

薯蓣提取液及单宁酸对真丝织物的处理

中文摘要

本文采用 80%乙醇水溶液，在溶剂和溶质比为 20: 1、温度 60℃、时间 2h 的工艺条件下制备薯蓣提取液，其溶液中单宁含量为 26.51%左右。研究了该提取液及市售单宁酸对温度及 pH 的稳定性。

通过对影响因素的逐个优化，得到薯蓣提取液水浴法增重真丝较佳工艺条件：染液含固量 3.14%、浴比 1: 60、时间 120min、温度 80℃，pH 值 3.3，在此条件下处理真丝，其增重率最高可达 14%左右；薯蓣提取液汽蒸法对真丝织物进行染色增重，在最佳工艺条件：含固量 6.28%、湿度 85%、温度 110℃、汽蒸 8 次、轧液率 180%、汽蒸时间 4min 下处理，真丝增重可达 26%左右；单宁酸汽蒸法对真丝增重，根据最佳工艺：单宁酸浓度 150%(owf.)、温度 110℃、湿度 65%、轧液率 120%、时间 4min、浴比 1: 50，汽蒸 6 次，其增重率最高也不超过 10%。

为了获得传统香云纱乌黑发亮的效果，在单金属离子后处理的基础上，尝试两种金属离子复配后对增重织物处理。结果显示，金属离子的后处理对织物最后得色，色牢度，折皱恢复性、紫外透过率带来了不同程度的影响，同时，离子复配对织物影响相对较大。此外，薯蓣提取液增重试样经后处理比单宁酸增重试样受到的影响明显。通过傅立叶红外、X-射线衍射等分析测试表明，薯蓣提取液及单宁酸的处理均没有影响到真丝的内部结构。

关键词：薯蓣提取液，单宁酸，真丝织物，金属离子，增重

作 者：周青青

指导老师：陈国强 教授

Treatment on Silk Fabric with Dioscorea Cirhosa Extract and Tannin

Abstract

The dioscorea cirhosa extract was obtained with 80% ethanol as solvent in the ratio of solvent and solute 20:1 at 60°C for 120 min. The stability of the dioscorea cirhosa extract and tannin were studied under different temperature, pH value, respectively.

The optimum craft technology of dioscorea cirhosa extract weighting silk in water bath were obtained by discussing the impact factors one by one, which was as follows: solid content 3.14%, liquor ratio 1:60, time 120 min, temperature 80°C and pH=3.3, the highest weighting was about 14% under the condition. The results demonstrated that about 26% of weighting with dioscorea cirrhosa extract by steaming could be obtained under following condition: the steaming temperature was 110°C, humidity was 85%, cycles were 8, the time was 4 min, the mangle expression was 180% and solid content 6.28%. Comparing with dioscorea cirrhosa extract, the best weighting process with tannin by steaming was obtained according to the concentration of tannin 150% (owf.), temperature 110°C, the mangle expression 120%, time 4min, liquor ratio 1:50 and 6 of cycles, where the highest weighting was 10%.

Two metal ions were applied to the post treatment together based on the treatment of the variety of single metal ions, in order to obtain the brilliant black color of traditional Xiangyunsha. The results showed that the post treatment diversified color, fastness and ultraviolet-shielding ability. Complex metal ions have big influence on silk fabric. Moreover, the fabric treated with the dioscorea cirhosa extract was affected more seriously than that treated with tannin. The analysis of FT-IR and X-ray diffraction indicated that the treatments scarcely influenced the inner structure of silk.

Keywords: dioscorea cirhosa extract; tannin; silk fabric; metal ion; weighting

Written by ZHOUQingQing
Supervised by CHENGGuoQiang

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权的声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 周青青 日期： 09.5

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 周青青 日期： 09.5
导师签名： [Signature] 日期： 09.5

第一章 前 言

从古代开始,人类就已经使用天然色素。如在北魏贾思勰的《齐民要术》中记述了红花栽培和制备染料的方法;晋代张华《博物志》中记载了用红花做胭脂的方法;《韩非子》中记载了战国时期齐国多用紫草染丝绸;在《食经》和《齐民要术》等书中,就有利用天然植物色素对酒和食品着色的记载。近年来,随着人类对化学合成色素的认识和对生活质量要求的提高,天然色素的应用和开发越来越受到人类的关注和重视。

天然色素有以下优点:副作用小,安全性高;有些对疾病具有防治作用;含有人体必需的营养物质,兼有营养的效果;色调比较自然,能更好的模仿天然着色。但也有缺点:部分天然色素对热、氧、金属等敏感,稳定性较差;染色均匀性差,染着力差;对 pH 值变化敏感,其色调一般随 pH 值变化而发生变化;种类繁多,性质复杂;价格较高;应用范围较窄。

天然色素按来源和性质,可分为植物、动物、微生物和矿物色素。矿物色素大多数对人体有害,现已不再用于食品的着色,动物、微生物色素的应用也较少。而植物色素是天然色素应用最多的一类,其使用非常广泛。作为重要的食品添加剂,它可以广泛应用于饮料、糖果、糕点、酒类等食品的着色;也可以应用于医疗保健品、化妆品的着色。植物色素的研究和开发有着广阔的前景和发展潜力。

1.1 植物色素

1.1.1 植物色素的分类

植物色素可分为类胡萝卜类、类黄酮化合物、多酚类化合物、醌类化合物、叶绿素类、生物碱类化合物、二酮类化合物、吲哚类化合物和其他植物色素。

类胡萝卜类色素也称多烯色素、多萜烯色素,其结构由 4~8 个异戊二烯分子组成,一般具有共轭的双键。

类黄酮类色素具有 2-苯基苯并吡喃和 2-苯基苯并吡喃酮的结构。

多酚类色素指除了类黄酮化合物以外的其他含有多酚的化合物,如单宁、茶黄素等。

醌类色素指含有醌结构的色素化合物,一般含有萘醌的结构,如紫草色素等。

生物碱类色素指和生物碱有相似结构的化合物,如黄连素等。

二酮类色素也称姜黄类色素,具有 1, 3-二酮的结构,如姜黄等。

吲哚类色素也称靛蓝类色素。

1.1.2 植物多酚分类

植物色素中的多酚类色素指除了类黄酮化合物以外的其他含有多酚的化合物。植物多酚种类繁多,可根据化学结构、来源和用途分类。人们最初研究的植物多酚主要为单宁。K.Frendenberg 于 1920 年按照单宁的化学结构特征将其分为水解单宁(hydrolysable tannin)和缩合单宁(condensed tannin)两大类^[1]。Haslam 相对应地将植物多酚分为聚鞣酸酯类(含水解单宁及其相关化合物)和聚黄烷醇类(含缩合单宁及其相关化合物)两大基本类型,并将其统称为植物多酚^[2]。

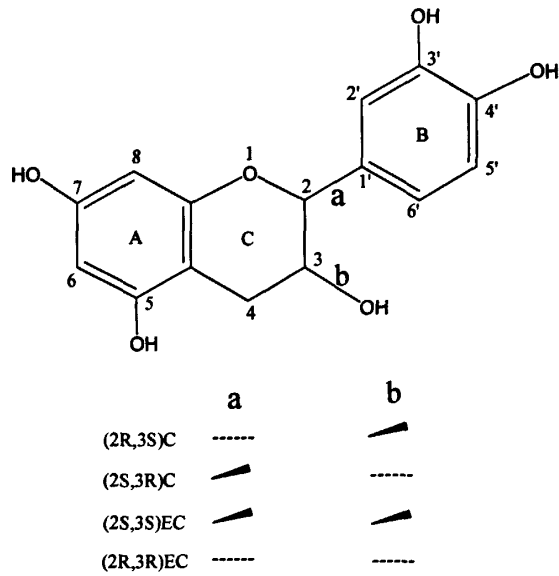
水解单宁或聚鞣酸酯类多酚,分子内具有酯键,通常是以一个多元醇为核心,通过酯键与多个酚羧酸相连接而成,属 $C_6 \cdot C_1$ 型酚类,在酸、碱、酶的作用下不稳定,易于水解。缩合单宁或聚黄烷醇类多酚,是黄烷醇的聚合物,具有 $C_6 \cdot C_3 \cdot C_6$ 的结构特征,分子中的芳香环均以 C-C 键相连,不易水解,在强酸性条件下缩合成不溶于水的物质。

水解单宁:根据水解后产生多元酚羧酸的不同,水解单宁可分为:(1) 鞣单宁(gallotannin),水解后产生鞣酸(没食子酸);(2) 鞣花单宁(ellagitannin),水解后产生鞣花酸或其它与六羟基联苯二酸有生源关系的物质。而所有水解单宁都是植物体内鞣酸的代谢产物,均属于鞣酸或与鞣酸有生源关系的酚羧酸与多元醇形成的酯。

缩合单宁:缩合单宁(聚黄烷醇多酚)一般衍生于黄烷类(flavan)化合物,分子骨架为 $C_6 \cdot C_3 \cdot C_6$ 。某些芪类($C_6 \cdot C_2 \cdot C_6$)化合物习惯上也归为这类多酚。按照分子量大小,此类多酚又可以分为黄烷醇单体及聚合体。习惯上将分子量为 500~3000 的聚合体成为缩合单宁,而将分子量更大的聚合体称为红粉和酚酸。

黄烷醇单体是缩合单宁的前身化合物,而缩合单宁经进一步缩合生成红粉和酚酸^[3]。植物化学家又将这类化合物称为原花色素(proanthocyanidin),即是指从植物中分离得到的一切无色的,在热酸中处理下能产生花色素(cyanidin)的物质,它包括单体原花色素(monomeric proanthocyanidin)和聚合体原花色素(聚原花色素, polymeric proanthocyanidin)。前者对应于黄烷-4-醇和黄烷-3, 4-二醇,后者对应于缩合单宁、

红粉和酚酸。一部分缩合单宁（茶黄素等），在酸处理下不产生花色素，因而并不属于原花色素类多酚，可以认为大多数缩合单宁等同于原花色素。儿茶素和梣儿茶素化学构成了缩合单宁的基础。儿茶素同分异构体结构如下：



梣儿茶素的结构较儿茶素在 B 环 5' 号位多一个羟基，同样有四个同分异构体。儿茶素同分异构体中，(2R, 3S) C 结构称为 (+) - 儿茶素，(2S, 3R) C 称为 (-) - 儿茶素，(2S, 3S) EC 称为 (+) - 表儿茶素，(2R, 3R) EC 称为 (-) - 表儿茶素。(+) - 儿茶素和 (+) - 梣儿茶素为强亲核化合物，A 环的 C-6、C-8 为亲核反应中心。

二聚原花青定（polymer procyanidin）是分布最广、数量最多的原花色素。原花青定的组成单元是 (+) - 儿茶素及 (-) - 表儿茶素。其中 B-1、B-2、B-3、B-4 为 4-8 位 C-C 连接，B-5、B-6、B-7、B-8 为 4-6 位 C-C 连接。二聚原花色素仍然具有亲电中心，可继续与黄烷-3, 4-二醇发生缩合，生成聚合原花色素。

可见，缩合单宁有着及其复杂的结构。除了个别五、六聚体外，目前还不能将高聚合度的单宁分离成纯化合物并直接阐明结构。与水解单宁相比，缩合单宁单元间是以 C-C 键连接，由于空间位阻的存在，往往不能自由旋转，使分子表现为较大的构象稳定性，分子构型比较僵硬。

复杂多酚：这类多酚分子同时含有水解多酚和缩合类多酚两种类型的结构单元（C₆·C₁及 C₆·C₃·C₆），具有两类多酚特征，称为复杂单宁（complex tannins）。

1.1.3 样品的准备和多酚的提取

植物多酚含量测定中最为关键的一步是多酚的提取。提取时样品的状况和提取条件都可能导致多酚量的很大变化。植物原料的贮存、干燥、粉碎，提取溶剂、温度、都可能改变多酚的化学结构和提取效率，从而改变了多酚的化学、物化和生物活性，使测定值与真实情况有很大出入。

贮存通常使多酚的提取率降低，因此，最好是冷冻干燥，避免高温。

样品提取前需经粉碎成粉末。通常较细小的粉末利于提取，但是过细时多酚的提取量反而减小，这是因为粉碎时间过长，多酚已氧化变性，所以最适合的尺寸在100筛目左右。

水虽然是植物多酚的良溶剂，但并非最适合多酚的提取。因为多酚在植物体内通常与蛋白质、多糖以氢键和疏水键形式形成稳定的分子复合物，多酚分子之间也是如此，这种现象对于分子量大、羟基数量多的植物单宁尤为突出，所以在多酚提取时提取试剂不仅要求对多酚具有很好溶解性，而且须具有氢键断裂的作用。因此有机溶剂和水的复合体系（有机溶剂占50%~70%）最适合多酚的提取，有机溶剂的提取能力顺序：丙醇<乙醇<甲醇<丙酮<四氢呋喃。其中最多应用的是丙酮-水体系。因为对于鞣酸酯类多酚，醇类溶剂可能造成醇解反应，使多酚分子降解，单宁含量降低。对于以缩合为主体的样品，采用弱酸性醇-水体系可以提高多酚提取率，可能是由于不可提取单宁（以共价键与植物组织分子相连的那部分单宁）降解溶出^[4,5,6,7]。

1.2 多酚类色素与染料

从植物界中提取天然色素和染料是当前精细化工领域的一个热点。较人工合成的色素、染料而言，天然提取物虽然着色力低、性能不稳定、不耐贮存，但是其应用安全，色感自然，有的还具有一定的生理活性，因此人们乐于选用。植物多酚是人类最早利用的天然着色剂之一，其最大的优点在于它对蛋白质类纤维所持有的强烈吸附力，还可与多种金属离子经媒染法生色。此外，多酚还用于聚酰胺类纤维的固色，低分子多酚可用于匀染剂和作为合成染料的中间体。

1.2.1 多酚类色素的成色机理

提纯后的多酚通常颜色较浅,这是因为虽然多酚分子存在大量苯环和酚羟基,但是没有长链的共轭结构,因此无论是鞣酸酯类多酚还是黄烷醇类多酚都没有很深的色泽。但是,多酚很容易氧化,形成发色集团—醌基;也容易发生偶合,形成共轭稠环使多酚呈现出颜色。

黄酮类色素是广泛分布于植物中的一种水溶性色素,多呈浅黄色,少数呈黄色。其C₄位上的羰基是发色团,苯环上的酚羟基是助色团,只有A环、B环与C环中形成共轭骨架的黄酮才是色素。花色素是人们最熟悉的水溶性色素,它也具有黄酮类的分子骨架,但其杂环的正碳烺盐结构使其在可见光区有强烈吸收,酚羟基的个数和衍生化程度决定花色素的种类^[8,9,10]。

从广义的角度可以认为:黄酮类色素和花色素都应属于多酚类色素,因为它们与植物多酚通常是共生的,在提取时也不能完全分离,提取物只能以某一类为主;它们之间有衍生关系,在一定条件下相互转化;三者之间因为分子缔合相互具有辅色素的作用;酚羟基是三者共同的助色团,黄烷醇多酚色素的结构、性质与黄酮极为相近。这三者色素的共性是:

受pH的影响色调有很大的改变。碱性状态下,颜色加深(花色素除外),这主要是因为酚羟基的离解所致。

酚羟基数目越多,颜色越深(花色素除外)。在3位碳上有羟基者仅显灰黄色,在3'或4'碳处有酚羟基的黄酮多成深黄色。

色素对金属离子很敏感。有邻位酚羟基的结构可以与多种金属离子络合,其紫外吸收光谱发生很大的改变。

易受到多酚氧化酶PPO和氧化剂的作用而变色。

基本色调为红、黄、棕色。

1.2.2 多酚类色素的应用

多酚类色素的应用可以分为直接着色和络合(媒染)着色两类。

(1) 多酚类色素的直接着色

有关直接着色的最典型的例子就是利用植物鞣剂鞣制皮革。植物鞣剂是以单体为主体的植物提取物。鞣剂中多种极性基团和疏水性部位的存在,使之对天然的蛋白质

类纤维（皮胶原纤维、丝纤维）、聚酰胺纤维（尼龙6、PVP），以及纤维素、聚乙烯醇都具有良好的亲合性，对前两者的结合尤为牢固，这种化学键合使多酚具有染料所必须的坚牢度。从皮胶原蛋白的物理形态来看，动物皮是由胶原纤维编织而成，用植物鞣剂鞣制的过程，也即是染色的过程。以化学的观点看，聚酰胺纤维与胶原纤维在骨架上是完全一致的，因此植鞣剂对这两类纤维的染色作用机理很相似。

（2）多酚色素的络合及媒染着色

在多酚类色素的实际应用中经常加入金属离子。其原因有两点：一是虽然多酚类色素直接着色可以使纤维带上红黄类的色调，但是仍然缺乏深度和坚牢度，利用多酚与金属离子的络合反应，可以加强色素在着色物上的固定，同时也可改变其吸光值和溶解性。二是因为多酚类色素与某些过渡金属离子的络合物具有很强的色调改变，从而拓宽了色谱范围。在日化中，人们曾经用单宁酸与亚铁离子的络合物制备蓝墨水，也利用单宁酸与锑盐的反应制备天然黑色染发剂。在纺织业中，多种单宁如槭树单宁多年来作为媒染染料使用，以铁为媒染剂时，可将棉纱染为黑色，以铬为媒染剂时，可将棉纱染为黄褐色^[11,12,13]。在皮革染色中，曾被广泛利用的天然色素有苏木、红木等提取物，它们与植物单宁性质相仿，也能在胶原纤维上固着，不过分子小而不具有单宁的鞣性。选择色素和各种媒染剂搭配可以获得多种色调。采用单宁或者植物鞣剂，由于多酚对金属离子的强烈络合，在多数情况下络合物水溶性差，因此通常采用的都是媒染处理。

1.2.3 植物多酚作为染料中间体

（1）由降解产物制备染料

由于植物多酚具有规整的基本单元—鞣酸或者儿茶素，它们都属于多羟基酚。人们很容易想到将多酚降解成小分子酚类并用其制备染料，特别是媒介染料或者金属络合染料。水解单宁的水解产物鞣酸或者其衍生物一直是合成媒染染料的重要中间体。对于聚黄烷醇类多酚（原花色素），可以酸性醇解的方法直接生成花色素。花色素反应是此类多酚的特征反应，一直用于多酚结构鉴定。

（2）由植物多酚制备蛋白质类材料专用染料

从化学结构和实际应用效果看，植物多酚不仅可以作为天然色素，也是具有作为染料使用的可能。但是，一种具有商业价值的染料在其强度、坚牢度、上染率及亲和力等指标上都有较为严格的要求，并不是所有的着色物都可以称为染料。因植物多酚

对蛋白质类物质所特有的亲和性以及生色能力,利用多酚甚至植物鞣剂制备具有实用价值的皮革、毛皮、丝绸或者头发专用染色剂是目前多酚应用研究的一个重要课题。植物多酚、合成鞣剂与酸性染料在性质和结构上是相似的,经植鞣过的革对阴离子型染料染色均具有很强的“浅色效应”,这是制革中经常遇到的问题^[14],利用多酚制备染料是本质上的解决方案。此外,多酚本身具有复鞣性能,多酚染料实际上是一种兼具复鞣和染色功能的染色性复鞣剂,适应了多功能皮化材料开发的潮流,即可使复鞣和染色一步完成,又缩短制革周期。

目前利用国内植物鞣剂制备染料具有相当的难度,最主要的原因可能是国产鞣剂中虽然多酚占主体,但是其成份非常复杂,还包括糖、果胶、木质素、黄酮等,多酚本身结构和组分也十分复杂,分子量分布广,大分子的单宁组分居多,水溶性差,本身色调深暗。而若使鞣剂生成染料,必须在多酚分子中引入新的发色团和水溶性基团,如此复杂的成份使化学改性难以按设计方案进行,也不易从分子水平研究反应的进行情况,得到的产品只能是一些结构未知的混合物。

1.2.4 单宁酸作为聚酰胺纤维的固色剂

尼龙针织品染色时,如加单宁一起处理,可以得到耐洗、耐光和抗氯的制品。单宁酸是最常用的固色剂,常用吐酒石(酒石酸氧化锑钾)。其固色作用可认为是由于单宁酸分子比较大,被织物吸附后,与染料分子、纤维分子之间存在范德华力的作用,是染料不易扩散至水相中。同时吐酒石与单宁酸相互作用生成难溶性的单宁锑盐,沉积在纤维孔隙中,堵塞酸性染料移向水中的道路,从而提高染色织物的耐湿处理牢度,缺点是手感有时发硬,影响光和鲜艳度^[15,16,17,18,19,20]。

