

文章编号: 2095—0411 (2011) 02—0024—05

# 芡实壳天然染料真丝染色动力学研究<sup>\*</sup>

纪俊玲<sup>1,2</sup>, 李小琴<sup>2</sup>, 王 炜<sup>1,3</sup>, 朱美芳<sup>1</sup>

(1. 纤维材料改性国家重点实验室 东华大学, 上海 201620; 2. 常州大学, 江苏 常州 213164; 3. 浙江三元控股集团有限公司)

**摘要:** 为了探讨芡实壳天然染料在桑蚕丝上的染色机理, 通过测定不同温度下芡实壳天然染料在桑蚕丝上的上染速率研究芡实壳天然染料在桑蚕丝纤维上的扩散系数和染色速率常数; 根据线性拟合得出芡实壳天然染料在桑蚕丝纤维上的假一级动力学模型以及假二级动力学模型, 比较得出芡实壳天然染料在真丝上的上染机理更加符合假二级动力学。

**关键词:** 芡实壳; 桑蚕丝; 染色; 动力学

中图分类号: TS 193. 62

文献标识码: A

## Dyeing Kinetics of Natural Dye from Euryale Shell on Silk

Ji Jun—ling<sup>1,2</sup>, Li Xiao—qin<sup>2</sup>, Wang Wei<sup>1,3</sup>, Zhu Mei—fang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Changzhou University, Changzhou 213164, 3. Zhejiang Ternary Co., Ltd.)

**Abstract:** To investigate the dyeing mechanism of the natural dye—euryale shell onto silk fiber, the diffusion coefficients  $D$  and dyeing velocity coefficient at different times and temperatures were determined. The results showed that diffusion coefficient and dyeing velocity coefficient increased with the increase of dyeing temperature, but decreased along with the prolongation of dyeing time. The adsorption data of euryale shell onto the silk fabric fitted well the pseudo second—order kinetic model.

**Key words:** euryale shell; silk; dyeing; kinetics

天然染料染色在合成染料高度发展的今天之所以又重新受到关注, 首先是因为天然染料中的动植物染料是从生物体中提取的、与环境相容性好、可生物降解<sup>[1]</sup>, 生产天然染料的原料可以再生; 其次, 天然染料对人体没有伤害<sup>[2]</sup>, 很多可提取染料的植物又是具有一定疗效的草药, 在染色同时可使织物获得一定的保健治疗功能<sup>[3—5]</sup>。许多天然染料带有一种特殊清香, 这也是有别于合成染料的一大特色, 很多青睐天然染料纺织品的消费者正是为这

种独特清香所吸引。

芡实<sup>[6]</sup>, 别名鸡头米、刺莲藕, 为睡莲科植物, 一年生水生草本。芡实根、茎、叶、果均可入药<sup>[7,8]</sup>。然而通常情况下, 大量的芡实壳用作饲料或废弃, 不仅浪费能源, 而且会污染环境。迄今为止, 芡实壳天然染料用于丝织物染色尚未见报导。从芡实壳中提取天然染料并应用于纺织品染色, 对于增加天然染料品种与色谱, 提高纺织品的附加价值, 建设节约型、环境友好型社会具有重要的意

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2010—12—30

**基金项目:** 江苏省产学研联合创新资金项目 (BY2009118); 江苏省科技支撑项目 (SBE201000194); 常州市产学研项目 (CV20090014); 常州大学基金项目 (ZMF09020012)

**作者简介:** 纪俊玲 (1967—), 女, 江苏金坛人, 博士后, 从事天然染料的开发及其应用工艺研究。

义<sup>[9-11]</sup>。

从芡实壳中提取的天然染料为棕色的天然染料，在前期工作中研究了天然染料的提取工艺以及芡实壳天然染料的稳定性，探讨了芡实壳天然染料的有效成分。本文主要将芡实壳天然染料用于桑蚕丝染色，通过桑蚕丝染色动力学的探讨，对控制上染过程、预测染色效果、确定与优化染色工艺具有十分重要的指导意义<sup>[12,13]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验主要仪器及药品材料

