

文章编号: 1673-3851 (2011) 02-0155-05

黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料的制备及其真丝绸染色

刘正明^{a,b}, 刘建华^{a,b}, 余志成^{a,b}

(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)

摘 要: 为提高黄芩天然染料染色的色深及色牢度,对黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料的制备工艺进行了研究。采用 FTIR 对络合物的结构进行表征,并将络合染料直接应用于真丝织物染色。实验结果表明:黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料制备的最佳工艺参数为: $n(\text{黄芩苷}):n(\text{Al}^{3+})=2:1$,pH 值为 5,反应温度 40℃,时间 30 min;由红外谱图可知:黄芩苷分子 4 位的羰基和 5 位的酚羟基与 Al^{3+} 发生了配位反应;黄芩苷络合染料染色的真丝织物具有较高的 K/S 值和色牢度。

关键词: 天然染料; 黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料; 染色; 丝绸

中图分类号: TS193. 21 **文献标识码:** A

0 前 言

黄芩(*scutellaria baicalensis georgi*)为唇形科多年草本植物,是一种古老的抗炎中药。黄芩的主要成分黄芩苷(分子结构如图 1 所示)为黄酮类衍生物,具有抑菌、抗炎、抗紫外^[1]等多种功能,因此已应用于多个领域。黄芩天然染料染色的真丝织物不仅能获得鲜艳的黄色,同时还具有优异的抗菌^[2]功能。但是黄芩直接染色存在上染率低、染色牢度差的缺点,故通过媒染染色法染色,媒染染色法包括预媒法、同浴法、后媒法,其中预媒法、后媒法存在染色工艺流程长的缺点,同浴法也存在上染率低、色光不易控制、废水污染严重的缺点。因此,将黄芩天然染料与金属媒染剂在一定条件下反应制备黄芩苷金属络合染料,再将其直接应用于真丝织物染色,以改善黄芩天然染料染色目前存在的问题,为天然染料的后续研究提供参考。目前黄芩苷络合染料的研究尚无报道。

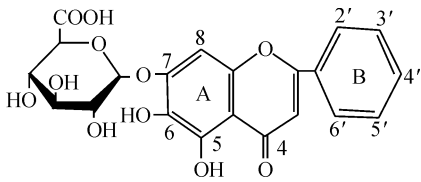


图 1 黄芩苷分子结构

1 实验材料与药品

1.1 实验材料

真丝(电力纺)、黄芩苷(市售,纯度为 70%)、明矾(AR)、硫酸亚铁(AR)。

1.2 主要仪器与设备

SF 600X 电脑测配色仪(Datacolor)、Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)、pHS-2C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、IR-12 型红外线染色机(杭州三锦科技有限公司)、QM-ISP04 型行星式球磨机(南京大学仪器厂)、SW212A 型耐洗色牢度试验机、Y571L 染色摩擦色牢度仪、YG(B) 982X 型标准光源箱。

收稿日期: 2010-09-09

作者简介: 刘正明(1985-),女,新疆库尔勒人,硕士研究生,主要从事生态纺织品与绿色染整技术研究。

通讯作者: 余志成,电子邮箱:yuzhicheng8@yahoo.com.cn

2 实验方法

2.1 络合物的制备

按一定摩尔比称取明矾和黄芩苷,分别将明矾用一定量蒸馏水溶解,黄芩苷用 1 g/L 碳酸钠溶液溶解;在充分搅拌条件下,将明矾水溶液滴加到已溶解的黄芩苷溶液中,并用 20 g/L 碳酸钠调节溶液 pH 值,在一定温度下反应一定时间,即生成金黄色沉淀物质。保持中速搅拌,反应一定时间后,冷却、离心,沉淀物用去离子水洗涤 3 次以上,于恒温烘箱在 50℃ 以下烘干至恒重,并准确称量络合产物的重量,络合物收率按下式计算:

络合物的收率 = $W/W_0 \times 100\%$ (1)

其中:W 为络合物的质量(产物);W₀ 为黄芩苷与金属离子的总质量。

2.2 络合物红外光谱分析

通过 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(采用溴化钾压片法)测定黄芩苷及黄芩苷金属络合物的红外吸收光谱,分析黄芩苷在反应前后的峰位变化。

2.3 染色

工艺:常温入染,以 1.5℃/min 的速率升温至染色温度,恒温 60 min,水洗,皂洗,水洗,烘干。

条件:染料(球磨 2 h)浓度 2%(owf),染浴 pH 值 4,浴比 1:50,染色温度 95℃,黄芩苷与明矾同浴染色明矾用量为 3%(owf)。

2.4 织物颜色特征值测定

颜色特征值:L*、a*、b* 以及 K/S 值通过 SF600X Datacolor 计算机测色配色仪测定,测试条件:D65 光源 10°视角。

2.5 耐洗色牢度及耐摩擦色牢度测试

耐洗色牢度测试参照国标 GB/T3921.1—1997《纺织品色牢度试验耐洗色牢度:试验 1》进行;耐摩擦色牢度测试参照国标 GB/T3920—1997《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》进行。