1.3 薯蓣简介

薯蓣(*Dioscorea cirrhosa* Lour.)又名血母、红孩儿、山羊头、山猪薯、茄榔、金花果,是薯蓣科的一种多年生藤本野生植物,药用其块茎。盛产于我国浙江南部、福建、台湾、湖南、江西南部、广东、广西、四川、贵州、云南、西藏墨脱。薯蓣一名最早出自清《南越笔记》,据《植物名实图考》载:“薯蓣产闽广诸山。蔓生开花,叶形尖长,如夹竹桃,节节有小刺,根如山药有毛,形如芋子,大小不一,外皮紫黑,内肉红黄色,节节向下生,土人采取其根,煮汁染网,会入水中不濡。留根在山,生

生不息。”民间应用薯蓣有悠久的历史，主要用于止血，收缩子宫，抗菌等。

薯蓣藤本，粗壮，高可达20m左右。生长3年以上者，四季可采，尤以5~8月间采收的块状茎质量较好。块茎卵形、球形、长圆形或葫芦形，外皮黑褐色，凹凸不平，新鲜时断面红色，干后紫黑色，直径大的可达20cm以上。花期4~6月，果期7月，直到明年1月仍不脱落。

薯蓣的性状特征为长圆形或类球形，直径5~10cm，断面红棕色，筋脉点突出呈红黄色交错花纹，体较重，质坚实，气微，味涩苦口。显微观察薯蓣块茎的横切面木栓层较厚，细胞壁微木化。皮层中有分泌细胞，直径34~68 μ m，长54~102 μ m，内皮层为1列切向扁小的薄壁细胞。维管束外韧型，稀疏散列，后生木质部导管直径约至30 μ m。薄壁细胞中含单宁。粉末显微鉴别显示，薯蓣粉末为浅红棕色，有草酸钙针晶，石细胞棕红色，单个直径25~90 μ m。

理化鉴别为加1%三氯化铁溶液后有蓝黑色沉淀；加2%氢氧化钠溶液后产生红棕色沉淀；加盐酸—镁粉后，色变深红。在265nm紫外光下呈亮蓝色荧光；薄层色谱显示，薯蓣甲醇提取液用乙醚萃取后的醚层在硅胶CMC—Na薄层板上，用乙酸乙酯—甲醇—甲酸—水(100: 20: 1: 3)为展开剂，254nm紫外灯下，有4个荧光斑点，其R_f值分别为0.58, 0.63, 0.69和0.88。

目前从薯蓣中已分离得到酚性糖甙如3, 4-二羟基苯乙醇葡萄糖甙，根皮酚葡萄糖甙等及鞣质右旋儿茶精[(+)-catechin]，左旋表儿茶精[(-)-epicatechin]和原花青色素(protocyanidin)的二聚体：原矢车菊素B-1、B-2、B-5，三聚体：原矢车菊素C-1、儿茶精(4 α -6)-表儿茶精-(4 β -8)-表儿茶精，表儿茶精(4 β -6)-表儿茶精(4 β -8)-儿茶精，四聚体：表儿茶精-(4 β -8)-表儿茶精-(4 β -8)-表儿茶精-(4 β -8)-表儿茶精。通过物理常数和光谱分析比较，结果二、三、四聚体均为原花青色素类^[21]。

1.4 香云纱简介

1.4.1 香云纱的特点

莨纱绸是广东丝绸产品中著名的传统产品，它是目前纺织品市场上仅有的几个用纯植物染料染色的真丝绸面料之一。其主要特点是：质地柔软平滑，结实而带硬，轻薄而不易皱折，着水瞬息即干，洗涤便利，不需浆烫，颜色乌润，底呈杏皮色，朴素大方，着体透凉，轻便而不粘肉，而且经久耐用，为广大群众乐用。

1.4.2 历史渊源

苧纱绸的生产历史悠久。据史料记载，早在永乐年间，广东就开始生产并出口苧纱绸，至清朝道光、同治年间，即誉满天下，是一种比较贵重的产品。以前的苧纱绸多数称为香云纱，在解放前后一段时间内，根据不同的晒苧绸坯，分别称为香云纱或苧绸，以纱组织类为坯的称为香云纱，其它平纹类的称为苧绸。而后随着丝绸品种的不断发展和晒苧的坯料也由真丝绸发展到棉、麻类产品，其组织也由平纹类、纱类发展到绉缎类，提花类，故而现在不论什么组织结构或原料的绸缎，经晒苧后统称为苧纱绸。近期也有苧棉绸、苧麻绸的。

1.4.3 现代的研究与开发

几百年来，我们的祖祖辈辈采用了古老而又有高深科学道理的方法，对绸缎进行“晒苧”加工，使丝绸百花园中的这朵奇葩放射出其独特的光芒。但由于晒苧生产方式落后，劳动强度非常大，生产流程又长，该产品逐步凋零。为了防止这一古老的生产工艺技术和这一传统产品的失传，50年代至今，许多部门和企业，先后进行过多次的研究和开发。1959年，在纺织部和广东省轻纺厅的支持下，曾研究试制了一批彩色香云纱，有灰、黄、粉蓝、粉红等；60年代，佛山市轻化工业科研所，曾组织人员，对苧纱绸生产工艺进行过专门调查；80年代也曾生产过一批印花苧纱绸和砂洗苧纱绸，并组织过一场专门的苧纱绸时装表演，推出过一批苧纱绸时装；90年代，在中国丝绸工业总公司的帮助下，广东省丝绸研究所设立了“苧纱绸”的专门研究课题，对“晒苧”的机理，晒苧的材料成分，晒苧工艺进行了研究、测试，并对室内晒苧和苧纱绸印花进行了试验，但效果并不理想。有不少问题尚待继续探索。随着岁月的流逝，这种古老的生产企业，到目前广东仅剩唯一的一家晒苧厂，其生产的品种也已从单一真丝绸晒苧，发展到棉、麻类晒苧，并时有出口。不论如何，苧纱绸这一有着悠久历史的传统产品，至今仍滋润着广东的丝绸产业和丝绸市场。

1.5 真丝织物增重

随着蚕丝织物从内衣化向外衣化发展，要求其具有厚实挺括的风格。蚕丝织物经精练后，质量减少约 25%，纤维直径变细，丝之间的空隙增大，致使织物变薄、变软、

缺乏挺括感。而生产重磅真丝绸,不仅要耗用大量昂贵的真丝纤维,而且织物的组织致密程度也往往不足。通过增重处理既可弥补蚕丝织物精练损失的质量,又可以赋予蚕丝织物一定的厚实性、防皱性、悬垂性和挺括性。对于近年来大量开发的真丝针织绸,更适合应用增重整理^[22]。蚕丝织物的增重整理主要有锡增重、单宁增重、丝素溶液增重和接枝聚合增重等方法。

1.5.1 锡增重

锡增重是一项传统又常用的整理工艺,即通过锡来增加蚕丝纤维的质量,同时使织物的手感丰满厚实,其光泽、身骨和弹性等均有改善。经过合适的锡增重整理,蚕丝的强力和延伸度等也有所提高,而吸湿性和光泽等几乎无变化。提高真丝的增重率虽会降低对酸性染料的亲和力,却能增加对直接染料的亲和力。但增重率太高会降低真丝对各类染料的吸附能力,并导致蚕丝纤维脆化、变色,所以要谨慎控制增重程度。

目前锡增重主要用于领带、饰带、刺绣品和要求厚重风格的高级女礼服等。锡增重后的领带,式样好,服用中不松弛,解开后折皱迅速消除。以意大利为主的欧洲国家向来盛行锡增重。例如意大利、法国和瑞士制的高级领带几乎都经过锡增重,增重率一般达 35%~40%。

1.5.2 单宁增重

单宁增重也是一种较古老的整理方法。由于蚕丝对单宁酸有较强的吸附性能,经单宁增重处理可赋予蚕丝织物柔软而蓬松的手感,并改善其抗皱性和耐紫外线性能。

单宁增重是一种植物增重,处理工艺比矿物增重温和的多。该法用于真丝绸处理时,既可固着丝胶,又能增重,可谓一举两得。由于天然单宁中的色素会导致增重蚕丝色泽不鲜艳,所以不适合浅色、白色织物的增重,而主要用于深色或黑色制品的增重。

国内有人将 60%(o.m.f.)的工业单宁酸用于精练真丝绸的增量^[23]。其结果是:经单宁酸增重的真丝绸增重率达 20%,手感柔软,蓬松性、抗皱性和耐紫外线性能得以改善,且耐洗涤性和强力均有提高。与末增重绸的染色性能相比:单宁酸增重绸的阴离子染料上染率明显下降,且染深性差;而阳离子染料上染率则显著提高,且色泽浓艳。经单宁酸增重的真丝绸还可用金属盐(如 FeSO_4 、 CuSO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)染色,使单宁

酸与金属离子络合, 结果色泽深艳, 色牢度优异, 手感良好。

由于缺乏锡资源, 日本长期以单宁增重为主, 处理技术也较成熟。近年来, 则倾向于用 MAA(甲基丙烯酰胺)和 HEMA(甲基丙烯酸羟乙酯)进行接枝聚合来进行增重加工。

1.5.3 丝素溶液增重

蚕丝的主体是丝素, 丝素溶液又对蚕丝制品具有强烈的吸附作用, 因此用丝素溶液增重是蚕丝织物实现自我完善的最佳途径。丝素溶液的制备一般采用与丝素结构相同的丝蛋白原料, 如制丝、纺丝、精练和染色各工序产生的废丝和废绸等, 用氯化钙法、酸法和碱法等制成丝素溶液。整理方法也随丝素溶液的制备方法而有所不同。

用 50%氯化钙溶液煮沸精练蚕丝一定时间, 可以得到丝素溶解液, 但煮沸 2h 以上的溶液才较容易进入蚕丝纤维内部的微隙, 以达到增重的目的。该法的缺点是引入的大量钙离子不易除去。

采用酸—碱溶解法也可制得相对分子质量适中的丝素溶液。即先用浓盐酸将其完全溶解后, 用氢氧化钠调节 pH 值至 12 左右, 制成溶胶状丝素溶液。然后将丝素溶液稀释至 5%, 再加入 2%的铝溶胶和 0.5%的硅溶胶制成整理液。

蚕丝织物浸渍丝素溶液后, 需进行固着处理, 一般采用戊二醛法和酒精氯化锡法等。经丝素溶液增重后的蚕丝织物, 其缩水率大大下降。主要原因是进入蚕丝纤维内部微隙的丝素分子有一定的固定作用, 可防止蚕丝织物在水中因膨润而产生剧烈的收缩; 其次是丝素分子在丝纤维之间或交织点上产生粘结作用, 使硬挺度有所提高; 此外, 丝素增重蚕丝织物的折皱回复率也有所提高。蚕丝经浸渍整理后, 可增重 10% 以上, 且丝素固着牢度高, 染色后色泽更加鲜艳^[24]。

1.5.4 接枝聚合增重

蚕丝的接枝聚合增重是指在蚕丝丝素分子上接上具有双键结构的单体, 在适当的条件下进行聚合反应。生成接枝状聚合物(也有部分在纤维内部形成三维网状结构), 以增加蚕丝的质量和体积, 从而改善蚕丝的品质。

(1) 接枝聚合主要单体

蚕丝接枝聚合的单体主要有: 乙烯类、甲基丙烯酸酯类和丙烯酰胺类。

乙烯类包括醋酸乙烯、丙烯腈和苯乙烯等；甲基丙烯酸酯类包括甲基丙烯酸甲酯（MMA）、甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）和甲基丙烯酸乙氧基乙酯（ETMA）等；丙烯酰胺类包括丙烯酰胺（AM）、甲基丙烯酰胺（MAA）、羟甲基丙烯酰胺（M-AM）、羟甲基甲基丙烯酰胺（M-MAA）、甲氧基甲基丙烯酰胺和乙氧基甲基丙烯酰胺等。

（2）按枝聚合加工方法

蚕丝的接枝聚合需要采用聚合引发剂来使不活泼的单体产生连锁反应，以生成聚合物。引发剂可以是射线（如 γ 射线、紫外线）、热（焙烘、汽蒸）或催化剂等。催化剂有过氧化物催化剂（如过氧化苯甲酰(BPO)、过硫酸铵(APS)和过硫酸钾(KPS)等）和氧化还原催化剂（如二价铁盐和过氧化氢组成的氧化还原体系）等。若单体不溶于或难溶于水时，可加入适量阴离子或非离子表面活性剂作乳化剂。

1.6 本课题主要研究内容及意义

香云纱多次洒莠水的目的一是通过纤维的过滤及阳光的作用，使大量莠汁停留在绸面，逐渐形成一层薄膜，随着洒莠水次数的增加，薄膜也随之增厚；二是为涂泥作准备，即与不溶性偶氮染料染织物的原理一样，以织物上的莠水作打底剂，涂泥是显色剂。为达到这一目的，本文以现代染整技术，用薯蓣提取液以及单宁酸对真丝织物增重处理，这也是对“香云纱”立足于当代的传承和探索。在获得优化处理工艺后，尝试以不同单金属离子及复合金属离子对增重织物作后处理，以期拓展色谱范围。同时，通过各项测试，比较单金属离子和复合离子对增重真丝处理后的异同，此外，本文探讨了单宁酸对真丝织物的处理在一定程度上是否可以代替薯蓣液。最后，对薯蓣提取液和单宁酸与金属离子络合的能力做了比较。本课题研究的主要内容有：

（1）采用乙醇有机溶剂提取薯蓣中的单宁，对提取率进行比较，确定最佳提取工艺。比较薯蓣提取液及单宁酸的稳定性。

（2）通过振荡水浴法讨论 pH 值、浴比、温度、薯蓣提取液浓度等对真丝增重率的影响，并对染色工艺进行优选。并与单宁酸水浴法增重真丝相比较。

（3）通过汽蒸法用薯蓣提取液及单宁酸对真丝织物增重，根据对增重率测定，确定最佳增重工艺。同时尝试以不同单金属离子及复合金属离子对增重真丝媒染后处理，丰富拓展提取液及单宁酸处理真丝织物的颜色。

（4）对薯蓣提取液及单宁酸水浴法增重真丝媒染，测定残液中金属离子的含量，

及讨论与原液中离子含量的关系。

(5) 根据金属离子后处理的优化工艺,通过现代的测试手段分析比较薯蓣提取液及单宁酸染色前后织物的应用性能及内部结构的变化。

第二章 薯蓣色素的提取及色素、单宁酸稳定性研究

2.1 实验

2.1.1 实验材料

薯蓣块茎（广东产） 11206 脱胶真丝电力纺（苏州华思丝绸印染有限公司）

单宁酸（上海凌峰化学试剂有限公司 分析纯）

试剂：无水乙醇，冰醋酸，醋酸钠，氯化铵，氨水， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （以上均为分析纯）

2.1.2 实验仪器

HHS-6 型电热恒温水浴锅（上海天平仪器厂）；UV-2550 型紫外可见分光光度计（日本岛津公司）；RE-52(c)型旋转蒸发器（巩义市英峪高科技仪器厂）；SHZ-3 (III) 型真空泵（河南省予华仪器有限公司）；R201D 恒温水浴锅（巩义市英峪高科技仪器厂）；PH s-25 型酸度计（上海雷磁仪器厂）；DHG-9141A 型恒温烘箱（常州纺织仪器厂）。

2.1.3 实验方法

2.1.3.1 薯蓣粉末的制备

取薯蓣块茎，清水洗泥土，去皮在干燥箱中烘干，后粉碎^[25,26]，过 100 筛目。

2.1.3.2 薯蓣液的提取

称取 5g 薯蓣粉末，加入一定溶剂，在一定温度的水浴中浸提，后过滤取滤液，定容至 250mL 的容量瓶中，静置一段时间后测定提取液中单宁含量。以单宁含量的高低为依据确定薯蓣色素提取的最佳工艺。

表 2-1 提取正交实验

水平	乙醇	温度/℃	溶剂和溶质比	提取时间/h
1	80%	50	15:1	1.5
2	90%	60	20:1	2.0
3	70%	70	25:1	2.5

2.1.3.3 薯蓣液中单宁测定法

Zn^{2+} 有较好的选择性, 只与单宁络合。量取100mL分析液于500mL烧杯中, 加水至300mL, 置 $(35\pm 2)^{\circ}C$ 水浴中预热。准确量取20.00mL 1mol/L醋酸锌溶液与500mL容量瓶中, 加10mL氨水, 摇匀使白色沉淀溶解, 缓慢移入上述溶液, 边移边摇拌, 反应30min间歇搅拌数次, 待反应完毕后定容。取一定体积反应溶液于离心机上以4000r/min离心10min。取20.00mL上清液, 加300mL水、25mL氯化铵-氨水缓冲液 (pH=10) 和1mL铬黑T, 以0.05mol/L EDTA滴定至溶液由酒红色变为暗蓝^[27,28,29,30,31]。

计算公式: 单宁含量 $W\% = [(20 \times C_{Zn} - 25 \times C_{EDTA} \times V) \times 0.1556] \times 100 \times 2.5 / G \times 100\%$

其中: 0.1556为实验常数;

C_{Zn} : EDTA的克分子浓度;

V: EDTA消耗毫升数;

G: 样品重量。

2.1.3.4 薯蓣色素的制备

按照正交实验结果确定提取薯蓣液的最佳工艺 (取 5g 薯蓣粉末, 以 100mL 80% 的乙醇水溶液做溶剂在 $60^{\circ}C$ 的水浴中浸提 2h), 在此条件下得到的提取液经过滤→减压蒸馏→真空干燥→薯蓣色素。

2.1.3.5 薯蓣色素及单宁酸的酸碱稳定性

配制 pH 为 3.6, 4.5, 6, 8, 10 的缓冲溶液。取 0.3mL 的提取液及 1%单宁酸, 分别用 pH 为 3.6, 4.5, 6, 8, 10 的缓冲溶液定容至 100mL 摇匀, 测定其特征吸收光谱并分析酸碱对它们稳定性的影响。

2.1.3.6 薯蓣色素及单宁酸的热稳定性

移取提取液及 1%单宁酸 10mL 于 50mL 的容量瓶中, 放入 $55^{\circ}C$, $65^{\circ}C$, $75^{\circ}C$, $85^{\circ}C$, $95^{\circ}C$ 水浴中, 加热 2h 后, 各取 0.3mL 于 100mL 容量瓶中, 加水定容。静置一定时间后用分光光度计测定其特征吸收光谱, 分析其最大吸收峰和相应吸光度的变化。

2.1.3.7 薯蓣色素及单宁酸的傅立叶红外光谱 (FT-IR)

取少量薯蓣色素及单宁酸, 加入少量 KBr, 研磨, 稍干燥, 压成片, 在傅立叶红外光谱仪上测定其红外光谱, 并对结果进行分析。

2.1.3.8 薯蓣色素及单宁酸紫外吸收光谱分析

取 0.3mL 的提取液及 1%单宁酸于 100mL 容量瓶中，用水定容，以水为参比溶液，用紫外可见分光光度计测定其吸收光谱并分析之^[32]。

2.2 结果与讨论

2.2.1 薯蓣色素提取

2.2.1.1 正交实验

表 2-2 提取正交实验结果					
因素	溶剂（乙醇）	温度/℃	提取时间/h	溶剂和溶质比	单宁含量（%）
1	80%	50	1.5	15:1	26.05
2	80%	60	2.0	20:1	26.51
3	80%	70	2.5	25:1	26.19
4	90%	50	2.0	25:1	25.96
5	90%	60	2.5	15:1	25.19
6	90%	70	1.5	20:1	24.70
7	70%	50	2.5	20:1	25.94
8	70%	60	1.5	25:1	25.30
9	70%	70	2.0	15:1	25.57
K ₁	26.250	25.983	25.350	25.603	
K ₂	25.283	25.667	26.013	25.717	
K ₃	25.603	25.487	25.773	25.817	
R	0.967	0.496	0.663	0.214	

