

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017030170104

红曲红色素对羊毛织物的染色工艺

徐银莉 李 政 龚 雪 巩继贤 张健飞

(天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室 天津 300387)

摘要:为了解决纺织品染色过程中的环境污染问题,研究了一种生物染料——红曲红色素在无助剂条件下染羊毛织物的新工艺。研究表明:在体积分数10%的乙醇染浴中,当浴比为1:30、pH值为5、染色温度95℃和染色时间60 min的优化条件下,染色后的羊毛织物耐摩擦牢度和耐皂洗牢度均可达到4~5级,日晒牢度达到1级。该染色方法简单易行、染浴残液可循环使用,不仅染料环境相容性好,而且大大减少了染色污水排放。但在提高日晒牢度方面仍有待进一步研究。

关键词:红曲霉;红色素;染色;羊毛织物

中图分类号:TS 193.6 文献标志码:A

Research of dyeing process of monascorubrin from *monascus ruber* for wool fabrics

XU Yinli, LI Zheng, GONG Xue, GONG Jixian, ZHANG Jianfei

(Key Laboratory of Advanced Textile Composites Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, 300387, China)

Abstract: In order to solve the environmental pollution in dyeing industry, a new wool fabrics dyeing method of monascorubrin from *Monascus ruber* was studied. Under the optimum condition (pH value 5, 95 °C for 60 min without any other agent), the color fastness to washing and rubbing could reached to 4~5 class and the light fastness only reached to 1 class. The results showed that the new process was environmental-friendly, simple and the residual dye could be reuse. However, how to improve the light fastness should be further studied in the future.

Keywords: *Monascus ruber*; monascorubrin; dyeing; wool fabrics

合成染料是印染污水中的重要污染物之一。由于其可生化性差,有些具有毒性,因此越来越多的学者将研究重点转向环境友好型天然染料^[1-3]。天然染料广泛存在于植物、动物和微生物中,在这些来源中,一方面,微生物染料具有种类繁多、不受天气、环境和地域限制,生产效率高、生产周期短,便于工业化标准生产等优点^[1],另一方面,随着基因工程技术的快速发展,也有望在微生物细胞中实现采用微生物快速、大规模稳定的生产植物和动物染料^[4]。

因此,微生物基染料在未来将有巨大的发展潜力。ALIHOSSEINI F^[5]、CHAUHAN K等^[6]、刘小娟^[7]研究了灵菌红素对毛、丝、锦纶、腈纶和改性腈纶织物的染色性能。RAISANEN R等^[8]将蒽醌类血皮霉菌色素用于羊毛和聚酰胺的染色。任燕飞^[4]、刘小娟^[7]使用串珠镰刀菌红色素对棉织物进行了染色。WAN A A等^[9]研究了一种金黄杆菌中黄色素对棉、亚麻和桑蚕丝的染色效果。余莹莹^[10]、SHIRATA等^[11]充分研究了紫色杆菌色素对锦纶、醋酸纤维、桑蚕丝、羊毛和棉花等纺织材料的染色效果。ATALLA等^[12]研究了青霉菌色素等的染色性能。

红曲色素是红曲霉的次级代谢产物,属于聚酮类化合物,主要包括红曲红和红曲黄,该色素被广泛用于食品行业^[13]。红曲色素作为一种安全的已产

收稿日期:2017-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(31200719,51403152,51473122);天津市科技特派员项目(16JCTPJC44400);天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(14JCQNJC14200)

第一作者简介:徐银莉,硕士生,主要研究方向为天然染料染色。通信作者:李政, E-mail: lizheng_nx@163.com。

业化的天然食用色素,是探索解决天然染料纺织品染色关键问题的一个重要模型。但目前为止,红曲色素在纺织印染方面的研究主要集中在丝绸上,而且在染色方法上也主要采用媒染法或添加酸和盐进行促染。程万里^[14]以红曲米提取液为染料,发现上染丝绸过程中醋酸和食盐的促染作用较明显。余莹莹^[10]研究了采用红曲霉菌提取液为染料,混合稀土为媒染剂对桑蚕丝及其织物的上染性能。刘艳春等^[15]采用单一红曲红色素,发现稀土氯化镨有利于色素对桑蚕丝的上染。任艳等^[16]进一步研究了以稀土为媒染剂,红曲色素上染桑蚕丝织物的优化工艺。