3 结果与讨论

3.1 黄芩苷与明矾摩尔比对收率的影响

pH 值为 5,温度为 40℃,时间为 30 min,研究不同摩尔比对络合物收率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当 $n_{\text{黄芩苷}}/n_{\text{Al}^{3+}}$ 的比值大于 2 时,黄芩苷络合物的收率随 $n_{\text{黄芩苷}}/n_{\text{Al}^{3+}}$ 的比值的减小而增加,反应体系颜色逐渐变深,并有少量沉淀产生;当 $n_{\text{黄芩苷}}:n_{\text{Al}^{3+}}$ 的比值为 2:1 时,络合物的收率达到最大,反应体系有大量的沉淀产生;当 $n_{\text{黄芩苷}}/n_{\text{Al}^{3+}}$ 的比值小于 2 时,络合物的收率不再随着 $n_{\text{黄芩苷}}/n_{\text{Al}^{3+}}$ 的比值减小而增大,反应体系无明显变化。这主要是因为金属离子与黄芩苷配位反应有特定的配位数^[3-4],过量 Al³⁺ 不会与黄芩苷发生配合反应,因此,黄芩苷与明矾的最佳摩尔比为 2:1。

3.2 pH 值对络合物收率的影响

$n_{\text{黄芩苷}}:n_{\text{Al}^{3+}}$ 为 2:1,温度为 40℃,时间为 30 min,研究不同 pH 值对络合物收率的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当 pH 小于 5 时,黄芩苷金属络合染料的收率随 pH 的增加而增加,当 pH 等于 5 时收率达到最大,而当 pH 大于 8 时,络合物收率明显下降,表明弱酸性条件下有利于络合染料的生成,酸性,中性,碱性条件均不利于络合染料的生成。这主要是由于黄芩苷在碱性条件下容易水解,随着溶液碱性增加,黄芩苷水解的数量增多,与 Al³⁺ 发生配合反应的黄芩苷数量减少;同时由于 Al³⁺ 在碱性条件下易生成氢氧化铝沉

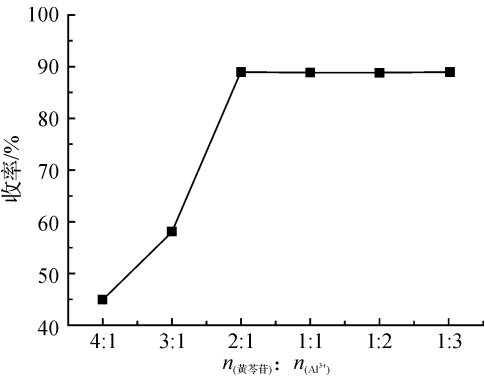


图 2 黄芩苷与明矾摩尔比对络合物收率的影响

淀,而使 Al^{3+} 含量减少;而在酸性条件下仅有部分黄芩苷溶于水中,未溶解的黄芩苷不能参与配位反应。因此反应体系最佳 pH 为 5。

3.3 温度对络合物收率的影响

$n(\text{黄芩苷}) : n(\text{Al}^{3+})$ 为 2 : 1, pH 值为 5, 时间为 30 min, 研究不同温度对络合物收率的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 在温度小于 40℃ 时, 黄芩苷络合物的收率随着温度的升高而增加, 当温度为 40℃ 时, 黄芩苷络合物的收率最大, 当温度大于 40℃ 时, 随着温度的继续增加, 络合物的收率下降。这说明在 40℃ 时, 铝离子与黄芩苷上可配位基之间的配合能力最强, 温度高于 40℃ 时, 反而不利于配位反应的进行, 因此黄芩苷络合染料的最佳反应温度为 40℃。综合来看, 温度对络合物收率的影响较小。