正交实验结果表明，各因素对单宁含量影响程度次序为：溶剂浓度>浸提时间>温度>溶剂与溶质比。溶剂浓度对提取结果的影响较大，而温度及溶剂和溶质比对提取结果影响较小。由表 2-2 中的结果可以看出在不同的溶剂浓度中，用 80%的乙醇对单宁的抽出率相对较高。因温度及溶剂和溶质比对提取结果影响不大，为了节约资源，其条件定为：温度 60℃，溶剂和溶质比 20：1，时间 2h。而溶剂浓度对提取结果影响大，故选取溶剂浓度做单因素分析实验。

2.2.1.2 单因素实验

称取 5g 薯蓣粉末，加入 100mL 50%、60%、70%、80%、90%、100%乙醇水溶液，在 60℃ 的水浴中浸提 2h，蒸馏出乙醇，薯蓣残液定容 250mL，取 100mL 测其单宁含量。

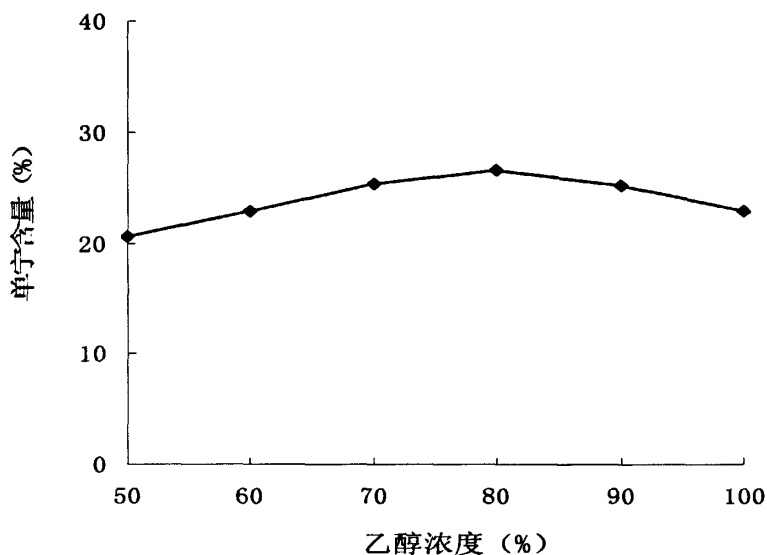


图 2-1 不同乙醇浓度对单宁含量的影响

由图 2-1 数据显示，随着乙醇浓度的提高，单宁含量保持上升趋势，浓度为 80% 时单宁含量达到最大值，之后，单宁含量逐渐下降。一般来说，对天然色素提取时长选取有机溶剂与水的混合体系，但水的含量不易过高。水虽然是栲胶（栲胶是富含单宁的植物原料经水浸提和浓缩等步骤加工制得的化工产品）生产中使用的溶剂，但水的极性大，溶出杂质多，故减少溶剂中水的含量，进而减少溶出的杂质，提高单宁含量。同时对于以缩合为主体的薯蓣色素来说，采用弱酸性醇-水体系可以提高多酚提取率，这可能是由于不可提取单宁（以共价键与植物组织分子相连的那部分单宁）降解溶出所致^[33]。在薯蓣色素提取时，选用溶剂浓度为 80% 的乙醇水溶液。综上所述，本实验中提取薯蓣色素的最佳工艺为：采用 80% 的乙醇水溶液作溶剂，溶剂和溶质比 20: 1，在 60℃ 水浴中浸提 2h。

2.2.2 薯蓣色素及单宁酸的稳定性研究

2.2.2.1 薯蓣色素及单宁酸的酸碱稳定性

分别移取 0.3mL 薯蓣提取液及 1%的单宁各 5 份，用 pH 为 3.6、4.5、6、8、10 的缓冲溶液定容 100mL，测其吸光度。

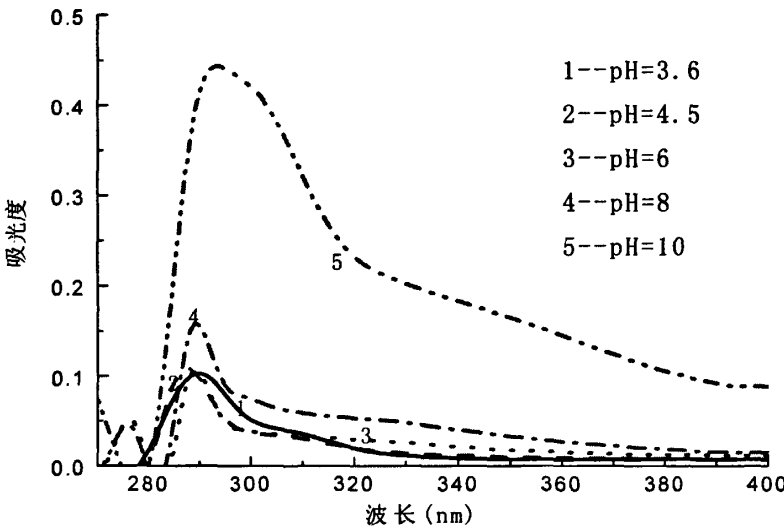


图 2-2 pH 对色素提取液吸收光谱的影响

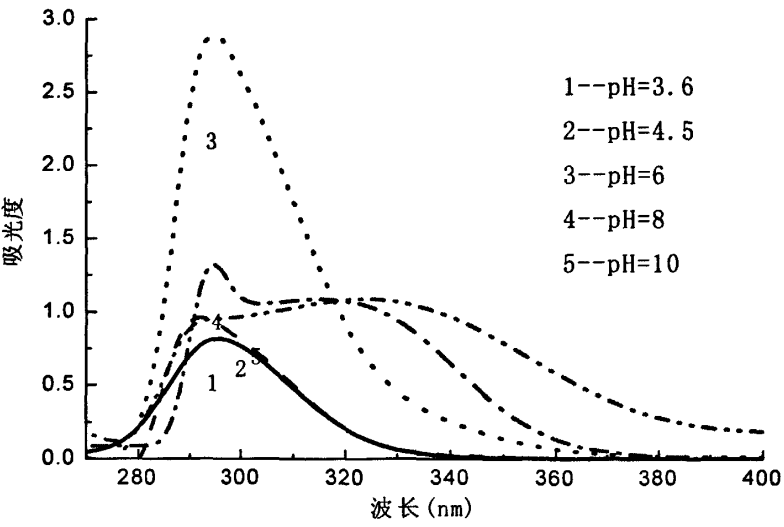


图 2-3 pH 对单宁酸吸收光谱的影响

由图 2-2 及 2-3 可以看出，酸碱度的变化对薯蓣液及单宁酸的稳定性有一定的影响，且对单宁酸稳定性的影响比对薯蓣色素的影响大。在不同 pH 值下，单宁的吸光

度基本在 1 之上，而提取液的吸光度均在 0.5 以下。由最佳工艺提取的 100mL 薯蓣液中单宁含量为 0.53g (5g 薯蓣粉末提取的 250mL 薯蓣液中含有单宁： $26.51\% \times 5g = 1.3255g$)，约是单宁酸含量一半，这也是单宁酸较薯蓣液吸光度高的原因之一。其次，市购的单宁酸或许较薯蓣液中单宁酸的分子量范围集中，从而增加了吸光度高的可能性。

由 2-2 及 2-3 图可知，随着 pH 值的升高，提取液的最大吸收波长基本没有变化，稳定在 287nm 左右，但吸光度变化较明显，呈现出了增大的趋势。而单宁酸在酸性条件下最大吸收波长及吸光度变化微弱，当呈现弱酸性及碱性时，287nm 左右的最大吸收峰在 pH=6 吸光度达到最大后逐渐减弱，pH=10 时基本消失，取而代之的是向长波段移动。酸度和碱度的增大都使得色素及单宁酸增加了对可见光的吸收，并且随着 pH 的增大，提取液的颜色逐渐加深。综上所述，本实验提取的薯蓣色素在酸性及弱碱性环境中能够保持稳定，pH 增大，对色素有显色作用；单宁酸在酸性条件下相对稳定，而在弱酸及碱性条件下最大吸收峰有向长波段移动趋势，对其影响较大。

2.2.2.2 薯蓣色素及单宁酸的热稳定性

取加热 2h 后的提取液及 1%单宁酸各 0.3mL 于 100mL 容量瓶中，定容。测定其特征吸收光谱并分析温度对提取液稳定性的影响。

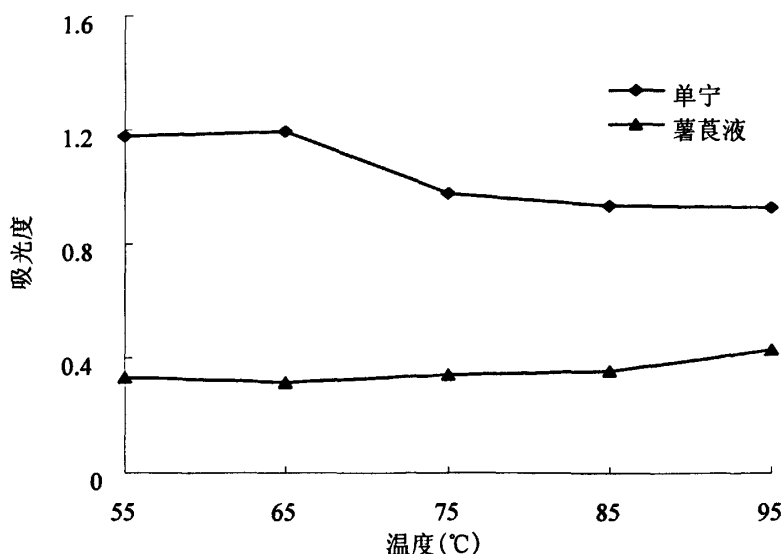


图 2-4 温度对薯蓣提取液及单宁酸吸收光谱的影响

图 2-4 是薯蓣液及单宁随着温度的变化，最大吸收峰处吸光度的变化。由上述数

据显示,温度对薯蓣液及单宁稳定性的影响不大;同温度下,单宁酸的吸光度高于薯蓣液的吸光度。对于薯蓣液来说,温度的升高基本没有影响到其稳定性,吸光度维持在 0.4 左右。但单宁酸随着温度的变化吸光度有下降的趋势,当温度达到 65℃后,吸光度明显降低,但随后温度升高吸光度不再发生变化,这或许是因为温度升高,单宁酸的结构受到破坏,达到一定程度后,单宁酸不再发生变化。总的来说,温度的变化,对薯蓣液及单宁稳定性的影响不大。

2.2.3 薯蓣色素及单宁酸的红外、紫外光谱分析

2.2.3.1 薯蓣色素及单宁酸的傅立叶红外光谱 (FT-IR)

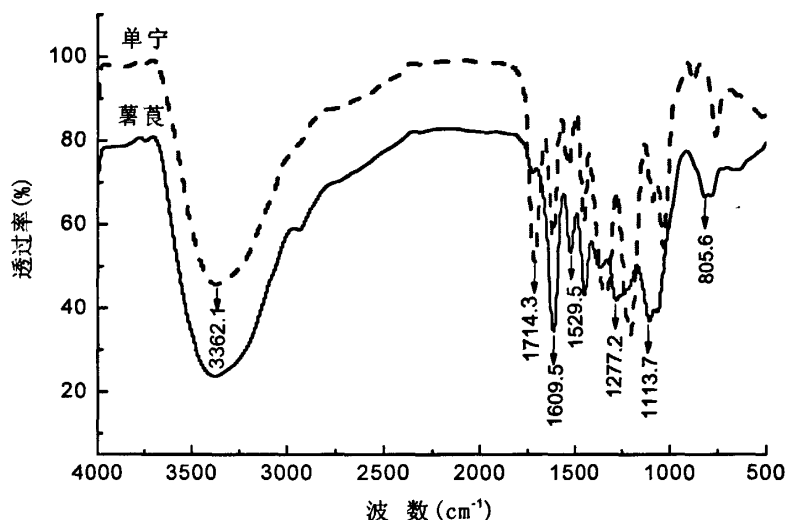


图 2-5 薯蓣色素及单宁酸的 FT-IR 谱图

薯蓣色素及单宁酸的红外光谱见图 2-5。单宁中的主要成分为原花青定,其原花青定的红外光谱主要特征有:1540~1520 cm^{-1} 区域有狭窄的单峰,此为 B 环的伸缩振动吸收峰;780~770 cm^{-1} 区域有吸收峰,这是 B 环 C-H 的面外弯曲振动吸收峰;1300~1100 cm^{-1} 区域,原花青定单元在这个区域内有多个峰^[34];730 cm^{-1} 处无吸收峰;且 1115 cm^{-1} 附近的吸收峰强度大于相邻各峰^[35]。当在 1540~1520 cm^{-1} 处有双峰或在 730 cm^{-1} 处有吸收峰而在 780~770 cm^{-1} 区域无吸收峰时,多聚原花色素的主要结构单元则是原翠雀定^[34]。由上图可知,薯蓣液和单宁的红外谱图基本符合原花青定而非原翠雀定的特征。同时,在 3362 cm^{-1} 左右有一明显宽峰,这是由于分子中的羟基因氢键的作用而以缔合形式存在的缘故,是分子间氢键宽的 O-H 伸缩振动^[36]。且在薯蓣

曲线中, 800cm^{-1} 处附近有明显吸收峰, 这说明原花青定单元中顺式异构体占大部分[34]。

2.2.3.2 薯蓣色素及单宁酸紫外吸收光谱分析

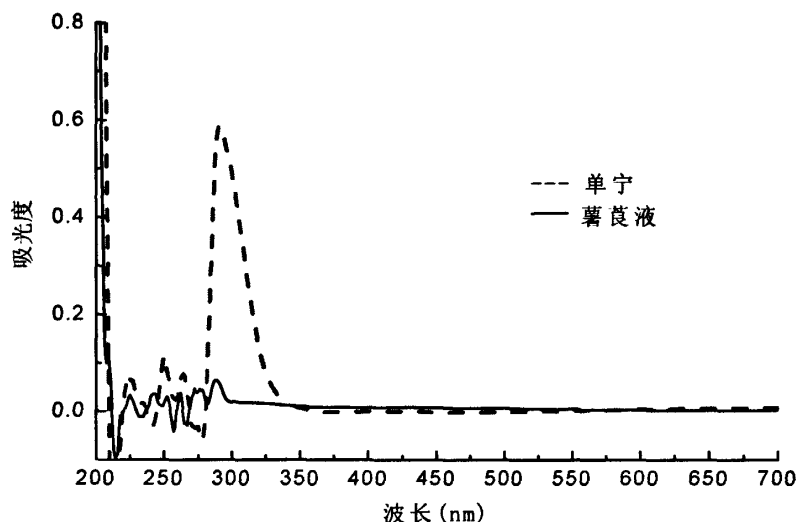


图 2-6 薯蓣色素及单宁酸的紫外-可见吸收光谱图

图 2-6 是薯蓣提取液及单宁酸在水溶液中的紫外吸收光谱。植物多酚因其分子中所含有的苯环结构, 在紫外光区有很强的吸收。根据文献中对原花青定紫外-可见光谱的研究表明, 原花色素的最大吸收波长在 280nm 附近, 原花青定的紫外吸收主要是出现在 A 环、B 环中的 B 带吸收^[37,38]。由上图可以看出, 薯蓣液及单宁酸的最大吸收波长在 285nm 左右。同时, 在 $200\sim270\text{nm}$ 间有许多小峰, 这也说明薯蓣液及单宁中的成分较为复杂。

第三章 薯蓣液及单宁酸对真丝增重、染色

3.1 实验材料和仪器

实验材料：薯蓣块茎（广东产），单宁酸（上海凌峰化学试剂有限公司 分析纯），11206 脱胶真丝电力纺（苏州华思丝绸印染有限公司），无水碳酸钠，无水乙醇，七水合硫酸亚铁，氯化铁，硫酸铜，重铬酸钾，硫代硫酸钠，碘化钾，硫氰酸钾，盐酸，淀粉，醋酸，醋酸钠（以上均为分析纯），中性皂片（市购）。

实验仪器：SLA-C 型水浴恒温振荡器（苏州威尔实验用品有限公司）；SHZ-3 (III) 型真空泵（河南省予华仪器有限公司）；RE-52(c)旋转蒸发器（巩义市英峪高科技仪器厂）；Mini Tener 型连续式定型烘干机（台湾瑞比染色试机有限公司）；P-AO 型立式轧车（台湾瑞比染色试机有限公司）；DHE 型汽蒸机（瑞士）；Vissta MPX 型电感耦合等离子体光谱仪（美国瓦里安公司）；HHS-6 型电热恒温水浴锅（上海天平仪器厂）；LA114 型电子天平（常熟市衡器厂）；UltraScanXE 型电脑测色配色仪（HunterLab.Ltd.USA）；DHG-9146A 型电热鼓风干燥箱（上海精宏实验设备有限公司）。

3.2 实验方法

3.2.1 薯蓣液对真丝增重工艺

3.2.1.1 薯蓣染液的制备

去皮粉碎薯蓣块茎，过 100 筛目，按 20: 1（溶剂溶质之比）称取一定质量的薯蓣粉末，以 80%乙醇水溶液^[39]分散，在 60℃下浸渍 2h，冷却，将沉淀过滤后，减压蒸除乙醇溶剂，得提取液，使其含固量（1kg 溶液中溶质质量分数）为 6.28%，5℃以下冷藏备用。

3.2.1.2 振荡水浴法对真丝增重

实验前将织物在 60℃的蒸馏水中煮 30min，使其充分润胀，取出晾干待用。

分别讨论薯蓣液含固量、浴比、处理时间、温度及 pH 值对薯蓣提取液处理真丝

织物增重率的影响。待处理试样重 $1.00\pm 0.01\text{g}$ ，处理前在热水中充分溶胀。处理过程在水浴恒温振荡器中进行，完成后皂煮（温度 80°C 、皂片 2g/L 、 Na_2CO_3 2g/L 、浴比 1: 60、时间 10min）水洗烘干。在 70°C 条件下烘 30min 后再平衡 30min，称重，计算织物的增重率。其计算公式如下：

$$\text{增重率}(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

式中： W_2 —接枝后织物的质量/g；

W_1 —接枝前织物的质量/g。

3.2.1.3 汽蒸法对真丝增重

实验前将织物在 60°C 的蒸馏水中煮 30min，使其充分润涨，取出晾干待用。通过汽蒸的方法讨论各因素对真丝增重率的影响，根据增重率确定真丝增重的最佳工艺。将重 $1.00\pm 0.01\text{g}$ 真丝试样织物浸轧一定浓度的薯蓣提取液，在一定湿度、温度、轧液率下汽蒸一定次数。在 70°C 条件下烘 30min 后再平衡 30min，称重，计算增重率，计算公式同上。

3.2.2 薯蓣液增重真丝的媒染

在汽蒸法确定的最佳增重工艺条件下，将增重真丝浸轧 1: 50 浴比、不同浓度的不同单金属离子溶液及不同比例的复配金属离子溶液，在温度 110°C 、湿度 85% 下汽蒸 8min，完成一次处理后，重复 1 次。水洗，皂煮（温度 80°C 、皂片 2g/L 、 Na_2CO_3 2g/L 、浴比 1: 60、时间 10min）。在 70°C 条件下烘干 30min 后平衡 30min，称量计算增重率。以此为依据对后处理条件优选。

3.2.3 单宁酸对真丝增重

实验前将织物在 60°C 的蒸馏水中煮 30min，使其充分润涨，取出晾干待用。通过汽蒸法对试样进行单因素实验分析，优化单宁增重真丝工艺。将重 $1.00\pm 0.01\text{g}$ 的真丝试样浸轧一定浓度的单宁酸，在一定湿度、温度、轧液率下汽蒸一定次数。在 70°C 条件下烘 30min 后再平衡 30min，称重，计算增重率，计算公式同上。

3.2.4 单宁酸增重真丝的媒染

在确定的最佳增重工艺条件下，将增重真丝浸轧 1: 50 浴比、不同浓度的不同单

金属离子溶液及不同比例的复配金属离子溶液,在温度 110℃、湿度 65%下汽蒸 8min,完成一次处理后,重复 1 次水洗,皂煮(温度 80℃、皂片 2g/L、 Na_2CO_3 2g/L、浴比 1: 60、时间 10min)。在 70℃条件下烘干 30min 后平衡 30min,称量计算增重率,计算公式同上。

3.2.5 残液中金属离子含量的测定

根据水浴法确定的最佳薯蓣液及单宁酸增重工艺对真丝增重,用 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 进行媒染,测定残液中剩余 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 含量。