桑蚕丝（晨风集团股份有限公司）、芡实壳

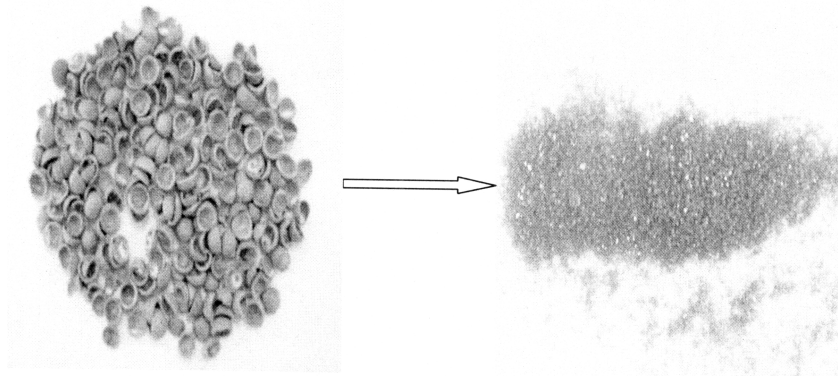


图 1 提取纯化后的芡实壳天然染料

Fig. 1 The natural dye from euryale shell

提取工艺：温度 80℃、时间 120min、固液质量比 1：50、乙醇体积分数 60%。经过滤减压浓缩，回收乙醇。

#### 1.2.2 染色方法

将桑蚕丝纤维置于 60℃ 干燥箱里烘 8h，取出置干燥器内平衡 48h 后，称取 11 份质量为 1.0g 的桑蚕丝。分别研究染色温度为 50、60、70、80℃ 条件下，时间间隔为 2、5、10、15、20、25、30、45、60、90、120min 时染料的上染率，通过测定最大吸收波长处的衰减值求出上染率，染色配方如表 1。

表 1 芡实壳天然染料桑蚕丝染色配方

Table 1 Dyeing formula of natural dye

染料用量	浴比	pH	温度	时间
6%	1：50	4	$\theta$	$t$

#### 1.2.3 测试方法

染色平衡时上染百分率（ $E$ ）的测定采用残液法，按照公式（1）计算吸附百分率。染色时间  $t$  时染料在桑蚕丝上质量分数按照公式<sup>[14]</sup>（2）计算

$$E = \left(1 - \frac{bA_2}{aA_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

（苏州食品加工厂）、乙醇（AR 级）、冰醋酸（AR 级）、DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱（上海精宏实验设备有限公司）、紫外-可见分光光度计（上海棱光技术有限公司）、H24CF 高温快速试色机（厦门 Rapid）、JSM-6360LA 扫描电镜仪。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 芡实壳天然染料的提取

浸提法提取的工艺流程：芡实壳→清洗→干燥→粉碎→乙醇溶剂提取→过滤→减压浓缩→粉末状天然染料。图 1 为提取的芡实壳天然染料。

$$w_t = \frac{\rho_0 \times E \times V}{1\,000 \times m} \quad (2)$$

其中： $A_1$  为染色前染液稀释  $a$  倍后的吸光度； $A_2$  为染色后残液稀释  $b$  倍后的吸光度； $\rho_0$  为染液中天然染料的初始度，g/L； $V$  为染液的总体积，L； $m$  为纤维的质量，g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 芡实壳天然染料最大吸收波长的测定

将芡实壳提取液用紫外-可见光分光光度计测定其分光光度曲线，从图 2 中可以看出芡实壳天然染料在 365nm 处有较强的吸收峰，而在 430nm 的吸收峰较弱，吸收不是很明显，由此可见，芡实壳天然染料的最大吸收波长为 365nm。