基于此,一方面由于红曲色素是组成成分较为复杂的混合物,主要包括红曲红色素和红曲黄色素2种不同组分的染色性能存在区别,有待进一步研究。另一方面,单一的红曲红色素除桑蚕丝之外,用于其他纺织品的染色研究未见报道。因此,本文重点探讨红曲红色素上染羊毛织物的无盐清洁染色工艺。

1 实验部分

1.1 原料和设备

红曲红色素(色价150),食品级(广东科隆生物科技有限公司)。冰醋酸、氢氧化钠,分析纯(天津市风船化学试剂科技有限公司),羊毛织物(210 g/m²,上海市纺织工业技术监督所)。

ECO 红外染色机(美国 Datacolor 公司),SF600PLUS 电脑测色仪(美国 Datacolor 公司),Y571B 摩擦牢度仪(温州方圆仪器有限公司),SW-12 耐洗色牢度试验机(江苏省无锡县纺织仪器厂),150S 日晒牢度实验机(美国 ATLAS 公司)。

1.2 染色工艺

染色工艺曲线如图1所示。

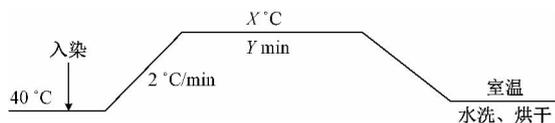


图1 染色工艺曲线

1.2.1 染浴对红曲色素染色性能的影响实验

分别用纯水、10%、20%、30%乙醇溶液溶解红曲红色素,配置成3% (owf) 的染液,按染色工艺曲线进行染色,令 $X=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Y=60\text{ min}$,浴比1:30,染色结束后取出,用冷水冲洗2 min,热水冲洗2 min,皂洗10 min(皂粉2 g/L,浴比1:30,80 °C),在95~98 °C下烘干织物。

1.2.2 pH 值对红曲色素染色的影响实验

分别用醋酸和氢氧化钠配置 pH 值 3、5、7、9 的醋酸钠缓冲体系,按染色工艺曲线进行染色,令 $X=$

95 °C, $Y=60\text{ min}$,浴比1:30,染色结束后取出,用冷水冲洗2 min,热水冲洗2 min,皂洗10 min(皂粉2 g/L,浴比1:30,80 °C),在95~98 °C下烘干织物。

1.2.3 温度及时间对红曲色素染色的影响实验

染色温度分别为70、80、90、95和100 °C,每个温度下恒温染色时间分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h。染色结束后取出,用冷水冲洗2 min,热水冲洗2 min,皂洗10 min(皂粉2 g/L,浴比1:30,80 °C),在95~98 °C下烘干织物。

1.3 测试方法

1.3.1 K/S 值及颜色特征值

取染色后织物的正反面各4个点,用电脑测色仪进行测试,选用D65、10°光源、9 mm 孔径进行测试,测色完成后记录K/S值及 L^* (明度)、 a^* (红/绿光)、 b^* (黄/蓝光)、 c^* (饱和度)、 h (色相角值)。

1.3.2 牢度测试

耐摩擦色牢度按 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定;耐洗色牢度按 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度:试验1》测定;耐晒色牢度按 GB/T 8427—2008《纺织品色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》测定;耐水色牢度按 GB/T 5713—1997《纺织品色牢度试验 耐水色牢度》测定;耐唾液色牢度按 GB/T 18886—2002《纺织品色牢度试验 耐唾液色牢度》测定;耐汗渍色牢度按 GB/T 3922—1995《纺织品色牢度试验 耐汗渍色牢度》测定;水萃取液 pH 值按 GB/T 7573—2009《纺织品色牢度试验 水萃取液 pH 值》测定。

2 结果与讨论

2.1 染浴对染色效果的影响

在传统的染色过程中,为了提高其染色效果,通常要加入大量的染色助剂。而这些助剂是印染污水中 COD 的重要来源。本文实验探索一种无助剂的清洁染色工艺。

将红曲红色素溶解在纯水及体积分数10%、20%和30%的乙醇溶液中,对羊毛织物进行染色,染色结果如表1所示。

表1 染浴对染色效果的影响

乙醇体积分数/%	L^*	a^*	b^*	K/S 值
0	44.87	34.75	20.18	8.03
10	44.09	35.14	20.53	8.60
20	45.49	34.87	20.33	7.67
30	49.14	32.92	18.92	5.55