3.2.5.1 残液中 Fe^{2+} 离子含量测定

准确移取处理后的 Fe^{2+} 残液 1mL 于 50mL 的容量瓶中,稀释定容,根据电感耦合等离子体光谱法测定其含量。

3.2.5.2 残液中 Cu^{2+} 离子含量测定^[40]

3.2.5.2.1 溶液配制

0.01mol/L 重铬酸钾标准溶液配制:用差减法准确称取干燥的(180℃烘 2h)分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体 0.7~0.8g 于 100mL 烧杯中,加 50mL 水使其溶解,定量转入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

0.05mol/L 硫代硫酸钠溶液配制:在台秤上称取 6.5g 硫代硫酸钠,溶于 500mL 新煮沸并放冷的蒸馏水中,加入 0.5g Na_2CO_3 ,转移到 500mL 试剂瓶中,摇匀后备用。

0.5%淀粉溶液配制:称取 0.5g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,慢慢加入到沸腾的 100mL 蒸馏水中,继续煮沸至溶液透明为止。

3.2.5.2.2 实验步骤

硫代硫酸钠溶液标定:用移液管取 25.00mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液置于 250mL 锥形瓶中,加入 3mL/L HCl 5mL,1g 碘化钾,摇匀后放置暗处 5min。待反应完全后,用蒸馏水稀释至 50mL。用硫代硫酸钠溶液滴定至草绿色。加入 2mL 淀粉溶液,继续滴定至溶液自蓝色变为浅绿色即为终点,平行标定三份,计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度 C_1 ,计算公式:

$$C_1 = 6 \times m \times V_2 \times 1000 / (M \times 250 \times V_1)$$

其中: m — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量;

V_2 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的体积;

V_1 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积;

M — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分子量。

残液中铜的测定: 准确吸取 25.00mL 残液三份, 分别置于 250mL 锥形瓶中, 加入 NaAc-HAc 缓冲溶液 5mL 及 1g 碘化钾, 摇匀。立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅黄色, 加入 20% KSCN 溶液 3mL, 再滴定至黄色几乎消失, 加入 0.5% 淀粉溶液 3mL, 继续滴定至溶液蓝色刚刚消失即为终点。由消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, 计算残液中铜的含量 C , 计算公式:

$$C = C_1 \times V_3 / 25$$

其中: C_1 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度;

V_3 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定所用体积。

3.3 结果与讨论

3.3.1 薯蓣液对真丝水浴法增重

3.3.1.1 薯蓣液含固量对增重率的影响

初定处理条件: 温度 80°C 、时间 90min、浴比 1: 50、维持原液酸性, 溶液含固量选为: 1.05%、1.57%、2.09%、2.62%、3.14%、6.28%。

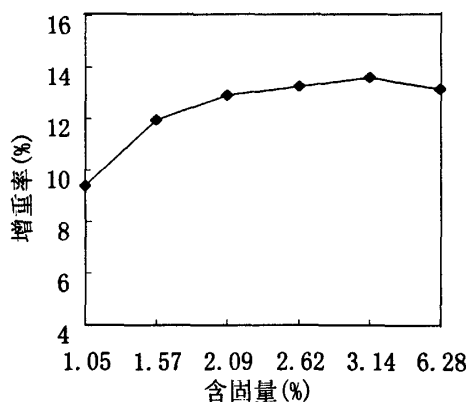


图 3-1 含固量对增重率的影响

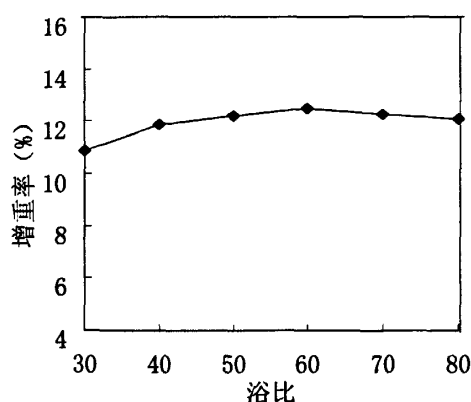


图 3-2 浴比对增重率的影响

图 3-1 反映了提取液中固体含量对真丝增重率的影响。由图可以看出, 织物的增重率随着染液中含固量的增加而增加, 且初始增加较快, 随后较为缓慢, 当达到 6.28% 时, 增重率稍有下降趋势。这是因为染液中含有单宁, 随着浓度的增加, 单宁的含量也增加, 提高了单宁与纤维结合的机会, 同时, 染液中亦含有糖类、胶质等物质, 增

加了染液的黏度，降低染液的流动性，处理过程中部分黏附于纤维的表面，阻碍单宁与纤维的结合。实验中选用含固量为 3.14%。

3.3.1.2 浴比对增重率的影响

选定染液含固量为 3.14%，其余处理条件：温度 80℃、时间 90min、维持原液酸性，溶液浴比定为 1：30、1：40、1：50、1：60、1：70、1：80。

图 3-2 中曲线表明浴比对提取液处理真丝织物影响较小，随着浴比的提高，织物的增重率稍有升高。浴比提高到 1：60 后增重率基本趋于平衡。小浴比有利于提高增重效率，但浴比过小，容易使织物暴露于液面，影响增重的均匀性。通常，根据加工条件及织物选择合适的浴比，浸渍水浴法浴比较大。实验中采用浸渍水浴法，同时考虑到节约用水、减轻资源负担、节能减耗，故提取液对真丝织物的处理浴比取 1：60 为宜。

3.3.1.3 振荡时间对增重率的影响

通过优化，选取处理条件：含固量 3.14%、浴比 1：60、温度 80℃、维持原液酸性，振荡时间选为：30min、60min、90min、120min、150min、180min。

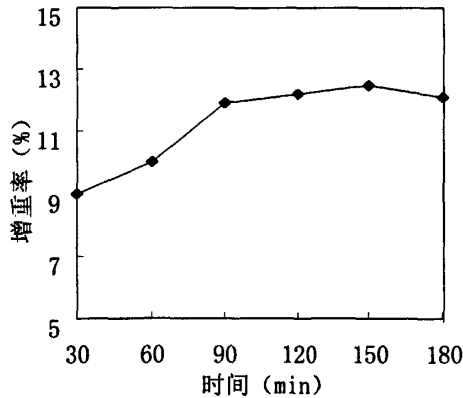


图 3-3 振荡时间对增重率的影响

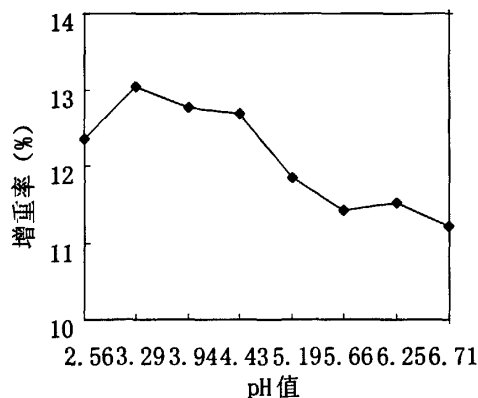


图 3-4 pH 值对增重率的影响

随着时间的延长，有利于织物增重率的提高，这一变化可从图 3-3 可以看出。在 90min 时间内，染液与纤维结合较快，之后有所减慢，基本趋于平衡，但当处理时间超过 150min 时，织物的增重率有降低趋势。这说明在 150min 时，染液中的单宁与纤维充分结合。考虑到时间过长，织物会有所损伤，故时间选为 120min。

3.3.1.4 pH 值对增重率的影响

经过条件的优化，选择处理真丝工艺：染液含固量 3.14%、浴比 1：60、时间 120min、

温度 80℃，同时选定 pH 值 3.29、3.94、4.43、5.19、5.66、6.25、6.71。染液的原液 pH=4.6，强酸性时用 2‰的磷酸调节，弱酸性至近中性时用 2‰的氨水调节。

pH 对织物增重率的影响较大，由图 3-4 可以看出。在酸性条件下即 pH<3.3 左右时染液有利于和纤维结合，而当 pH>3.3 时，增重率显著下降。产生这一现象的原因是真丝的等电点为 3.5~5.2，此时真丝纤维的溶胀程度最小，单宁大分子难以进入无定型区。当 pH<3.5 时，真丝纤维开始吸酸，与 H⁺ 结合，纤维溶胀增加，单宁发生吸附作用的程度也随之增强。同时，磷酸的加入也有利于丝朊的氨基与单宁的阴离子之间发生离子反应^[22]，故增重率增加。考虑到过低的 pH 值会引起丝朊肽键水解而使纤维受伤，故 pH 值选为 3.3。

3.3.1.5 不同浓度下温度对增重率的影响

在浴比 1: 60、时间 120min、pH=3.3，温度选为：45℃、55℃、65℃、75℃、85℃、95℃；含固量为：1.05%、1.57%、2.09%、2.62%、3.14%处理真丝。

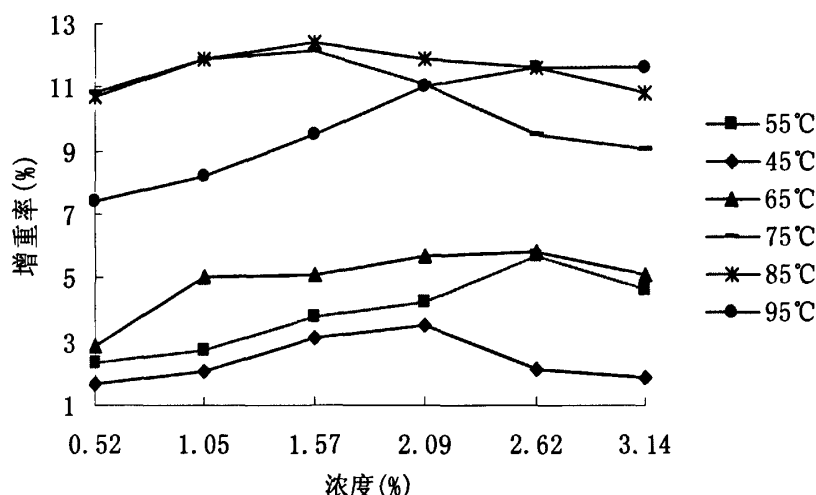


图 3-5 不同浓度下温度对增重率的影响

在不同的染液含固量下，温度对真丝增重率的影响见上图 3-5。显而易见，在不同的温度下，增重率均随着浓度的增加而升高，总体而言，含固量在 3.14% 时基本达到最大，之后有下降趋势。这和单独考虑染液含固量对真丝增重率的影响结果一致。就温度来说，65℃ 对增重率是一分界点，由图可知，在 65℃ 下时，织物的增重率相对较低，最高也仅有 6% 左右，这是因为温度低，纤维得不到充分溶胀，再则单宁分子大，因而不利于单宁渗透扩散到纤维内部。当温度在 65℃~85℃ 之间，同浓度染液处理时，织物的增重率增加明显。当然，随着温度的升高，纤维溶胀增加，但温度

过高时,纤维溶胀已达极限,如继续升高温度,增重率非但没增加,反会导致纤维品质的下降。因此增重工艺的温度选定为 80℃。

总体来说,薯蓣液水浴法对织物处理一定程度上增加了织物的重量,在优化条件即:染液含固量 3.14%、浴比 1: 60、时间 120min、温度 80℃, pH 值为 3.3 下处理真丝,其增重率最高达到 14%左右。但相对于前人用单宁酸水浴法增重真丝,其增重率为 18%左右来说,薯蓣液水浴法增重真丝效果与其基本接近。同时,就香云纱而言,此法基本达到其传统工艺中多次喷洒薯蓣液提高增重率的效果。

3.3.2 薯蓣液对真丝汽蒸法增重

传统香云纱的制作过程中,多次摊在草地上过蓣水—洒蓣水—封蓣水的目的就是让真丝充分的吸附单宁酸,使丝朐和单宁酸的活化中心形成氢键和范德华力^[41],从而使真丝增重。同时,制作香云纱的薯蓣液中不仅含有单宁,亦含有糖类、胶质等物质,也对真丝的增重起到作用。为此,借鉴香云纱制作工艺,多次浸薯蓣液进行汽蒸来增重真丝。

3.3.2.1 提取液的含固量对增重率的影响

初定湿度 35%、温度 100℃、轧液率 120%、汽蒸时间 2min、汽蒸 6 次的条件下,讨论不同含固量对增重率的影响。

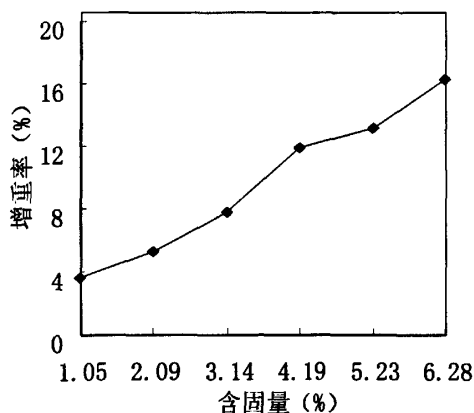


图 3-6 含固量对真丝增重率的影响

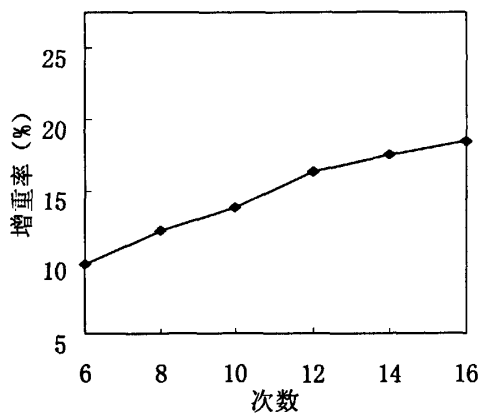


图 3-7 汽蒸次数对真丝增重率的影响

由图 3-6 可以看出,随着薯蓣提取液含固量的增加,其增重率也相应升高,除含固量为 4.19%时增重率稍有偏高外,其余上升幅度基本保持一致。经过多次实验发现,当薯蓣提取液含固量超过 6.28%后,溶液中常含有少量颗粒,使真丝织物在汽蒸过程

中，出现色花、色痴、色斑等染色不匀现象，故而其含固量应控制在 6.28% 内；考虑到提取液浓度高，织物上停留的染液浓度也越高，可能对后处理工艺有一定的影响，为了得到较好的染色效果，因此选取含固量为 6.28% 的薯蓣提取液。

3.3.2.2 汽蒸次数对真丝增重率的影响

将真丝织物浸轧于含固量为 6.28% 的薯蓣提取液，在其它条件和相应处理不变的情况下，观察改变汽蒸次数后真丝织物增重率的变化。由图 3-7 可知，汽蒸次数越多，真丝织物上染的薯蓣色素也就越多，其增重率也越高，但汽蒸次数超过 12 次后，其增重率增重幅度缓慢。考虑到能源效益、劳动强度以及增重率提高的百分比，在此工艺条件中的汽蒸次数设定为 8 次。

3.3.2.3 汽蒸湿度对真丝增重率的影响

通过对含固量及汽蒸次数的讨论，可知含固量为 6.28%、汽蒸 8 次时对织物增重效果较好。在这一前提条件下，另定温度为 100℃、轧液率 120%、汽蒸 2min 时，改变汽蒸湿度对真丝进行增重。

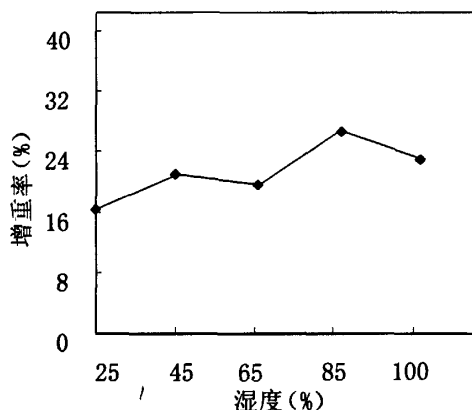


图 3-8 湿度对真丝增重率的影响

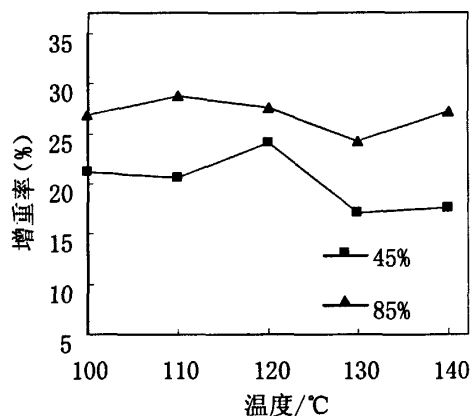


图 3-9 45%、85%湿度下不同温度对真丝增重率影响

图 3-8 反映了湿度对增重率的影响。随着湿度的增加，织物增重率有增加趋势，但在 45% 和 85% 湿度下织物增重率波动较大。且超过 85% 后，增重率又逐渐降低。这是因为湿度的大小与织物上薯蓣液的浓度有一定关系。湿度大，对织物上薯蓣液的浓度有稀释作用，浓度降低，进而增重率下降。鉴于湿度为 45% 和 85% 时，对增重率影响较大，故讨论湿度在 45% 和 85% 下温度对增重率的影响。

3.3.2.4 汽蒸温度对真丝增重率的影响

通过以上讨论，确定含固量 6.28%、轧液率 120%、汽蒸时间 2min、汽蒸 8 次，

在其条件下选取温度：100℃、110℃、120℃、130℃、140℃，调查湿度 45%和 85% 时不同温度对真丝增重率的影响。由图 3-9 可见：湿度为 85%时，相同温度下的真丝增重率高，这或许是因为在 85%湿度下，织物上的单宁容易随着水分在纤维内部的移动进入织物无定形区，当再次浸渍染液时，织物上就会吸附更多的染液，从而增加了增重率高的可能性。然而，同一湿度下随着温度的上升，真丝的增重率反而有所下降。这是因为在 110℃左右，纤维溶胀已达极限，此时温度升高，增重率非但不会增加，还会导致纤维品质下降。因此考虑到温度过高对真丝织物的潜在损伤，故定汽蒸真丝增重工艺的湿度为 85%、温度为 110℃。

3.3.2.5 轧液率对真丝增重率的影响

在含固量为 6.28%、湿度 85%、温度 110℃、汽蒸 8 次、汽蒸时间 2min 的条件下，改变织物的轧液率，并作相应处理，图 3-10 显示了轧液率对真丝增重率的影响。

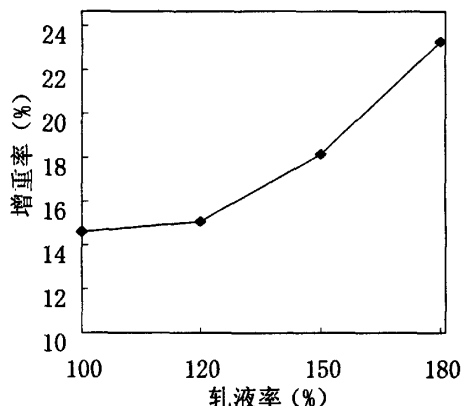


图 3-10 轧液率对真丝增重率的影响

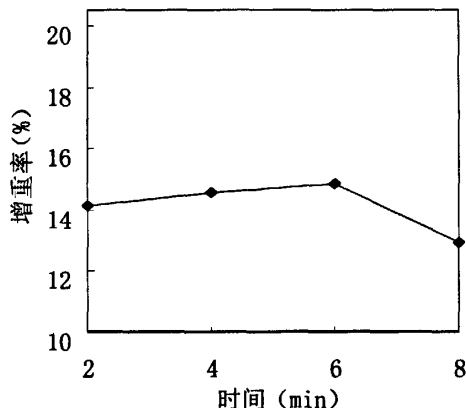


图 3-11 汽蒸时间对真丝增重率的影响

由图 3-10 可见，真丝织物上保留的染液越多，即轧液率越高，真丝的增重率就越大，且增加幅度也较大，这是由于薯蓣液中除单宁外，糖类、胶质等也会吸附在纤维表面的缘故。虽然增重率随着轧液率的增大而增加，但当轧液率达到 180%后，再增大其值，实际操作过程中就会很难控制，因而轧液率选定 180%。

3.3.2.6 汽蒸时间对真丝增重率的影响

图 3-11 反映了汽蒸时间对增重率的影响。随时间的增加，织物增重率呈增大趋势，当真丝织物汽蒸 8min 时，增重率下降到 13%左右，这可能是由于汽蒸时间长，汽蒸箱中的水蒸气一定程度的稀释了织物上薯蓣提取液浓度，从而降低了单宁对织物的上染作用的缘故。由于汽蒸时间为 4~6min 时，织物的增重率变化不大，故确定汽