### 2.2 桑蚕丝直径的测定

通过桑蚕丝 TEM 图可测得桑蚕丝的平均粒径，如图 3 所示。桑蚕丝的平均直径为 64.0 $\mu$ m。

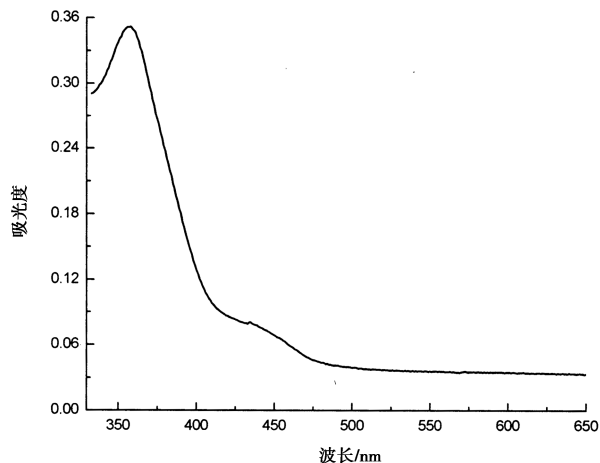


图 2 芡实壳提取液紫外—可见光光谱

Fig. 2 UV-vis spectrum of extraction solution from euryale shell

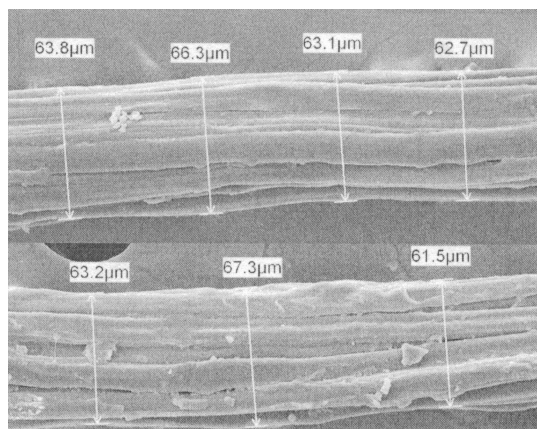


图 3 桑蚕丝扫描图片

Fig. 3 TEM of silk

## 2.3 上染速率曲线

为了更好地了解芡实壳天然染料在桑蚕丝纤维上的上染过程, 本文研究了芡实壳天然染料在不同染色温度下在桑蚕丝上的吸附动力学, 见图 4。

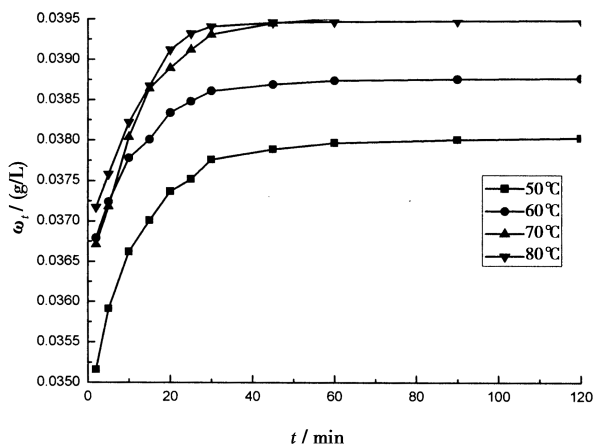


图 4 不同温度条件下上染速率曲线

Fig. 4 Uptake rate curve at different temperatures

在同一温度下, 随着染色时间的延长, 真丝上的染料浓度先是迅速增大, 至一定程度后趋于平衡, 其增大速率随时间的增大而减小。随着温度的升高, 真丝的吸附速率变快。随着温度的逐渐升高, 芡实壳天然染料在真丝上的饱和吸附趋于一个稳定值, 在 70—80℃ 时饱和吸附不再改变, 从节约能源的角度考虑可得出 70℃ 是最佳染色温度。这主要是因为温度较低时, 纤维上的羧基和氨基与芡实壳染料的可结合基团的结合机率较低, 只有部分的芡实壳天然染料吸附在纤维的表面, 很难向纤维内部扩散。随着温度的升高, 纤维分子链运动速度增大, 其微孔隙变大, 芡实天然染料分子的热运动也变快, 在相同时间内有更多的分子扩散到纤维内部, 则与纤维上的羧基和氨基的结合的机会增大, 很快就达到吸附平衡, 且温度高有利于芡实天然染料在溶液中的解聚。

