鞠守勇]

Study on the Reduction of Plant Indigo Glucose and Its Dyeing on Cationic Modified Cotton

PAN ting, MA Xiaoqiang

(1.College of Textile and Garment, Wuhan Polytechnic, Wuhan, Hubei 430074 China)

Abstract: The research mainly focused on the reduction of plant indigo with glucose as reducing agent. A variety of influences on reduction performance were examined, and an orthogonal analysis was used to optimize the procedure. The research shows that optimum reduction conditions are 55℃ for 25 min with plant indigo 10 g/L and glucose 40 g/L, pH=12.4 and KCl-NaOH as alkaline agent. The dyeing property of the cationic modified cotton fabric is obviously improved and its K/S value is close to Sodium dithionite, the wet rubbing fastness reaching Grade 3-4, staining and changing color fastness to washing reaching Grade 3-4.

Key words: indigo; glucose reduction; modified cotton; dyeing study