蒸时间为 4min。

综上所述，在优化结果含固量 6.28%、湿度 85%、温度 110℃、汽蒸 8 次、轧液率 180%、汽蒸时间 4min 条件处理下，真丝增重最高达 26%左右，与水浴法增重真丝相比，汽蒸法能较高的提高真丝重量，同时说明汽蒸法增重真丝织物优于水浴法，故在金属离子媒染时，选取汽蒸法先对真丝增重处理，继而媒染。

3.3.3 薯蓣液增重真丝的媒染

根据汽蒸法优化的工艺，用金属离子媒染。通过对传统香云纱制作中河泥主要成分元素的测试可知，Fe、Cu 元素含量分别为 0.1749mg/L、0.04273mg/L，且两者之比为 1: 4 左右，同时 Cr^{6+} 是制鞣时常用离子，故选用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 离子及其复合离子对增重真丝媒染。

3.3.3.1 金属离子用量对增重真丝增重率的影响

在优化的最佳工艺条件（汽蒸温度 110℃、湿度 85%、次数 8、时间 4min、轧液率 180%、含固量 6.28%）下用薯蓣提取液对真丝增重，采用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 单金属离子及 Fe^{2+} - Fe^{3+} 、 Fe^{2+} - Cu^{2+} 、 Cr^{6+} - Fe^{3+} 复合金属离子对增重真丝进行后处理。

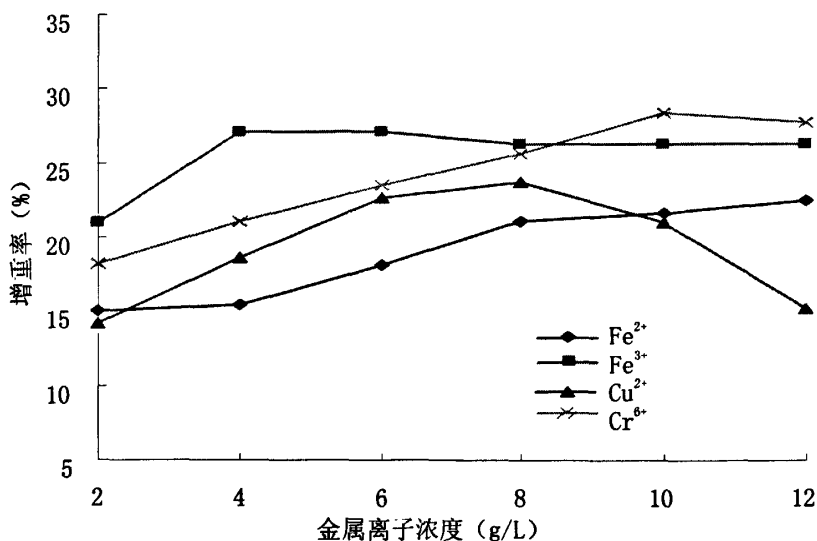


图 3-12 单金属离子对真丝增重率的影响

图 3-12 是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 四种单金属离子对增重真丝增重率的影响。用金属离子做后处理时，增重真丝上的单宁中的酚羟基一般是以离子态的氧负离子与金属离子络合，形成单配体、多配体产物。由图可知，经 Fe^{2+} 、 Cr^{6+} 后处理的织物其增

重率随离浓度的增加而增大,且增加幅度相当,但在同浓度下, Cr^{6+} 对织物的增重率较高。同时, Fe^{3+} 对织物增重率的影响较为缓和,当用量达到 10g/L 时, Fe^{3+} 与 Cr^{6+} 处理后的增重率基本趋于平衡,说明离子浓度为 10g/L 时, Fe^{3+} 和 Cr^{6+} 离子基本和织物上的单宁完全络合,这或许是由于 Cr^{6+} 和 Fe^{3+} 络合方式相似的缘故。由图还可以发现, Fe^{3+} 对总织物的增重率总体高于 Fe^{2+} ,这是因为多酚与 Fe^{2+} 的络合能力低于对 Fe^{3+} 的络合,且络合物的水溶性较后者好的多^[42],单宁与 Fe^{2+} 可以生成易溶于水的络合物,放置后被空气氧化逐渐转化为 Fe^{3+} 络合物沉淀^[42]。采用 Cu^{2+} 后处理时, Cu^{2+} 容易与织物上的单宁在溶液中形成络合物,故 Cu^{2+} 浓度过高时,反而使真丝增重率降低。

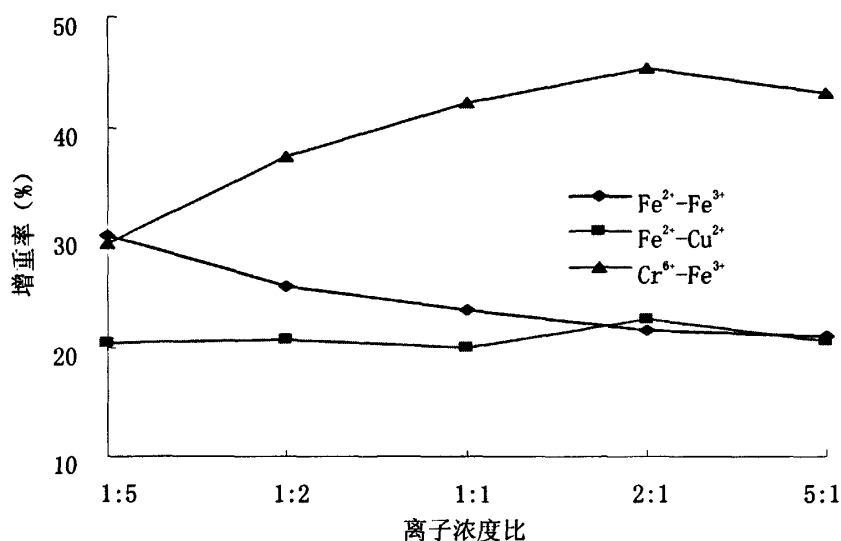


图 3-13 复合金属离子对真丝增重率的影响

(注:横坐标中 1: 5 至 5: 1 分别代表金属离子浓度比值为: 2g/L : 10g/L 、 4g/L : 8g/L 、 6g/L : 6g/L 、 8g/L : 4g/L 、 10g/L : 2g/L)

较单金属离子来说,复合离子处理后织物的增重率高,基本在 20%以上。在三种复配离子中, $\text{Cr}^{6+}-\text{Fe}^{3+}$ 对织物增重影响较大,这同样是由于单宁对 Cr^{6+} 的络合与 Fe^{3+} 类似的缘故。同时,比单 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 离子处理时高的多,故在处理时,可以将两种离子合用以增加织物重量,提高挺括的风格。但 Cr^{6+} 属于重金属离子,用量不宜过多,实际生产中要慎重考虑。由图 3-13 中 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 曲线可以看出,随着 Fe^{2+} 浓度的增加, Fe^{3+} 浓度的降低,织物的增重率下降,这和单金属离子处理时的现象相一致。 Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 组合,对织物增重影响不大,但增重率总体高于金属离子单独使用时的情况。

3.3.3.2 金属离子用量对增重真丝 K/S 及 L、a*、b*的影响

3.3.3.2.1 单金属离子用量对增重真丝 K/S 的影响

薯蓣中的有效成分为单宁，它具有多酚的结构，和金属离子发生络合后吸收可见或紫外光区某一波长的光后发生电子跃迁，孤对电子与金属空轨道形成配位键，从而改变最大吸收波长，颜色也随之发生变化。

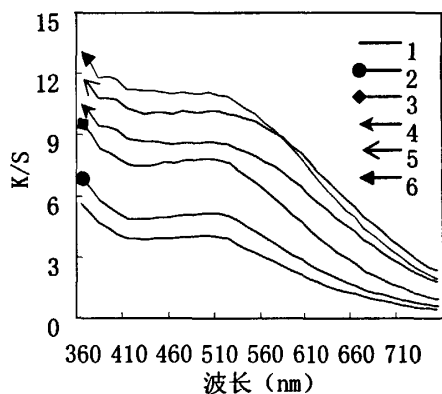


图 3-14 Fe^{2+} 浓度与 K/S 的关系

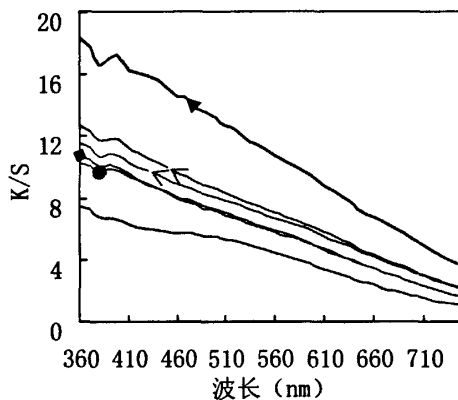


图 3-15 Fe^{3+} 浓度与 K/S 的关系

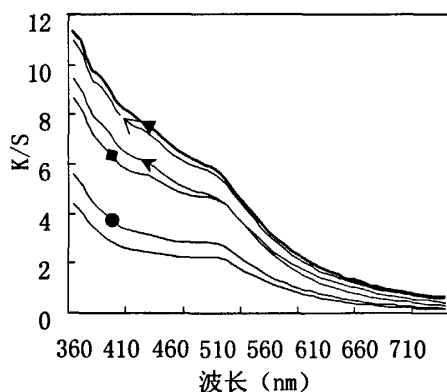


图 3-16 Cu^{2+} 浓度与 K/S 的关系

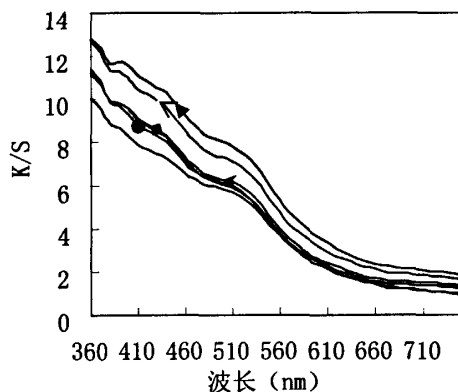


图 3-17 Cr^{6+} 浓度与 K/S 的关系

(注：图 3-14 至 3-17 标中 1-6 分别代表离子浓度：2g/L、4g/L、6g/L、8g/L、10g/L、12g/L；图 3-15 至 3-17 中图例与图 3-14 中一致)

同用量 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 后处理对薯蓣提取液处理真丝织物表面着色性的影响如图 3-14 至 3-17 所示。单宁与不同金属离子络合，产生不同颜色。真丝织物表面颜色的深度随着后处理离子浓度的升高而增大，其中，用 Fe^{3+} 做后处理时，织物得色最深，呈红黑色。当 Fe^{3+} 的用量低于 10g/L 时，表面深度相对变化不大，但用量增加到 12g/L，表面深度迅速提高。这是因为 Fe^{3+} 是具有氧化性的高价金属离子，提取液中的主要成分单宁在与 Fe^{3+} 络合的同时体现出其强还原性，可将其还原成低价态的

Fe^{2+} ，进一步降低了 Fe^{3+} 的浓度，而单宁与亚铁离子的络合能力低于对铁离子的络合，络合产物的水溶性亦较后者好^[42]，这也就使得增加 Fe^{3+} 的用量，表面深度 K/S 值增加缓慢，同样也说明了 Fe^{2+} 处理后的得色量低于 Fe^{3+} 。这与金属浓度对增重率影响的结果一致。用 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 后处理的真丝织物表面深度随用量增加变化较缓和。4 种离子浓度都增加到 12g/L 时，K/S 仍然呈增加趋势。 Fe^{3+} 作后处理，K/S 在 410nm 处稍有波折， Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 作后处理，K/S 在 510nm 处出现明显弯曲。结合增重率及织物得色深浅，试验中选取 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 的浓度分别为 10g/L、12g/L、10g/L、10g/L。

3.3.3.2.2 复合离子用量对增重真丝 K/S 的影响

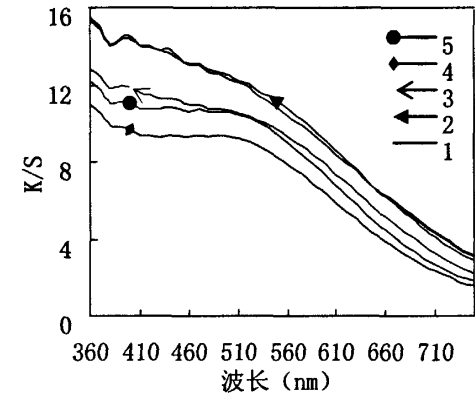


图 3-18 Fe^{2+} - Fe^{3+} 浓度比与 K/S 的关系

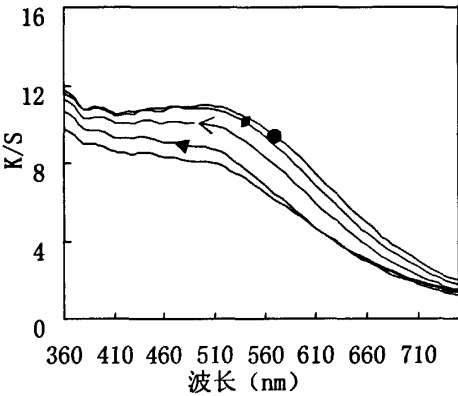


图 3-19 Fe^{2+} - Cu^{2+} 浓度比与 K/S 的关系

(注：图 3-18 中的图标 1-5 表示前后者离子的浓度比分别为：2g/L：10g/L、4g/L：8g/L、6g/L：6g/L、8g/L：4g/L、10g/L：2g/L；图 3-19 及 3-20 中图例与图 3-18 一致)

6g/L、8g/L：4g/L、10g/L：2g/L；图 3-19 及 3-20 中图例与图 3-18 一致)

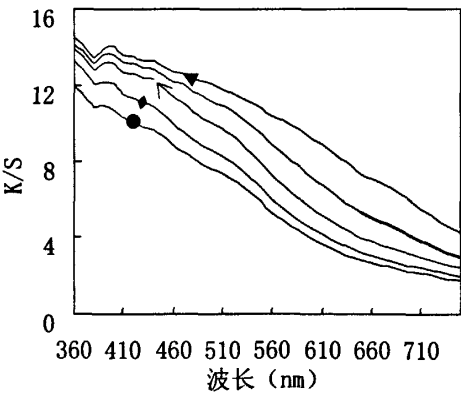


图 3-20 Cr^{6+} - Fe^{3+} 浓度比与 K/S 的关系

复合离子处理增重真丝与单离子相比对 K/S 影响不是很大，这说明织物的表面得色量变化不显著，但就曲线而言， Fe^{2+} - Fe^{3+} 处理时，随着 Fe^{2+} 浓度的增大，织物的

K/S 降低，这是因为单宁与 Fe^{2+} 的络合物较与 Fe^{3+} 的络合物易溶于水，故而降低^[42]。同时，曲线的形状也由 Fe^{3+} 的近直线变为 Fe^{2+} 的曲线。而 Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 共同作用真丝形成的 K/S 曲线与单 Fe^{2+} 处理时的类同，这说明 Fe^{2+} 对织物的得色量起主体作用，且 Fe^{2+} 浓度的增加有利于织物颜色的加深。 Cr^{6+} 是制鞣常用离子，与 Fe^{3+} 结合处理真丝，随着 Fe^{3+} 浓度降低 K/S 值变浅。且曲线形状也逐渐由直线向 Cr^{6+} 处理时的曲线转变。试验中选取 Fe^{2+} - Fe^{3+} 、 Fe^{2+} - Cu^{2+} 、 Cr^{6+} - Fe^{3+} 离子组合比例分别为 1：5、2：1、2：1。

3.3.3.2.3 离子用量对增重真丝 L*、a*、b* 的影响

表 3-1 薯蓣处理织物经不同单金属盐后处理的颜色特征值总汇

金属盐	用量	L*	C*	h*	a*	b*
FeSO_4 (g/L)	2	42.88	13.64	35.34	11.12	7.89
	4	38.92	12.74	32.16	10.78	6.77
	6	32.10	10.61	32.10	8.99	5.64
	8	29.25	6.17	30.72	5.23	3.23
	10	26.65	4.88	28.17	4.29	2.31
	12	26.35	6.98	33.28	5.84	3.83
FeCl_3 (g/L)	2	36.78	9.19	48.16	6.16	6.82
	4	32.49	9.04	60.44	4.47	7.84
	6	32.70	9.22	62.71	4.22	8.16
	8	29.93	8.27	63.49	3.70	7.39
	10	30.58	7.78	61.77	3.69	6.85
	12	24.40	7.48	61.35	3.58	6.57
CuSO_4 (g/L)	2	54.81	21.63	45.21	15.24	15.35
	4	51.77	22.38	47.24	15.19	16.43
	6	44.63	24.07	47.40	16.29	17.72
	8	43.40	22.22	52.39	13.56	17.61
	10	40.92	22.57	51.84	13.95	17.75
	12	40.34	22.20	52.56	13.49	17.63
$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_7$ (g/L)	2	39.32	19.33	51.47	12.03	15.13
	4	39.30	21.60	51.89	13.33	16.98
	6	38.77	20.42	54.05	11.98	16.53
	8	37.96	19.54	53.09	11.73	15.62
	10	35.53	18.30	53.57	10.86	14.72
	12	33.97	17.33	52.41	10.57	13.73

表 3-2 薯蓣处理织物经不同复合金属盐后处理的颜色特征值总汇

金属盐	用量	L*	C*	h*	a*	b*
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	2g/L: 10g/L	25.04	6.85	51.28	4.23	5.38
	4g/L: 8g/L	24.74	6.49	48.16	4.32	4.84
	6g/L: 6g/L	26.64	6.49	42.49	4.83	4.33
	8g/L: 4g/L	28.95	8.05	34.67	6.63	4.57
	10g/L: 2g/L	27.20	7.76	35.55	6.32	4.51
Fe ²⁺ -Cu ²⁺	2g/L: 10g/L	31.49	10.01	40.56	7.60	6.51
	4g/L: 8 /L	30.84	11.37	40.33	8.66	7.37
	6g/L: 6g/L	28.32	9.11	34.67	7.49	5.18
	8g/L: 4g/L	26.87	7.81	29.96	6.77	3.90
	10g/L: 2g/L	26.27	6.58	27.74	5.82	3.06
Cr ⁶⁺ -Fe ³⁺	2g/L: 10g/L	27.01	9.11	52.28	5.56	7.21
	4g/L: 8g/L	24.87	5.36	54.96	3.09	4.38
	6g/L: 6g/L	29.53	12.51	54.82	7.21	10.22
	8g/L: 4g/L	32.15	14.43	56.07	8.04	11.97
	10g/L: 2g/L	33.78	14.75	55.96	8.25	12.22

不同金属离子用量对真丝后处理的颜色变化见表 3-1 及表 3-2。对单离子来说，离子用量的增加，使得织物的亮度逐渐降低，同时红光减弱，而黄光变化不大，其中 FeCl₃ 处理的织物红光最弱。相对于单离子后处理，离子的复合处理真丝，在一定程度上影响了织物 L*、a*、b* 值。亮度 L* 不管复合离子比例如何变化，其值都较单离子低，变暗。Fe²⁺-Fe³⁺ 离子后处理，使得 a*、b* 值最低。

3.3.4 单宁酸对真丝增重

薯蓣液增重真丝过程中，起主要作用的是其成分中的单宁。为此，考虑用市售的单宁酸采用汽蒸法处理真丝，比较两者处理真丝的效果差异。

3.3.4.1 单宁酸浓度对增重率的影响

初定汽蒸温度：100℃、轧液率：120%、汽蒸次数：4 次、汽蒸湿度：85%、时间 4min、浴比 1：50，选定单宁浓度：25%(owf.)、50%、75%、100%、125%、150%、175%。