## 2.4 染色动力学常数

在一定条件下, 天然染料染色桑蚕丝, 染料由染液往桑蚕丝纤维扩散, 直到平衡。为了考察芡实壳天然染料在桑蚕丝上染色过程的控制机理, 分别用假一级动力学模型和假二级动力学模型来分析实验数据。

简单的动力学分析方程有 Lagergren<sup>[15]</sup> 方程, 该方程为假一级动力学方程如 (3) 式所示:

$$\frac{dw_t}{dt} = k_1 (w_e - w_t) \quad (3)$$

对 (3) 式积分后则变为 (4) 式

$$k_1 t = \ln w_e - \ln (w_e - w_t) \quad (4)$$

取  $t=0$  时,  $w_t=0$ ;  $t=t$  时,  $w_t=w_t$ , 若  $\ln (w_e - w_t)$  与  $t$  成线性关系, 则实验数据很好地适合假一级模型<sup>[16]</sup>, 可作图求出斜率即为  $k_1$ , 即可求得该温度下染色速率常数。

假二级动力学模型的数学表达式如 (5) 式:

$$\frac{dw_t}{dt} = k_2 (w_e - w_t)^2 \quad (5)$$

对 (5) 式积分并取  $t=0$ ,  $w_t=0$ ;  $t=t$  时,  $w_t=w_t$  则可得:

$$\frac{1}{w_e - w_t} - \frac{1}{w_e} = k_2 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{w_t} = \frac{1}{w_e} \cdot t + \frac{1}{k w_e^2} \quad (7)$$

其中  $k_1$  为假一级染色速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $w_e$  上染平衡时桑蚕丝上的染料质量分数, %。若  $1/(w_e -$

$w_t$ ) 与  $t$  成线性关系, 则实验数据很好地适合假二级模型, 可作图求出斜率即为  $k_2$ , 即可求得该温度下染色速率常数<sup>[17]</sup>。