从表1可以看出,不同染浴对色光影响不大,因此在选择最佳染浴时主要考虑 K/S 值。在体积分数10%乙醇的染浴中,染色效果最好,颜色较深,这主要是由于乙醇的加入可以增加红曲红色素的分散性能,有利于红色素进入纤维内部。

2.2 pH值对染色效果的影响

在红曲红色素用量为3% (owf),浴比1:30, pH值为3、5、7和9,按照图1染色工艺曲线进行染色, pH值对染色效果的影响如表2所示。

表2 pH值对染色效果的影响

pH值	L^*	a^*	b^*	c^*	h	K/S 值
3	38.38	37.99	22.46	44.14	30.59	14.19
5	39.91	37.46	22.25	43.57	30.71	12.77
7	43.18	35.76	20.85	41.39	30.25	9.24
9	47.64	33.81	19.89	39.23	30.47	6.16

从表2可以看出, pH值对于红曲红色素染色性能的影响主要体现在织物的色深及亮度方面。总的来说,随着pH值增大亮度增大,色深有波动,而对于色光则无显著影响。 K/S 值随pH值的增大而减小,说明酸性条件下红曲红色素能更好的与羊毛纤维结合,这与红曲色素染桑蚕丝的趋势相同。红曲红色素与羊毛纤维的结合是由于色素阴离子与羊毛纤维上质子化的氨基相互作用的结果。在羊毛纤维等电点(4.2~4.8)以下,随着pH值的降低,氨基质子化数量增加,红曲红色素与纤维之间静电引力加强,利于色素分子吸附在羊毛纤维上。然而,在此染色体系中,当pH值低于5时,红曲红色素染液色素聚集,生成沉淀,染液浑浊,不适合染色。综合 K/S 值、颜色数值及染液状况,选择红曲红色素染羊毛最适合pH值为5。

2.3 温度及时间对染色效果的影响

在红曲红色素用量为3% (owf),浴比1:30, pH值5,按照图1染色工艺曲线进行染色,红曲红色素在不同温度下上染不同时间的染色结果如图2所示。

从图2可以看出,在较短的染色时间内(30~90 min), 70℃和80℃的 K/S 值远低于高温(90~100℃)染色时的 K/S 值,这是因为羊毛具有致密的鳞片层结构,低温时染料难以上染,故 K/S 值较低。在100℃以下,随着染色时间的延长, K/S 值呈上升趋势。而在100℃时,60 min之前,随着染色时间的延长, K/S 值提高。但随着染色时间继续延长, K/S 值开始持续降低。这是由于红曲红色素的上染是一个放热反应,在100℃以下对纤维吸附性较好,而100℃时,随着时间延长,色素逐渐解吸下来,导致

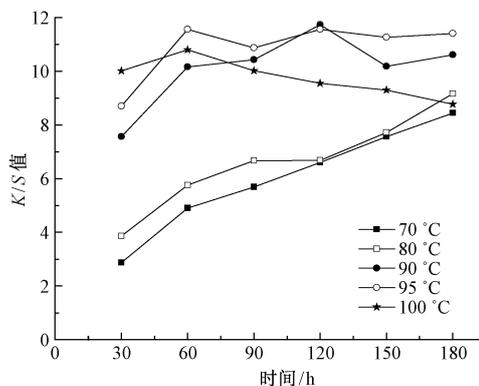


图2 温度及时间对染色结果的影响

色深降低。

从图2可以看出,在90℃下染色120 min时,可以得到最大的 K/S 值(11.73)。而在95℃下染色60 min得到的 K/S 值为11.56,仅略低于前者。综合考虑色深及染色时间,选择95℃、染色60 min红曲红色素为最佳染色工艺。

3 染色牢度测试

采用染色温度95℃,染色时间60 min的红曲红色素上染羊毛织物优化工艺,红曲红色素对织物染色牢度的影响如表3所示。

表3 红曲红色素对织物染色牢度的影响 级

耐摩擦	干	4~5
	湿	5
耐水洗	棉沾	4~5
	毛沾	4~5
	变色	4~5
耐酸汗渍	棉沾	4~5
	毛沾	4~5
	变色	4
耐碱汗渍	棉沾	3~4
	毛沾	4
	变色	4~5
耐皂洗	棉沾	4~5
	毛沾	4~5
	褪色	3
耐日晒		1