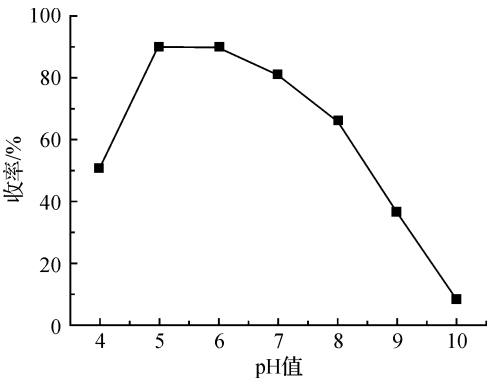


图 3 pH 值对络合物收率的影响

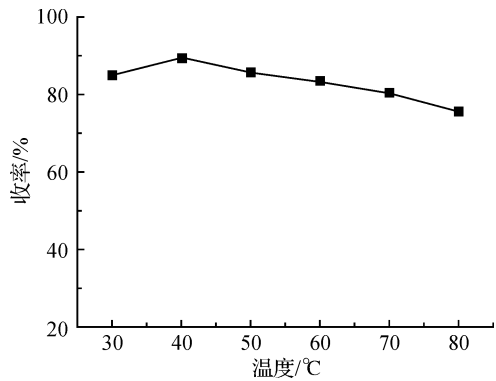


图 4 反应温度对络合物收率的影响

3.4 反应时间对络合物收率的影响

$n(\text{黄芩苷}) : n(\text{Al}^{3+})$ 为 2 : 1, pH 值为 5, 温度为 40℃, 研究不同反应时间对络合物收率的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 当反应时间小于 30 min 时, 随着反应时间的延长, 黄芩苷络合物的收率逐渐增大; 当反应时间大于 30 min 时, 黄芩苷金属络合染料的收率不再随着时间的增加而增加。这说明明矾与黄芩苷上配位基的配合在短时间内就能达到配位平衡, 再延长时间对配合物收率影响不大。因此络合物的最佳反应时间为 30 min。

3.5 络合物红外光谱分析

由红外谱图(图 6)可知: 3 490. 08 cm^{-1} 处为黄芩苷分子的缔合羟基吸收峰, 是由于黄芩苷 5 位的酚羟基与 4 位的羰基形成了分子内氢键, 而络合产物在 3 200 ~ 3 700 cm^{-1} 范围内此峰消失, 即分子内氢键消失, 说明 Al^{3+} 有可能在 4, 5 位处与黄芩苷配合^[5]。1 660. 65 cm^{-1} 处的强峰为黄芩苷分子 4 位上羰基的特征吸收峰, 而络合产物的羰基特征吸收峰在 1 634. 74 cm^{-1} 处出峰, 红移了 26 cm^{-1} 。这是因为在络合物分子中, Al 原子的吸电子效应使电子云向 Al 移动^[6]。由此得到明矾与黄芩苷配位反应方程式, 如图 7 所示。

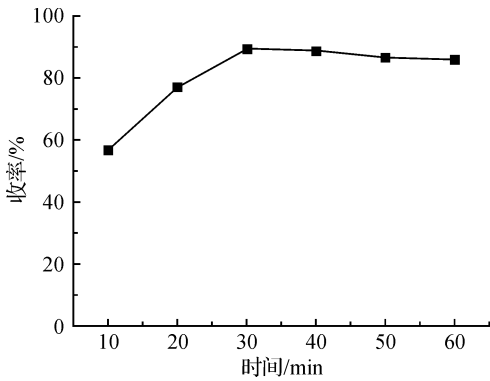


图 5 反应时间对络合物收率的影响

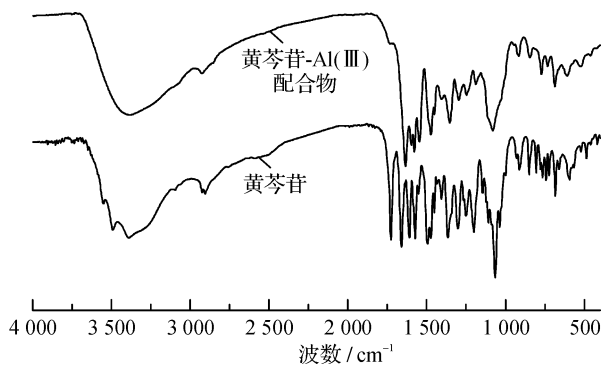


图 6 黄芩苷及黄芩苷络合物 FTIR 谱图

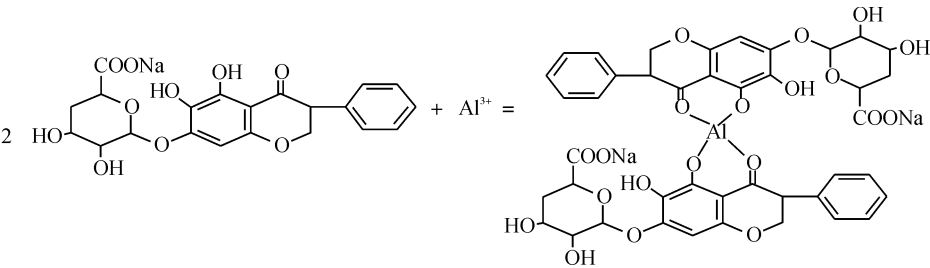


图7 黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料反应式

3.6 黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料染色

由于制备的染料溶解度较小,染色前需先将染料用球磨机充分研磨;同时保证染液有较大的浴比(1:50),使染料基本溶于水中。再将黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料对真丝织物染色,并将染色的织物与黄芩苷直接染色、黄芩苷与明矾同浴染色的织物进行对比,对比结果如表1所示。