以 80℃ 下染色过程为例, 先设实验数据符合假一级模型, 对  $\ln(w_e - w_t)$  与  $t$  作图, 如图 5。

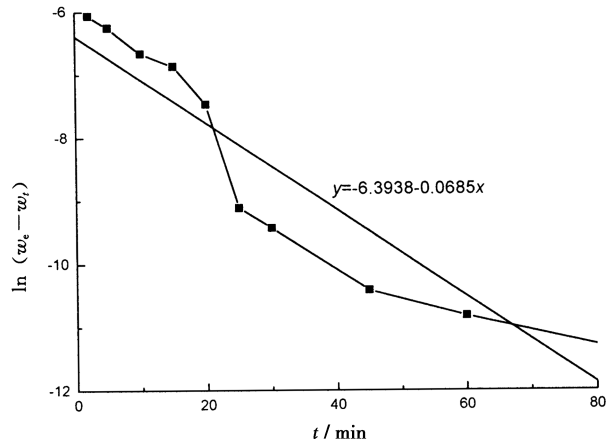


图 5 假一模型  $\ln(w_e - w_t) - t$

再设实验数据符合假二级模型, 对  $1/(w_e - w_t)$  与  $t$  作图, 如图 6。

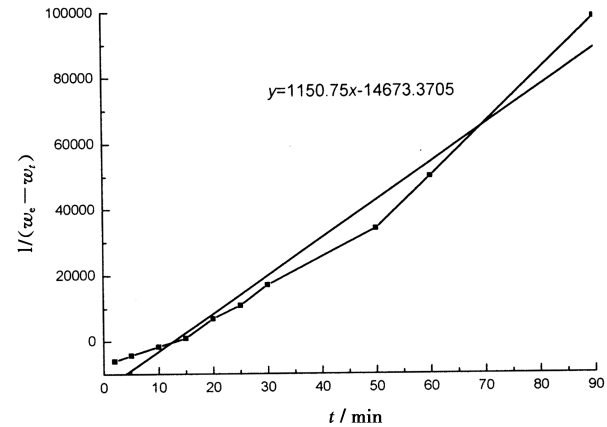


图 6 假二级模型  $\ln(w_e - w_t) - t$

表 2 为 50、60、70 及 80℃ 时芡实壳天然染料在桑蚕丝上的线性相关系数  $R^2$ 。

表 2 芡实壳天然染料在桑蚕丝上的染色动力学数据

Table 2 Dyeing kinetics data of natural dye on silk				
温度/℃	50	60	70	80
$R_1^2$	0.868 3	0.853 2	0.846 5	0.864 5
$R_2^2$	0.976 4	0.984 3	0.977 4	0.971 8

纤维不同的物理、化学结构和不同染料化学结构的差异导致不可能用一种广泛的方程来描述不同染料在不同纤维上的吸附等温线。由于天然染料中仍含有很多杂质, 因此利用芡实壳天然染料在真丝上的染色不能完全符合一种方程。由图 5 和图 6 的

结果知道, 图 6 中直线的线性相关系数  $R^2 = 0.971 8$ , 图 5 中直线的  $R^2 = 0.864 5$ , 因为图 6 中线性相关系数较图 5 大, 因此实验数据更符合假二级模型。由表 2 中的数据也能证明芡实壳天然染料染色机理更加符合假二级模型。

由于芡实壳天然染料染色机理更加符合假二级模型, 因此可由假二级动力学方程计算  $w_e$ 、 $k$ 、 $t_{1/2}$  的值。

$$w_e = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \tag{8}$$

$$k = \frac{1}{b \cdot w_e^2} \tag{9}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot w_e} \tag{10}$$

其中  $t_{1/2}$  为半染时间。扩散系数  $D$ <sup>[18]</sup> 用式 (11) 表示:

$$\frac{w_t}{w_e} = \frac{4 \sqrt{D}}{r \sqrt{\pi}} \sqrt{t} \tag{11}$$

式中,  $r$  为纤维的半径 ( $32.0 \mu\text{m}$ ), 将对上染时间的平方根作图, 由该直线的斜率可求出扩散系数, 结果见表 1 和表 2。根据方程 (8), 对作图, 可分别得到不同温度下芡实天然染料在桑蚕丝上的上染速率曲线的直线图, 其线性回归方程和相应的动力学参数分别列于表 3 和表 4。

表 3 芡实壳天然染料在桑蚕丝上的动力学模拟

Table 3 Dyeing dynamics simulation of natural dye on silk		
温度/℃	$(t/w_t) - t$ 线性回归方程	$R^2$
50	$y = 26.21x + 9.004$	0.999 6
60	$y = 25.73x + 5.992$	0.999 8
70	$y = 25.21x + 7.973$	0.999 6
80	$y = 25.26x + 5.667$	0.999 2

表 4 芡实壳上染桑蚕丝的动力学参数

Table 4 Dyeing kinetics parameters of natural dye on silk				
温度/℃	50	60	70	80
$w_e/\%$	0.038 2	0.038 9	0.039 5	0.039 6
$k/\text{min}^{-1}$	76.31	81.46	99.75	114.71
$t_{1/2}/\text{min}$	0.343 5	0.315 6	0.272 9	0.224 3
$D/(\times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{min})$	0.102	0.254	0.478	0.715

从表 4 可以看出, 随着温度的升高, 染色速率常数  $k$  增大, 即染色速率随温度升高而增大。半染时间随着温度的升高而降低。扩散系数随温度的升高而增大, 这是因为温度升高, 染料分子的热运动剧烈, 加速运动, 扩散速率随之变大<sup>[19]</sup>。