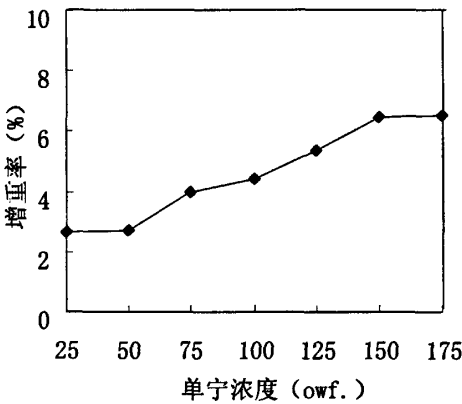


图 3-21 单宁浓度对增重率的影响

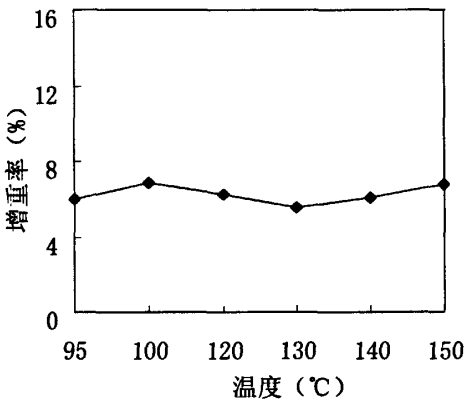


图 3-22 汽蒸温度对增重率的影响

图 3-21 所示的结果表明，单宁浓度对增重率有重要意义。随着单宁浓度的增加织物增重率得到提高，且增加幅度较大，浓度达到 150%(owf.)增重率最大，超过 150%(owf.)后织物增重率基本不变，此时真丝对单宁的吸附减少，甚至停止吸附，这是因为单宁在 150%(owf.)时与纤维充分结合。故单宁酸浓度选用 150%(owf.)。

3.3.4.2 汽蒸温度对增重率的影响

在单宁浓度 150%(owf.)、轧液率 120%、汽蒸 4 次、汽蒸湿度：85%、时间 4min、浴比 1：50 条件下，选定温度：95℃、100℃、120℃、130℃、140℃、150℃。温度对织物增重率影响不大，由图 3-22 可以看出，温度高，有利于纤维溶胀，使单宁渗透扩散到纤维内部，从而单宁与纤维充分结合。但温度过高时，纤维溶胀已达极限，不但影响增重率，同时会导致纤维品质的下降。因此增重工艺温度与薯蓣液汽蒸一致，定为 110℃。

3.3.4.3 汽蒸湿度对增重率的影响

确定单宁浓度 150%(owf.)、温度 110℃后，选取轧液率 120%、汽蒸 4 次、时间 4min、浴比 1：50，在其条件下讨论汽蒸湿度 25%、45%、65%、85%、100%对增重率的影响。

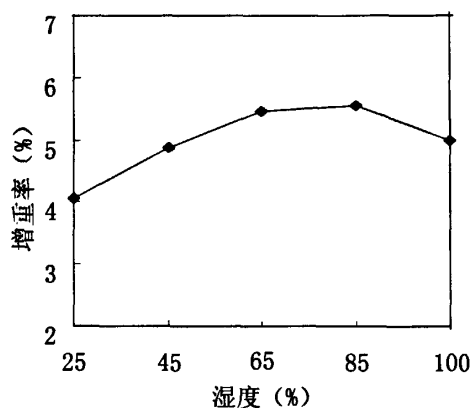


图 3-23 湿度对增重率的影响

从图 3-23 发现，湿度对增重率的影响类似于薯蓣液处理时湿度对增重率的影响。当汽蒸湿度达到 85%后，增重率有所下降，这同样与湿度的增大稀释了织物上单宁有关。但不同的是，单宁酸处理时，增重率变化较为缓和，且在湿度为 65%~85%时，织物的增重基本接近，故而实验中选取湿度为 65%。

3.3.4.4 轧液率对增重率的影响

选用处理工艺：单宁酸浓度 150%(owf.)、温度 110℃、汽蒸 4 次、汽蒸湿度 65%、时间 4min、浴比 1: 50，选定轧液率为 85%、100%、120%、150%。

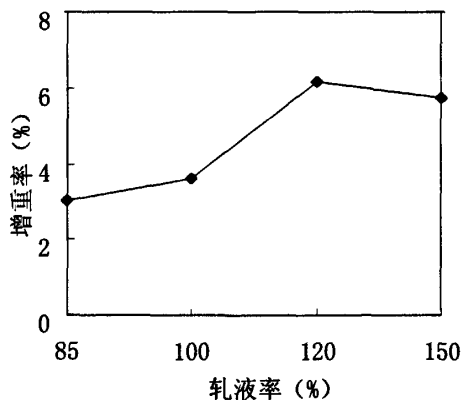


图 3-24 轧液率对增重率的影响

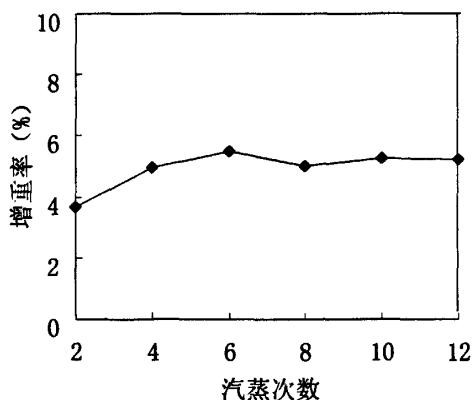


图 3-25 汽蒸次数对增重率的影响

由图 3-24 中曲线可以看出，轧液率对增重率的影响较大。这是因为轧液率变大，处理真丝时纤维上单宁含量增多，为增重率的增大提供了前提。一般来说，轧液率越大，增重率应随之变大，但是实验中当轧液率为 150%时，增重率略有降低，这或许是因为单宁分子大，除大部分溶解外，少部分则分散在溶液中，从而使得轧液率虽大，

但轧过后织物上的单宁含量有所不同。为此,实验中轧液率选用 120%。

3.3.4.5 汽蒸次数对增重率的影响

讨论汽蒸次数时,选用处理工艺:单宁酸浓度 150%(owf.)、温度 110℃、汽蒸湿度 65%、轧液率 120%、时间 4min、浴比 1: 50,汽蒸次数定为:2、4、6、8、10、12。由图 3-25 得知,汽蒸次数对真丝增重率的影响不大,这与薯蓣液增重时汽蒸次数的影响有所不同,与染液粘度有一定关系。当浸轧单宁酸汽蒸 6 次时,织物的增重率最大,但超过 6 次后,织物的增重率基本趋于平衡。说明此时织物吸附单宁酸基本达到饱和,再增加次数对增重率影响不大,因而确定汽蒸次数为 6 次。

通过汽蒸法单宁酸对真丝增重,根据最佳工艺:单宁酸浓度 150%(owf.)、温度 110℃、汽蒸湿度 65%、轧液率 120%、时间 4min、浴比 1: 50,汽蒸 6 次条件下处理真丝,其增重率最高也不超过 10%。与薯蓣液增重真丝相比,不管是水浴法还是汽蒸法,单宁酸汽蒸法增重真丝其效果不理想。

3.3.5 单宁酸增重真丝的媒染

3.3.5.1 金属离子用量对增重真丝增重率的影响

在上述优化的最佳工艺条件(单宁酸浓度 150%(owf.)、汽蒸温度 110℃、汽蒸湿度 65%、浴比 1: 50、次数 6、时间 4min、轧液率 120%)下用单宁酸对真丝增重,采用单金属离子及复合金属离子对增重真丝进行后处理。

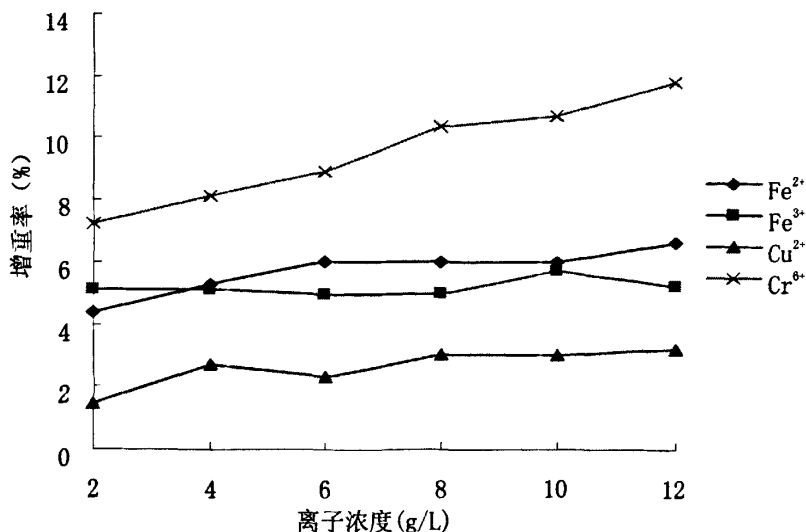


图 3-26 单金属离子对真丝增重率的影响

单金属离子处理增重真丝，对增重率的影响见下图 3-26。由图显示，四种金属离子中仅有 Cr^{6+} 处理使得增重率随离子浓度的增加而升高，其余的均保持平衡，这是因为单宁酸处理的真丝上单宁含量有限，与 4g/L 的金属离子就可以充分络合，形成纤维—单宁—金属离子络合物，因而即使离子浓度增加，增重率也不会大幅度变化。同时，用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 处理织物较不用离子处理时增重率有所下降，这是因为增重真丝在浸金属离子溶液时，部分单宁从织物上的脱落，在溶液中与金属离子形成络合物，另一部分单宁在纤维上与金属离子发生络合，形成纤维—单宁—金属离子络合物。而 Cr^{6+} 处理时，增重率随浓度的增加而增加，这或许是因为纤维—单宁— Cr^{6+} 的络合能力要大于单宁在水溶液中与 Cr^{6+} 的结合能力，所以增重率变化较大。试验中选用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 离子的浓度分别为：6g/L、4g/L、8g/L、12g/L。

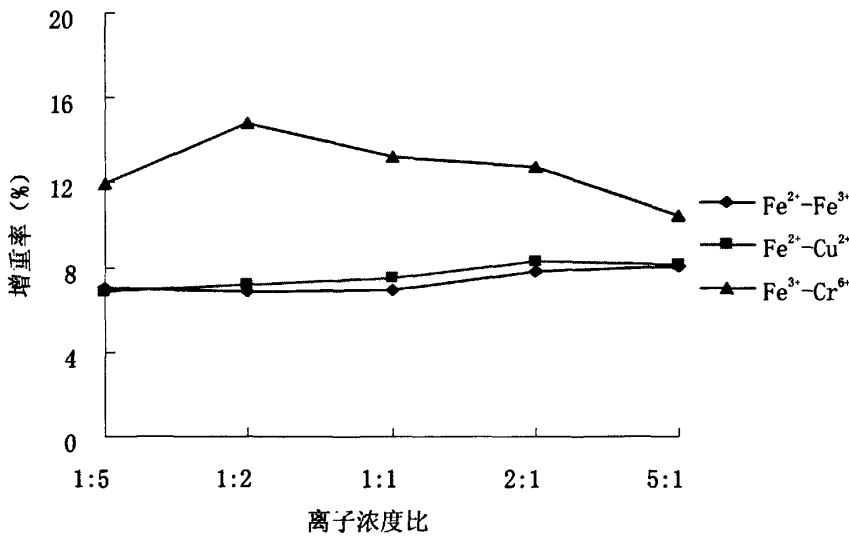


图 3-27 复合金属离子对真丝增重率的影响

复合金属离子处理增重真丝，情况基本和单离子处理时一样，这可从图 3-27 曲线中看出。 Fe^{2+} - Fe^{3+} 、 Fe^{2+} - Cu^{2+} 后处理，无论哪一离子的浓度高，对增重率影响不大，基本趋于平衡，但 Fe^{3+} - Cr^{6+} 的后处理，随着 Fe^{3+} 浓度的增加增重率有下降趋势。但其结果仍要优于 Fe^{3+} 单独使用。这或许是因为 Fe^{3+} 和 Cr^{6+} 与单宁络合方式相似，同时使用时有协同作用的缘故^[42]。试验中选用 Fe^{2+} - Fe^{3+} 、 Fe^{2+} - Cu^{2+} 、 Cr^{6+} - Fe^{3+} 离子比例分别为 2：1、2：1、1：2。

3.3.5.2 金属离子用量对增重真丝 K/S、L、a*、b* 的影响

3.3.5.2.1 单金属离子对增重真丝 K/S 的影响

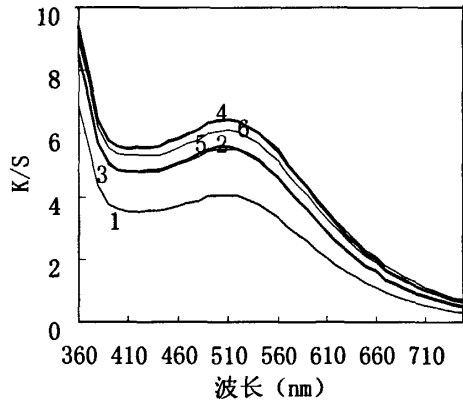


图 3-28 Fe^{2+} 浓度与 K/S 的关系

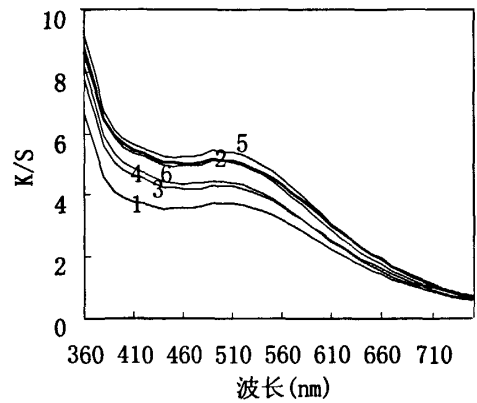


图 3-29 Fe^{3+} 浓度与 K/S 的关系

(注：图 3-28 及 3-29 中曲线 1-6 表示离子浓度分别为：2g/L、4g/L、6g/L、8g/L、10g/L、12g/L 处理时的 K/S 曲线)

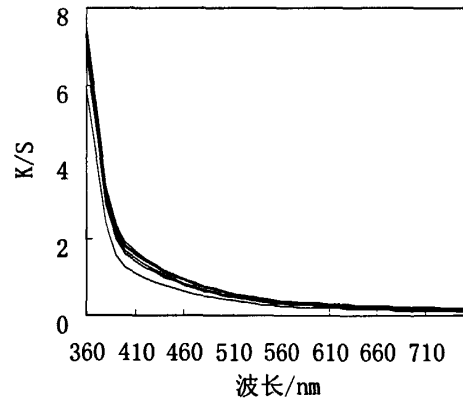


图 3-30 Cu^{2+} 浓度与 K/S 的关系

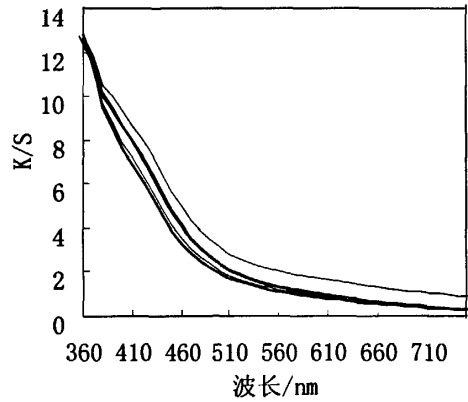


图 3-31 Cr^{6+} 浓度与 K/S 的关系

(注：图 3-30 及 3-31 中曲线表示离子浓度分别为：2g/L、4g/L、6g/L、8g/L、10g/L、12g/L 处理时的 K/S 曲线)

图 3-28 至 3-31 反映了单金属离子对单宁酸增重真丝后处理织物表面得色量随离子浓度变化的影响。由四张图可以看出，不同浓度的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子后处理对织物的 K/S 影响较 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 后处理影响大，这一方面是因为单宁酸汽蒸法增重真丝效果不佳，织物上的单宁含量较低，增重率仅为 7% 左右，使得不同浓度 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 后处理时织物表面得色变化不大，图 3-30 及图 3-31 中曲线几近重叠说明了这一点；另一方

面 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 后处理时本身所得颜色较深，随着其浓度的增加，表面得色较 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 后处理变化大。

3.3.5.2.2 复合金属离子对增重真丝 K/S 的影响

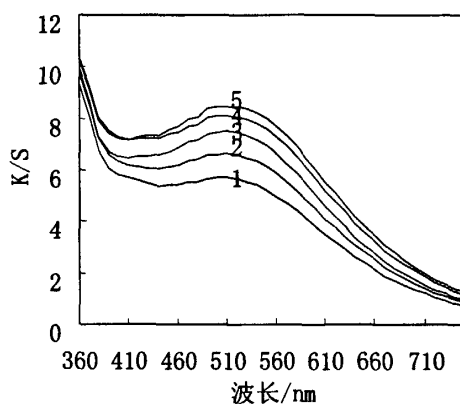


图 3-32 Fe^{2+} - Fe^{3+} 浓度比与 K/S 的关系

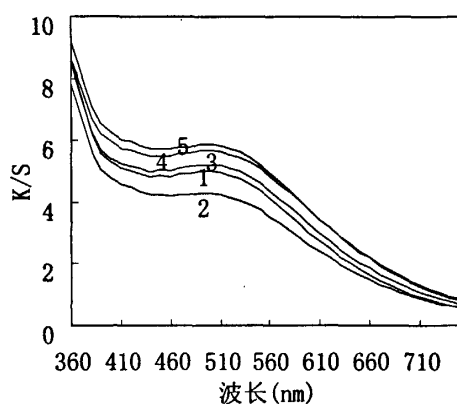


图 3-33 Fe^{2+} - Cu^{2+} 浓度比与 K/S 的关系

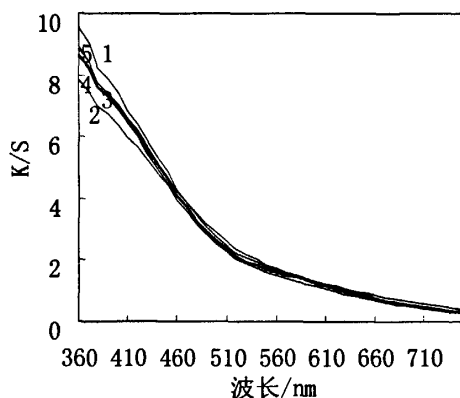


图 3-34 Cr^{6+} - Fe^{3+} 浓度比与 K/S 的关系

(注：图 3-32 至图 3-34 中曲线 1-5 表示：前后离子浓度比分别为：2g/L：10g/L、4g/L：8g/L、6g/L：6g/L、8g/L：4g/L、10g/L：2g/L 时的 K/S 曲线)

复合离子后处理对织物的得色影响不大，基本类似单离子后处理。但 Fe^{2+} - Cu^{2+} 后处理时曲线维持 Fe^{2+} 对织物后处理的情况，说明媒染时 Fe^{2+} 处理织物所得颜色占主体地位。 Cr^{6+} - Fe^{3+} 后处理过程中，曲线保持在两单离子处理所得曲线之间，这是因为在处理真丝织物时 Fe^{3+} 和 Cr^{6+} 两者之间有协同作用的缘故。

3.3.5.2.3 金属离子对增重真丝 L、a*、b* 的影响

表 3-3 单宁酸处理的织物经单金属盐后处理的颜色特征值总汇

金属盐	用量	L*	C*	h*	a*	b*
FeSO ₄ (g/L)	2	42.03	13.14	20.46	12.31	4.59
	4	37.21	12.58	19.78	11.84	4.26
	6	37.22	12.17	19.13	11.50	3.99
	8	34.85	11.59	18.25	11.01	3.63
	10	35.63	11.54	18.89	10.92	3.74
	12	34.64	11.02	18.07	10.47	3.42
FeCl ₃ (g/L)	2	42.15	9.79	27.76	8.66	4.56
	4	37.60	9.95	32.36	8.41	5.31
	6	40.18	10.11	32.66	8.51	5.45
	8	40.03	11.09	33.71	9.23	6.15
	10	37.03	10.56	30.27	9.12	5.32
	12	38.03	10.50	30.67	9.32	5.71
CuSO ₄ (g/L)	2	75.14	18.63	84.41	1.81	18.54
	4	72.67	20.31	83.80	2.19	20.19
	6	72.29	19.95	83.56	2.27	19.83
	8	71.95	20.47	83.85	2.19	20.35
	10	70.50	20.35	83.03	2.40	20.20
	12	70.90	21.29	83.28	2.49	21.15
K ₂ Cr ₃ O ₇ (g/L)	2	56.16	29.08	79.61	5.24	28.60
	4	55.25	29.34	79.16	5.51	28.81
	6	53.86	29.87	78.99	5.70	29.32
	8	53.41	29.76	79.22	5.56	29.24
	10	52.95	29.65	79.30	5.5	29.13
	12	52.55	29.3	79.28	5.44	28.79