表1 染色织物颜色特征值

染色方法	<i>K/S</i>	<i>L</i> [*]	<i>a</i> [*]	<i>b</i> [*]
黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料染色	5.581 1	75.58	10.93	45.61
黄芩苷与明矾同浴染色	3.391 6	80.08	6.04	46.17
黄芩苷直接染色	0.261 8	87.45	0.45	7.07

由表1可知,黄芩苷直接染色织物的*K/S*值很低,这说明黄芩苷与蚕丝纤维的亲合力很低;黄芩苷与明矾同浴染色的织物的*K/S*值有所提高,这说明明矾加入染液后有利于织物的染色;而黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料染色织物的*K/S*值高于黄芩苷与明矾同浴染色的织物,这可能是由于同浴染色的染色条件(温度95℃、pH=4)不利于络合物的生成,同时由于纤维与黄芩苷都含有能够与金属离子络合的基团,两者存在了竞争关系,而不利于黄芩苷络合物的生成。真丝织物采用黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料直接染色,染色过程简单方便,织物匀染性、色光重现性较好。

3.7 织物色牢度测试

由表2可知,黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料染色的织物,皂洗牢度和摩擦牢度都达到3级以上,高于黄芩苷与明矾同浴染色的织物,达到服用标准。

表2 织物色牢度测试

染色方法	水洗牢度/级			摩擦牢度/级	
	变色	沾棉	沾丝	干摩	湿摩
黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料染色	3~4	4	4	4	4
黄芩苷与明矾同浴染色	2~3	4	2~3	3	3

4 结 论

- a)黄芩苷(Ⅲ)络合染料制备的最佳反应条件为: $n_{(\text{黄芩苷})} : n_{(\text{Al}^{3+})} = 2 : 1$,溶液pH值为5,温度40℃,时间30 min;
- b)红外光谱图表明:黄芩苷分子中4位的羰基和5位的酚羟基与 Al^{3+} 发生了配位反应;
- c)黄芩苷-Al(Ⅲ)络合染料染色的织物能够获得较高的色深及色牢度。

参考文献:

[1] 孙 鑫,程万里. 黄芩对真丝织物染色的研究[J]. 丝绸, 2002(2): 11-13.

[2] Gao Peipei, Yang Xing, Yu Zhicheng. The extraction of antibacterial components of scutellaria baicalinsis georgi and their application on silk fabric[C]//Zhejiang Sci-Tech University. Proceedings of the International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology. Hang Zhou: Zhejiang University Press, 2008: 220-225.

[3] 李慧玲,吴明华,林鹤鸣. 茶多酚-铜络合物的合成及其抗菌、消臭性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2008, 25(3): 266-270.

[4] Armida Torreggiani. Copper(Ⅱ)-Quercetin complexes in aqueous solutions: spectroscopic and kinetic properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2005(744-747): 759-766.

[5] 吴 魏,周奕含,刘志强,等. 黄芩苷与铝离子配合物的电喷雾质谱研究[J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(5): 683-686.

[6] 李思睿,董慧茹,毕鹏禹. 黄芩苷-Fe(Ⅱ)配合物的合成与表征[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(2): 97-100.

Preparation of Baicalin-Al(Ⅲ) Complex Dyes and Dyeing of Silk Fabric

LIU Zheng-ming, LIU Jian-hua, YU Zhi-cheng

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

Abstract: In order to improve the K/S value and color fastness of baicalin natural dyes, The reaction parameters of the baicalin-Al(Ⅲ) complex dyes are studied, the molecular structure of the complex is characterized by FTIR, the prepared complex dye is applied on the silk fabric. The results show that the optimal synthesis conditions for baicalin-Al(Ⅲ) complex are as follows: mole ratio of baicalin and Alum is 2 : 1, pH value is 5, reaction temperature is 40 °C, time is 30min. FTIR result shows that 5-phenolic hydroxyl group and 4- carbonyl group of baicalin are involved in the complex reaction, the fabric dyed with baicalin-Al(Ⅲ) complex dyes has highest K/S value and color fastness.

Key words: natural dyes; baicalin-Al(Ⅲ) complex dyes; dyeing; silk

(责任编辑: 许惠儿)