### 3 结 论

本文研究了桑蚕丝用芡实壳天然染料染色动力



学, 分别测定了 50、60、70 及 80℃ 下不同时间间隔内桑蚕丝上染料吸附量, 用假一级动力学模型和假二级动力学模型分析了实验数据, 并比较线性相关系数, 以假一级动力学模型分析  $R^2$  分别为 0.868 3、0.853 2、0.846 5、0.864 5, 以假二级动力学分析  $R^2$  分别为 0.976 4、0.984 3、0.977 4、0.971 8, 表明染色机理符合假二级动力学模型, 以此模型计算得出相应的染色速率常数为 76.31、81.46、99.75、114.71。

## 参考文献:

- [1] Gupta D. Mechanism of dyeing synthetic fibers with natural dyes [J]. Colourage, 2000 (3): 23—27.
- [2] Thomas Bechtold, Amalid Mahmud—Ali, Rita Mussak. Natural dyes for textile dyeing: A comparison of methods to assess the quality of Canadian golden rod plant material [J]. Dyes and pigments, 2007 (75): 287—293.
- [3] 张博, 吴桐, 赵富华, 等. 天然染料在纺织中应用的研究进展 [J]. 国际纺织导报, 2010, (3): 23—26.
- [4] 李惠民. 天然植物染料染色技术研究 [J]. 科技创新导报, 2010 (14): 2—3.
- [5] Rajni Singh, Astha Jain, Shikha Panwar, et al. Antimicrobial activity of some natural dyes [J]. Dyes and Pigments, 2005 (66): 99—102.
- [6] 李美红, 杨雪琼, 万直剑, 等. 芡实的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5 (1): 24—26.
- [7] 赵建国, 曲伟红, 石向群. 紫外谱线组法鉴别芡实的研究 [J]. 九江医学, 2009, 24 (1): 40—42.
- [8] 金婷. 芡实多糖的提取工艺研究 [J]. 中国食物与营养, 2009 (5): 50—51.
- [9] 王和才. 芡实种皮总鞣质的提取及含量测定 [J]. 食品工业科技, 2009, 30 (8): 224—226.
- [10] Si Eun Lee, Eun Mi Ju, Jeong Hee Kim. Antioxidant activity of extracts from *Euryale ferox* seed [J]. Experimental and Molecular Medicine, 2002, 34 (2): 100—106.
- [11] Rekaby M, Salem A A, Nassar S H. Eco—friendly printing of natural fabrics using natural dyes from alkanet and rhubarb [J]. The Journal of the Textile Institute, 2009, 100 (6): 486—495.
- [12] Bchtold T, Turcanu A. Natural dyes in modern textile dye houses—how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future [J]. Journal of Cleaner Production, 2003 (11): 19—23.
- [13] 余志成, 杨斌. 紫草色素的稳定性及其在羊毛上的染色性能 [J]. 毛纺科技, 2003 (2): 7—10.
- [14] Georgidou K L, Tsatsaroni E G, Eleftheriadis I C. Disperse dyeing of polyester fibers and equilibrium [J]. Journal of Applied polymer Science, 2002, 83 (13): 2 785—2 790.
- [15] Chen Shui—lin, Rolf M Rohner, Heinrich Zollinger. Influence of dye size and fiber porosity on the dyeing kinetics and time lags in the uptake of cationic dyes on acylic fibers [J]. Textile Res J, 1998, 58 (5): 247—254.
- [16] 黑木宣彦. 染色理论化学 (上册) [M]. 陈水林, 译. 北京: 纺织工业出版社, 1981: 94, 130.
- [17] 宋心远, 沈煜如. 活性染料染色的理论和实践 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1991: 121.
- [18] Michael M N, Samaha S H, Ibrahim S F. Kinetic study on dyeing modified cotton fabric with reactive dye [J]. Colourage, 1997 (11): 23—28.
- [19] Popescu C, Bucur M, Szabo M. Invariant kinetics parameters of dyeing [J]. Coloration Technology, 2001, 117: 199.