与薯蓣液增重且经离子后处理织物的 L*、a*、b*类似，从表 3-3 可知，对单离子来说，随着离子用量的增加，织物的亮度逐渐降低，但红光及黄光变化不大，其中 CuSO₄ 处理的织物红光最弱，且与薯蓣液处理的织物相比，红光变化最大。同时发现，Fe²⁺ 及 Fe³⁺ 后处理织物的黄光相近，且单离子处理中较弱。

表 3-4 单宁酸处理的织物经复合金属盐后处理的颜色特征值总汇

金属盐	用量	L*	C*	h*	a*	b*
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	2g/L: 10g/L	35.74	9.31	24.45	8.47	3.87
	4g/L: 8g/L	33.50	8.94	19.33	8.44	2.96
	6g/L: 6g/L	31.84	9.10	14.87	8.80	2.33
	8g/L: 4g/L	30.48	8.14	15.20	7.85	2.14
	10g/L: 2g/L	29.77	7.86	10.49	7.73	1.43
Fe ²⁺ -Cu ²⁺	2g/L: 10g/L	38.64	11.46	30.56	9.85	5.84
	4g/L: 8g/L	40.63	11.05	33.42	9.22	6.09
	6g/L: 6g/L	37.58	10.48	28.72	9.19	5.03
	8g/L: 4g/L	35.69	9.91	30.84	8.51	5.08
	10g/L: 2g/L	35.95	9.30	28.91	8.13	4.49
Cr ⁶⁺ -Fe ³⁺	2g/L: 10g/L	49.76	23.99	73.82	6.67	23.05
	4g/L: 8g/L	51.92	26.02	76.09	6.25	25.25
	6g/L: 6g/L	50.94	24.98	76.58	5.77	24.29
	8g/L: 4g/L	50.78	23.57	76.58	5.46	22.93
	10g/L: 2g/L	59.94	24.84	76.45	6.12	31.25

离子的复合处理真丝，在一定程度上影响了织物 L*、a*、b*值。从表 3-4 发现，Fe²⁺-Fe³⁺后处理织物的黄光较弱，且红光接近于 Fe³⁺处理时。特别地，Fe²⁺-Cu²⁺的处理，在 a*、b*值上更偏向 Fe²⁺单独处理的情况，同时说明在媒染过程中，Fe²⁺处理时的颜色占主体地位，这是很大程度上是由于 Fe²⁺媒染的颜色较深的缘故。Cr⁶⁺-Fe³⁺处理织物，在红光方面基本保持各离子单独处理的状态，但黄光方面 Cr⁶⁺媒染时的咖啡色起主要作用，使得黄光更接近与 Cr⁶⁺的 b*值。

3.3.6 残液中金属离子含量测定

薯蓣液增重真丝工艺条件：染液含固量 6.28%、浴比 1：60、时间 120min、温度 80℃、磷酸调 pH 值为 3.3；根据前人研究，选定单宁酸增重真丝工艺：150%(owf.) 单宁、浴比 1：50、时间 60min、温度 90℃、2‰ 5mL 磷酸。

准确称取 1.00±0.01g 真丝试样 30 块，根据不同增重工艺用薯蓣液、单宁酸分别

对其中 10 块真丝织物进行增重处理, 随后与未增重的 10 块真丝分别取其中 5 块组成一组, 共两组, 一组在 30℃ 不同浓度的亚铁盐处理浴中振荡 15min, 后以 3℃/min 升温至 80℃, 恒温处理 30min 后皂煮水洗烘干, 另一组在不同浓度相同处理条件下的铜盐浴中处理, 后测残液中金属离子含量。

3.3.6.1 残液中 Fe^{2+} 含量测定

电感耦合等离子体光谱法是以电感耦合等离子炬, 简称 ICP 为激发源、原子化装置或离子源的一类新型光谱分析方法。通过电感耦合等离子光谱法测定残液中 Fe^{2+} 的含量。图 3-35 反映了处理前后溶液中离子浓度的关系。从图中不难发现, 两者之间几近成一直线关系, 随着原液中离子浓度的增大, 残液中离子浓度随之增加, 在离子浓度为 2~10g/L 范围内, 若定原液离子浓度为 X, 残液中的为 Y, 则在同种增重液处理条件下, 残液中离子含量的变化基本符合图中对应的直线函数式。且图中趋势线的斜率均较低, 说明媒染处理时, 金属离子的利用率不高。

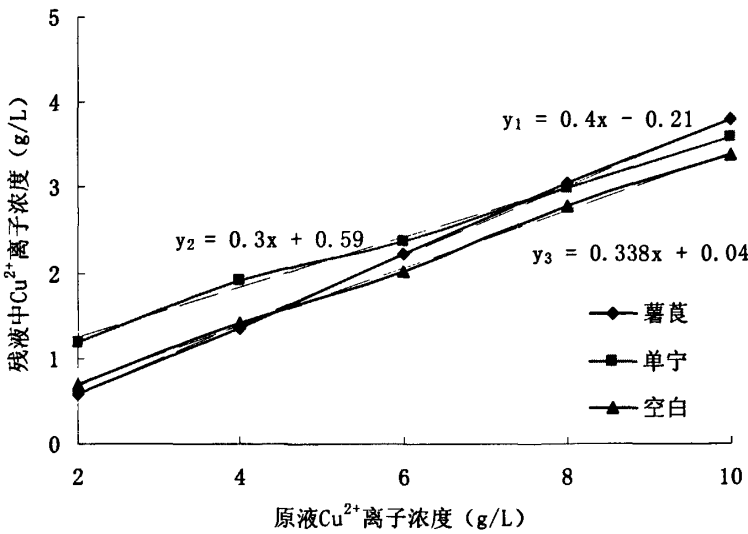


图 3-35 原液 Fe^{2+} 离子浓度与残液中之关系

(注: 图中虚线表示直线趋势线, y_1 、 y_2 、 y_3 分别表示薯蓣液、单宁、空白水溶液处理真丝媒染后原液 Fe^{2+} 离子浓度与残液中浓度关系的趋势线公式, 图 3-36 中 y_1 、 y_2 、 y_3 表示相同)

金属离子可以与纤维中较多的羟基等形成络合物^[43], 从而使得空白真丝在金属溶液中会吸附金属离子, 降低溶液中离子含量。在图 3-35 中, 原液离子浓度相同的前提下, 不同增重处理的真丝织物经媒染后, 残液中金属含量顺序为: 空白真丝 > 薯蓣增重真丝 > 单宁酸增重真丝, 这是因为金属离子除可与纤维中的羟基等络合外还与纤

维上的单宁酸形成络合物的缘故。同时，在真丝增重处理时，薯蓣液较单宁酸增重效果优越，故而单宁酸增重的真丝经 Fe^{2+} 溶液处理后，残液中离子含量较多。

3.3.6.2 残液中 Cu^{2+} 含量测定

在弱酸性溶液中， Cu^{2+} 可被还原为 CuI ，这是一个可逆反应，由于 CuI 溶解度比较小，在有过量的 KI 存在时，反应定量地向右进行，析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定以淀粉为指示剂，间接测得铜的含量，其反应式：

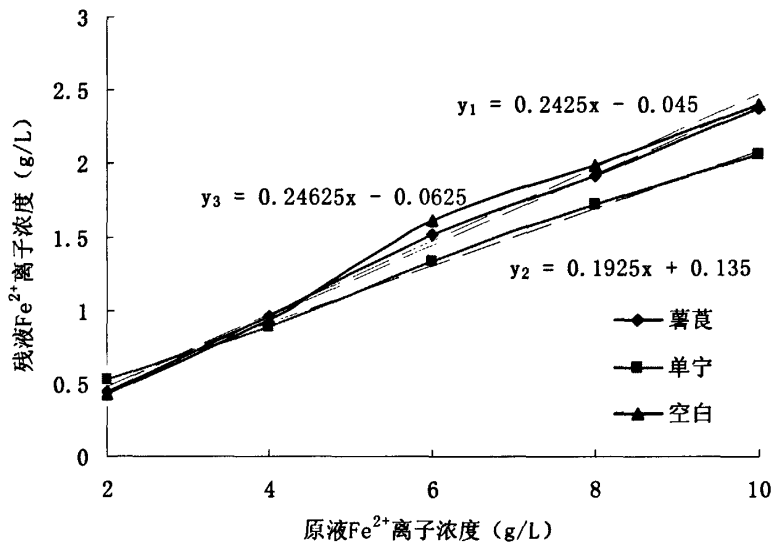
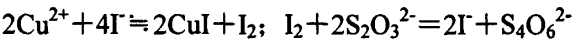


图 3-36 原液 Cu^{2+} 离子浓度与残液中之关系

图 3-36 表示用薯蓣液、单宁增重真丝及未增重真丝(即图中空白)于不同浓度 Cu^{2+} 溶液中处理所得的原液离子浓度与残液中离子浓度的关系。不难发现，其关系与 Fe^{2+} 离子处理时相似，几近直线关系。但在原液离子浓度相同的前提下，不同增重处理的真丝织物经媒染后，残液中金属含量顺序变为：单宁酸增重真丝 > 薯蓣增重真丝 > 空白真丝。这或许是因为单宁酸与纤维中的羟基等发生多点氢键结合，减少了 Cu^{2+} 与之形成络合物的机率，从而使得残液中离子含量相对较多的缘故。

第四章 薯蓣及单宁酸媒染对织物应用性能和结构形态的影响

4.1 实验仪器

Washtec PA2 型水/干洗色牢度仪 (英国罗切斯国际公司); Model 670 型手动式摩擦色牢度仪 (英国 James H.Heal 公司); Labsphere UV-1000F 型纺织品抗紫外因子测试仪 (美国 Labsphere 公司); YG (B) 461D 型数字式织物透气仪 (温州大荣纺织仪器有限公司); Atlas XenoTest Alpha 型日晒牢度试验机 (SDL-Atlas 公司); LFY-1A 型织物折痕恢复性测定仪 (山东省纺织科学研究院); D/Max-III C 型 X-射线衍射仪 (日本理学电机株式会社); S-570 型扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 公司); NICOLET5700 智能型傅立叶红外光谱仪 (美国热电公司)。

4.2 实验方法

4.2.1 耐皂洗色牢度测试

以 Washtec PA2 12+12 水/干洗色牢度仪对待测试样做测试, 皂液浓度 5g/L, 浴比 1: 50, 温度 40℃, 水洗时间 30min。以 GB250-1995 评定变色用灰色样卡评定试样变色牢度级别, 以 GB251-1995 评定沾色用灰色样卡评定试样经水洗后沾色牢度级别。

4.2.2 耐摩擦色牢度测试

通过 Model 670 手动式摩擦色牢度仪测试, 摩擦头压力为 9N, 在试样上沿着 10cm 长的轨迹作往复直线摩擦 10 次, 以 GB251-1995 评级沾色用灰色样卡分别对试样的干湿耐摩擦牢度评级。

4.2.3 耐日晒牢度测试

在 Atlas XenoTest Alpha 日晒牢度试验机上, 按照 AATCC TM16-2003 方法 16 进行测试。使用氙弧^b光源连续光照 8h, 黑板温度 63±1℃, 箱内温度 43±2℃, 相对湿度

度 $30\pm 5\%$ ，辐照度 $48\pm 1\text{W/m}^2$ (300~400nm)。

4.2.4 透气性测试

在 YG (B) 461D 型数字式织物透气仪上读取试样透气量值，压差为 127Pa，符合国家标准 GB/T5453-97。每块试样读取三次，取平均值作为该试样的透气量值。

4.2.5 折皱回复角测试

在 LFY-1A 织物折痕恢复性测定仪上进行测试，织物大小为 $1.5\text{cm}\times 4\text{cm}$ ，每个试样干态各测三次取平均值。

4.2.6 紫外透过率测试

在 Labsphere UV-1000F 型纺织品抗紫外因子测试仪上，读取织物试样在 250nm~450nm 波段的紫外透过率曲线，在 UVA 及 UVB 波段的总透过率 T (UVA) 和 T (UVB)，以及紫外辐射防护系数 UPF (Ultraviolet Protection Factor)。

4.2.7 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试

将样品碾成粉末，以 KBr 压片法制样，在 NICOLET5700 智能型傅立叶红外光谱仪上读取图谱。

4.2.8 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

通过 S-570 型电子显微镜对待测样品进行观察，拍摄放大 2000 倍的照片作分析。

4.2.9 广角 X-射线衍射 (WAXD) 测定

样品切成粉末。实验条件为 $\text{CuK}(\lambda=0.1542\text{nm})$ ，等电压 40KV，等电流 30mA，扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ ，从 2θ 的 $5^\circ\sim 45^\circ$ 进行扫描，得到丝素的 X-射线衍射强度 I~ 2θ 曲线。

4.3 薯蓣及单宁酸染色对织物应用性能和结构形态的影响

4.3.1 对织物色牢度影响

表 4-1 薯蓣及单宁酸染色后织物的色牢度对比

试 样		耐洗色牢度/级		耐摩擦色牢度/级		日晒牢度/级
		沾色	变色	干摩	湿摩	
薯蓣液增重后处理	未媒染	2	1-2	1	1-2	1
	Fe ²⁺	4	3	4	4	2-3
	Fe ³⁺	4-5	2	2	2-3	4
	Cu ²⁺	4-5	2-3	4	3-4	2-3
	Cr ⁶⁺	4-5	3-4	3	3-4	4
	Fe ²⁺ -Fe ³⁺	4-5	2	2	2-3	4-5
	Fe ²⁺ -Cu ²⁺	4-5	2-3	3-4	3-4	3-4
	Cr ⁶⁺ -Fe ³⁺	4	3-4	3	3-4	4-5
单宁酸增重后处理	Fe ²⁺	4	3	4	3-4	3-4
	Fe ³⁺	4-5	2-3	4	3	3-4
	Cu ²⁺	4-5	2-3	4-5	4	3-4
	Cr ⁶⁺	4-5	2-3	4	4	4-5
	Fe ²⁺ -Fe ³⁺	4-5	2	2	2-3	4-5
	Fe ²⁺ -Cu ²⁺	4-5	2-3	3-4	3-4	3-4
	Cr ⁶⁺ -Fe ³⁺	4	3-4	3	3-4	4-5
香云纱	河泥	4-5	3-4	4-5	3-4	5

由表 4-1 可以看出，经过薯蓣液、单宁酸增重的真丝织物媒染后其耐洗色牢度基本到了三级，特别是沾色牢度，主要因为金属离子起固色作用，通过金属离子与单宁发生络合作用，提高织物的色牢度^[44]。但相对于薯蓣染色后处理，单宁增重后媒染的耐洗牢度有所降低，这是因为单宁酸汽蒸法增重真丝增重效果不及薯蓣汽蒸法，使得

织物上可与金属离子发生络合的单宁含量较少,从而影响织物的耐洗牢度。日晒牢度低是天然染料的共病,同样薯蓣液染色也不例外,这可从表中薯蓣增重未媒染的织物可以看出,其日晒牢度仅为1级,但经离子媒染后,织物的日晒牢度均提高。传统香云纱经河泥处理后,各项牢度都较好,这或许是因为传统香云纱所用的薯蓣液是用水浸提,对薯蓣中的其他成分如胶质、蛋白质、糖类等没有破坏,增加了薯蓣液的粘度,故而河泥处理后各项牢度均较好,特别是日晒牢度,但根本原因还有待于进一步研究探讨。

4.3.2 对织物透气性影响

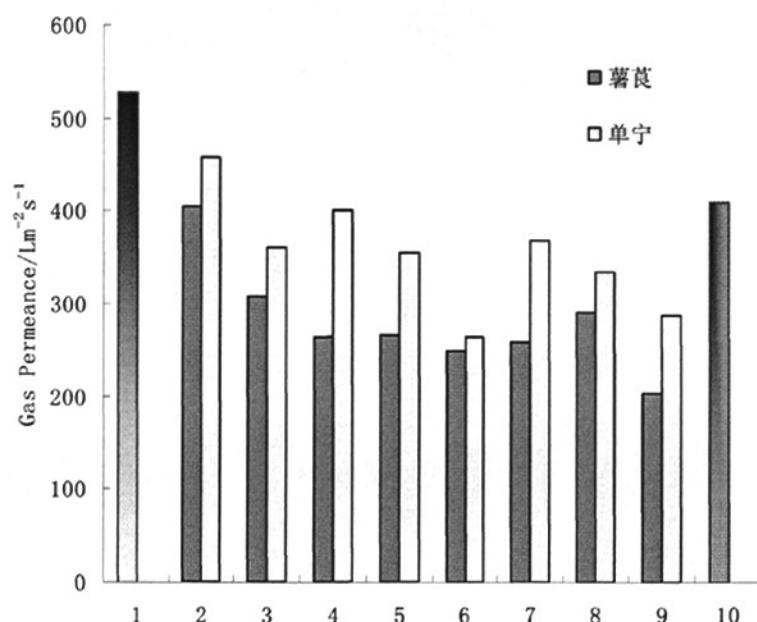


图 4-1 真丝织物薯蓣液、单宁染色前后透气量比较柱状图

(注: 1-真丝空白 2-增重未媒染真丝 3-Fe²⁺媒染 4-Fe³⁺媒染 5-Cu²⁺媒染 6-Cr⁶⁺媒染 7-Fe²⁺-Fe³⁺媒染 8-Fe²⁺-Cu²⁺媒染 9-Cr⁶⁺-Fe³⁺媒染 10-香云纱)

真丝织物媒染前后的透气性变化见图 4-1。从图可以看出, 薯蓣液及单宁酸增重真丝未经离子媒染时相对于空白真丝来说织物的透气量稍有降低, 这是因为纤维无定形区被薯蓣提取液所填充, 使得结构变得致密的缘故。通过金属离子媒染后, 织物的透气性明显下降, 这是因为经金属离子后处理, 纤维—单宁—金属离子三者之间发生络合, 减少纤维间的空隙, 从而进一步降低织物的透气性。同时, 经薯蓣液增重后媒

染织物的透气性普遍较单宁处理后媒染的低,这是由于薯蓣液处理织物时不仅溶液中的单宁与纤维结合,同时溶液中的胶质、糖类物质也会吸附在织物上,犹如在其表面形成一层薄膜,故而透气性较低。从图中还可以发现,以 Cr^{6+} 后处理的织物其透气性最差,主要因为 Cr^{6+} 在络合的同时会被还原为 Cr^{3+} , Cr^{3+} 能够促进多酚—蛋白质反应,在蛋白质分子间形成多点结合构成网状交联,对于不满足交联的小分子多酚, Cr^{3+} 可以形成分子间桥键从而促进其与蛋白质结合^[45,46],进而降低了织物的透气性。

4.3.3 对织物折皱性能影响

表 4-2 薯蓣及单宁酸染色后织物折皱性能对比

试 样	薯 蓣		单 宁	
	急弹折皱回复角	缓弹折皱回复角	急弹折皱回复角	缓弹折皱回复角
空白	195°	215°	195°	215°
Fe^{2+}	235°	255°	250°	283°
Fe^{3+}	236°	265°	272°	294°
Cu^{2+}	230°	255°	275°	300°
Cr^{6+}	212°	241°	265°	290°
$\text{Fe}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$	245°	270°	227°	270°
$\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$	260°	285°	272°	297°
$\text{Cr}^{6+}\text{-Fe}^{3+}$	240°	285°	273°	293°

由表4-2可以看出,织物的折皱回复角无论是急弹还是缓弹经离子处理后相对于空白织物都有所提高。这是因为单宁分子中众多酚羟基、醇羟基、醚基和蛋白质中诸多基团发生氢键结合^[33],经离子后处理,金属离子有可能打断单宁与蛋白质之间的氢键结合而与单宁发生配位结合,形成单配体及多配体,受到外力时,分子链间虽然有相对滑移或形变,但当外力撤除后,分子间有足够的约束力使其做相对运动回到原来的位置,从而使得回复角增大,且复合离子的后处理有利于织物回复角的提高。之外,由于薯蓣液中的胶质、糖类等粘性物质附着在纤维的表面,阻碍了织物的恢复,使得薯蓣液处理媒染后织物的折皱回复角较单宁处理媒染后的略小。测得传统香云纱的折皱性急弹为234°,缓弹为252°,较接近于薯蓣染色单离子后处理的折皱性能。