注: pH值7.02。

从表3可看出,染色后的羊毛织物耐摩擦牢度、耐碱汗渍牢度和皂洗牢度都可以达到3~5级,从皂洗牢度来看,本文染色工艺的沾色牢度要高于红曲红色素上染桑蚕丝的无媒染色(沾色牢度3级,褪色牢度3级)和媒染染色牢度(沾色牢度4级,褪色牢度4级)^[13]。本文实验中的耐日晒牢度只有1级,

低于红曲红素上染桑蚕丝的无媒染色(2~3级)和媒染染色牢度(3~4级)^[13]。

4 结 论

红曲红色素作为一种环境友好、廉价、已大规模生产的生物色素,在纺织行业的应用亟待开发。本文研究了一种无盐、无助剂的清洁染色工艺:红曲红色素可以在不添加任何助剂的情况下进行羊毛织物染色,当pH值为5,染色温度95℃,染色时间60min,耐摩擦、耐酸汗渍、耐碱汗渍和耐皂洗色牢度都可以达到4~5级,该染色方法环境友好、简单易行,并且染浴残液无需排放,可循环使用,但缺点是耐日晒牢度很低,仅为1级,只适合作为内衣或袜子等避光的纺织品,因此在提高耐日晒牢度方面仍有待进一步研究。

参考文献:

- [1] REN Y, GONG J, FU R, et al. Dyeing and antibacterial properties of cotton dyed with prodigiosins nanomicelles produced by microbial fermentation [J]. *Dyes and Pigments* 2017, 138: 147 - 153.
- [2] REN Y, GONG J, FU R, et al. Dyeing and functional properties of polyester fabric dyed with prodigiosins nanomicelles produced by microbial fermentation [J]. *Journal of Cleaner Production* 2017, 148: 375 - 385.
- [3] REN Y, GONG J, WANG F, et al. Effect of dye bath pH on dyeing and functional properties of wool fabric dyed with tea extract [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 134: 334 - 341.
- [4] 任燕飞, 巩继贤, 张健飞, 等. 纺织品染色用微生物色素的研究进展 [J]. *纺织学报*, 2017, 38 (1): 163 - 168.
- [5] ALIHOSSEIN F, JU K, LANGO J, et al. Antibacterial colorants: characterization of prodiginines and their applications on textile materials [J]. *Biotechnology Progress* 2008, 24 (3): 742 - 747.
- [6] CHAUHAN K, DALSANIYA P, PATHAK H. Optimization of prodigiosin-type biochrome production and effect of mordants on textile dyeing to improve dye fastness [J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16 (4): 802 - 808.
- [7] 刘小娟. 产红色素菌株的筛选、鉴定、色素提取、红色素发酵工艺及性质的研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2008.
- [8] RAISANEN R, NOUSIAINEN P, HYNINEN P H. Emodin and dermocybin natural anthraquinones as mordant dyes for wool and polyamide. [J]. *Textile Research Journal* 2001, 71 (10): 922 - 927.
- [9] WAN A A, WAN Y W A, ZAKARIA Z A, et al. Application of Bacterial Pigments as Colorant [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 57 - 74.
- [10] 余莹莹. 桑蚕丝及其织物的微生物染色研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- [11] SHIRATA A, TSUKAMOTO T, YASUI H, et al. Isolation of bacteria producing bluish-purple pigment and use for dyeing [J]. *Japan Agricultural Research Quarterly*, 2000, 34 (2): 131 - 140.
- [12] ATALLA, MABROUK M, ELKHRISY, et al. Production of textile reddish brown dyes by fungi [J]. *Malaysian Journal of Microbiology*, 2011, 7 (1): 33 - 40.
- [13] 刘立增, 吴常燕, 张凯, 等. 红曲色素的光褪色研究进展 [J]. *食品研究与开发* 2013, 16: 117 - 121.
- [14] 程万里. 红曲米对真丝绸染色性能的研究 [J]. *印染助剂* 2000 (5): 22 - 25.
- [15] 刘艳春, 白刚. 桑蚕丝的红曲红素生态媒染染色 [J]. *纺织学报* 2012, 33 (4): 78 - 81.
- [16] 任燕, 徐成书, 胥小凤. 天然红曲色素的真丝绸染色 [J]. *西安工程大学学报* 2015 (3): 289 - 294.