4.3.4 对织物紫外屏蔽性能影响

表 4-3 薯蓣及单宁酸染色后织物紫外屏蔽性能对比

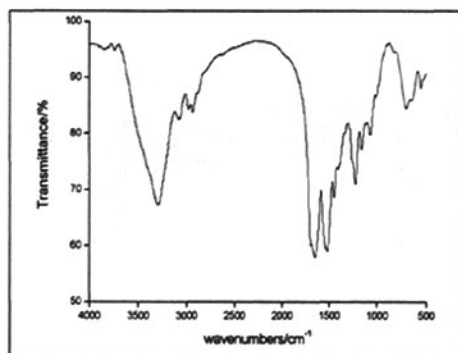
试 样	薯 蓣			单 宁		
	UPF	T (UVA)	T (UVB)	UPF	T (UVA)	T (UVB)
空白	4.51	36.75%	15.72%	4.51	36.75%	15.72%
Fe ²⁺	74.5	2.00%	1.24%	55.88	2.57%	1.74%
Fe ³⁺	135.24	0.86%	0.72%	47.32	3.21%	2.02%
Cu ²⁺	87.30	1.76%	1.05%	38.17	4.95%	2.46%
Cr ⁶⁺	124.64	0.90%	0.80%	72.23	1.90%	1.33%
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	126.02	0.88%	0.78%	43.97	3.58%	2.16%
Fe ²⁺ -Cu ²⁺	94.20	1.50%	1.00%	44.74	2.92%	2.19%
Cr ⁶⁺ -Fe ³⁺	184.00	0.56%	0.54%	56.20	2.20%	1.73%
香云纱	95.48	1.07%	1.06%			

真丝面料虽有优良的吸水亲肤性能，具有一定的抗紫外辐射能力^[47]，主要由于蚕丝蛋白中的色氨酸和酪氨酸吸收紫外线，但随后自身结构发生变化，引起织物的“泛黄”。太阳光中的紫外线属于电磁波的一部分，波长范围在200~400nm，可分为三个波段，即生活紫外线UVA（320~400nm），UVB户外紫外线（290~320nm）和UVC（200~290nm）。UVC对人体危害极大，但被臭氧层完全吸收而不能到达地球表面^[48]。纺织品抗紫外辐射主要针对UVA及UVB波段，过量UVA辐射会导致免疫系统抑制，皮肤泛红和白内障形成。UVB对人体危害是最严重的，短时间的过量照射就能导致皮肤变黑，红肿及产生水泡，长时间过量辐射能诱发皮肤癌^[49]。

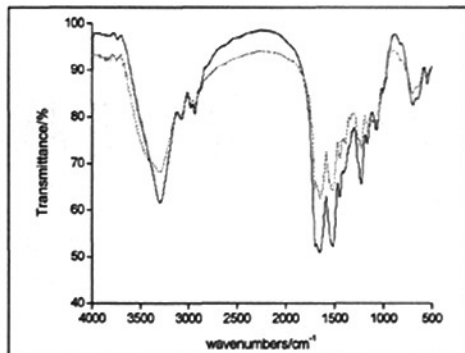
表4-3反映了金属离子处理后真丝织物紫外透过率的测试结果。由表可知空白真丝在UVA及UVB两个波段的紫外透过率都比较高，其测试结果分别是36.75%和15.72%。但经薯蓣液、单宁酸增重的真丝织物通过金属离子处理后，对紫外的屏蔽性均有大幅度的提高，具备了优良的抗紫外辐射功能。一方面是由于织物间隙变小、其结构紧密度增加，另一方面经复合离子处理后，织物的颜色偏深，深色要比浅色能更好的吸收紫外线。同时，薯蓣液处理的真丝织物抗紫外性能优于单宁酸处理的，这与薯蓣液能够较多的吸附于纤维表面，进入无定形区以及薯蓣液中复杂的成分有着密切的关系。用薯蓣液处理真丝其对紫外线的屏蔽性总体优于香云纱的屏蔽性能。按照规

定,当抗紫因子UPF(ultraviolet ray protection factor)在15~24之间时,织物具有较好的紫外防护性,在25~39范围内,具有非常好的防护,当在40~50,或者达到50+时,织物具有非常优异的防护性能^[50,51],因而薯蓣液处理媒染后的织物具有优良的抗紫外性能。

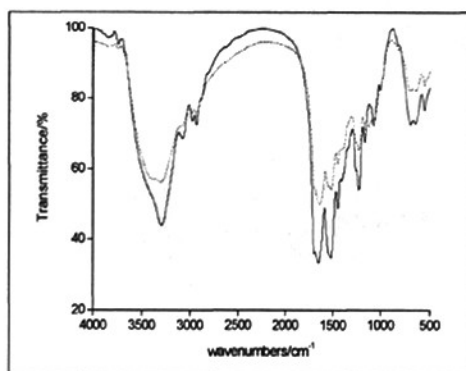
4.3.5 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)



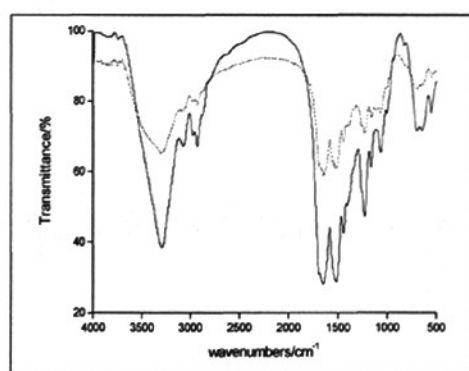
(a) 真丝空白样



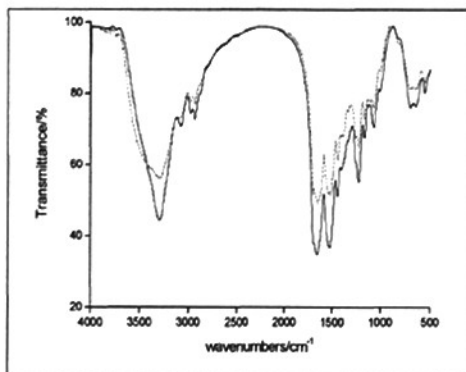
(b) Fe^{2+} 后处理试样



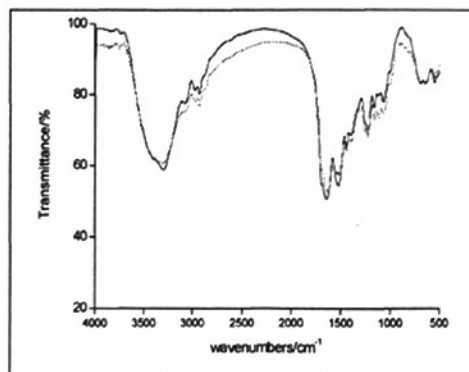
(c) Fe^{3+} 后处理试样



(d) Cu^{2+} 后处理试样



(e) Cr^{6+} 后处理试样



(f) Fe^{2+} - Fe^{3+} 后处理试样

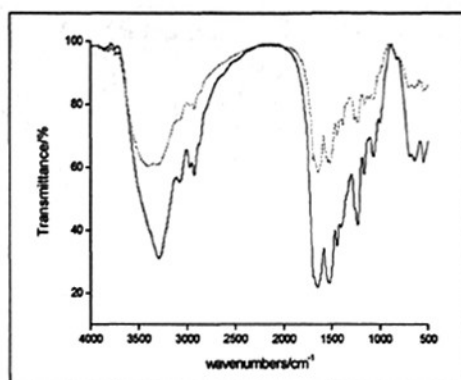
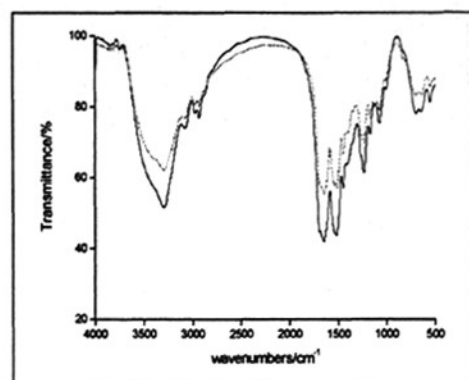

 (g) Fe^{2+} - Cu^{2+} 后处理试样

 (h) Cr^{6+} - Fe^{3+} 后处理试样

图 4-2 不同金属离子后处理织物的红外光谱谱图

(注: 图 a~h 中虚线表示薯蓣增重真丝后处理试样; 实线表示单宁酸增重真丝后处理试样)

红外光谱是由分子中成键原子的振动能级跃迁引起的吸收光谱。振动主要有两种形式, 即伸缩振动和弯曲振动^[52]。图 4-2 (a~h) 表示织物经离子处理前后特征吸收峰的微妙变化。

羟基的特征频率与氢键的形成有密切关系, 游离的 O-H 在 3650~3580 范围内有一个尖峰, 强度不定, 实际上在大多数情况下, 测得的红外光谱图中的羟基由于氢键的作用而以缔合形式存在, 呈一个明显的宽峰, 并且其伸缩振动频率向低波方向位移^[36], 如图 4-2 所示, 其 O-H 的伸缩振动吸收峰在 3300 cm^{-1} 附近。且薯蓣液增重的真丝经离子处理后羟基的吸收峰相对减弱, 这是由于薯蓣液中成分较多的与真丝纤维上的羟基发生多点氢键结合, 从而减弱了吸收强度。

图 4-2 (a) 反映了未经处理丝素蛋白的特征吸收峰, 吸收频率在 1648 cm^{-1} 附近, 是酰胺 I 伸缩振动 ($\text{C}=\text{O}$) 特征峰, 吸收频率在 1228 cm^{-1} 附近, 是酰胺 III 伸缩振动 ($\text{C}-\text{N}$) 峰, 酰胺 II 的 β 折叠结构特征峰在 1524 cm^{-1} 附近。从图 4-2 (b~h) 发现, 经金属离子处理后, 三个吸收峰均稍向低波数方向移动。且金属离子的后处理对某些特征峰的吸收有显著增强, 并在指纹区 (1330~400 cm^{-1}) 出现了一些新的吸收峰, 如在 1115 cm^{-1} 附近, 由于织物上含有单宁的组成物原花青素^[35], 使得出现一小峰。同时, 新的吸收峰的出现也可能是金属上的配位键引起的。但整体峰形基本维持了丝素蛋白特征吸收的走势, 说明该处理没有体现出特殊新键的生成, 可能以范德华力, 氢键, 疏水键及配位键等为主要结合方式。

4.3.6 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

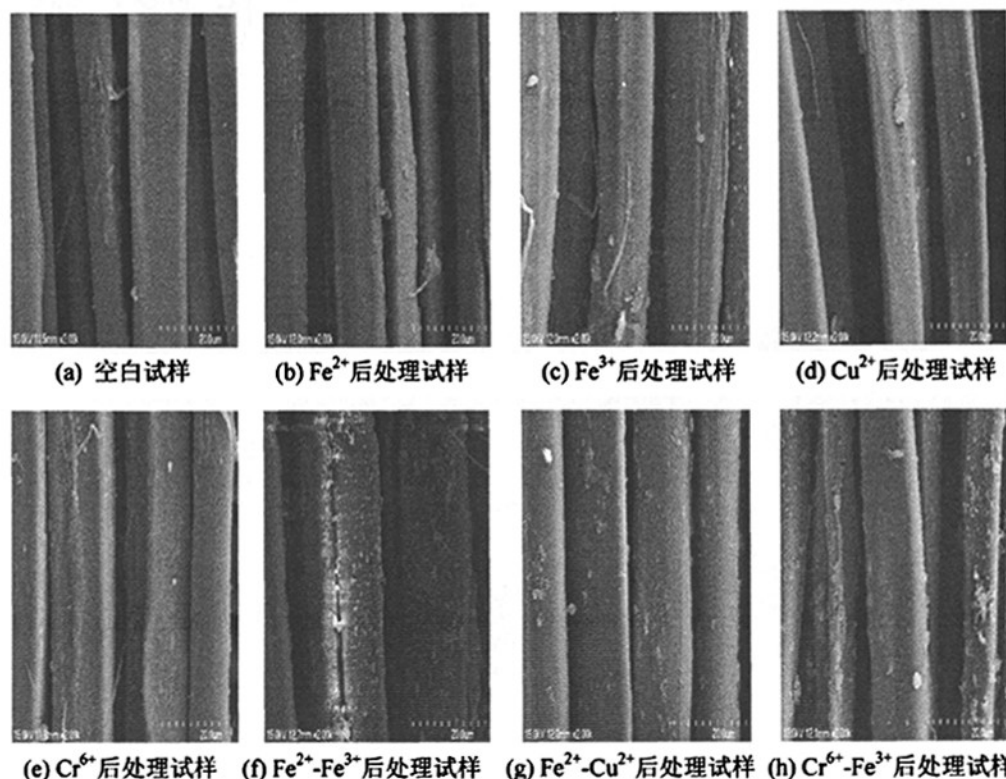


图 4-3 薯蓣提取液增重真丝经不同金属离子后处理的扫描电镜图

通过图 4-3 (a~h) 这些放大 2000 倍的电镜照片, 薯蓣增重真丝经后处理其表面变化清晰地呈现出来。处理后, 丝织物表面不再象空白试样那样光滑, 而是有絮状物附着, 这之间可能有范德华力, 氢键作用力, 静电力及金属离子作为真丝和提取液成分间的桥梁作用: 配位键。同时, 纤维表面有一些损伤, 一方面是由于处理时反复汽蒸对其造成的损害, 另一方面, 媒染液也可能会对其表面产生一定的影响。

从图 b 及 c 对比可以看出, 经 Fe^{3+} 后处理的织物表面絮状物较 Fe^{2+} 处理的多, 这也使得前面一系列的测试结果一定程度上得到说明, 为什么经 Fe^{3+} 后处理的织物其透气性较低, 折皱性及对紫外的屏蔽性能较好等等, 应该与处理后试样表面这一特殊性存在关联。同样, 经 Cr^{6+} - Fe^{3+} 后处理的试样表面, 沉积固着的絮状物是所有试样中最多的。对应的体现有, 增重率最大, 透气量值最小。

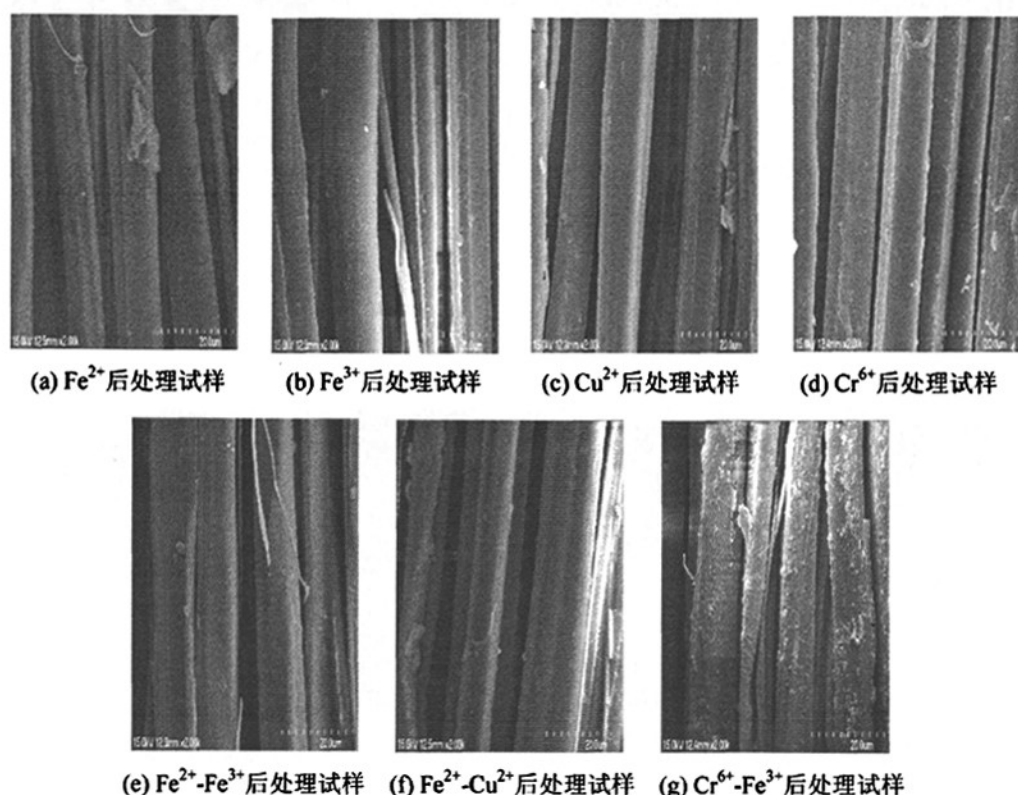


图 4-4 单宁酸增重真丝经不同金属离子后处理的扫描电镜图

图 4-4 (a~g) 表示单宁酸对真丝增重后经离子处理织物表面受到的影响。由图可以看出, g 图表面斑点较多, 这与经 Cr^{6+} - Fe^{3+} 后处理的织物增重率最大相一致。同时, 通过图 4-3 (a~h) 与图 4-4 (a~g) 比较, 可以发现图 4-4 (a~g) 中织物表面的絮状物整体要少于图 4-3 (a~h) 中的, 根据这一织物表面特征, 能够解释薯蓣液处理真丝与单宁酸处理真丝之间存在的差别, 如薯蓣液增重真丝优于单宁酸的增重, 相反, 在透气性方面, 单宁酸处理的真丝因其表面絮状物或斑点较少而优于薯蓣液处理的真丝织物。

4.3.7 广角 X-射线衍射 (WAXD) 测定

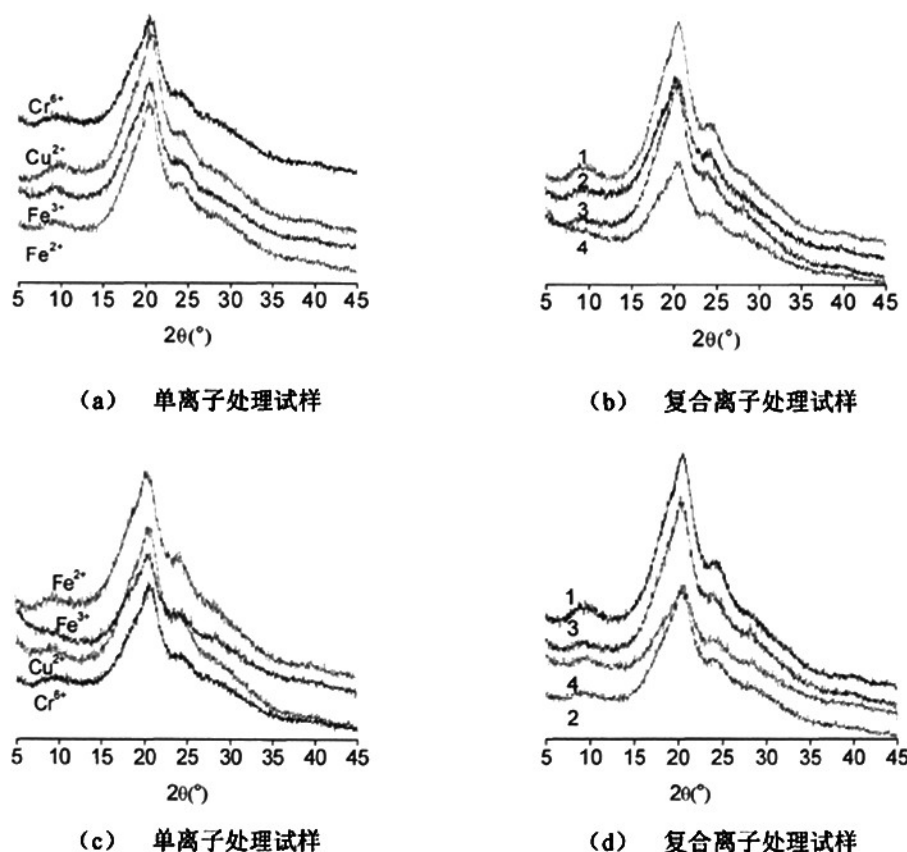


图 4-5 薯蓣提取液及单宁酸增重真丝经不同金属离子后处理的 X 射线图

(1-空白真丝、2- Fe^{2+} - Fe^{3+} 处理试样、3- Fe^{2+} - Cu^{2+} 处理试样、4- Cr^{6+} - Fe^{3+} 处理试样；

a、b 图为薯蓣液处理试样，c、d 图为单宁酸处理试样)

衍射是晶态物质对入射 X 射线相干散射的结果，人工合成的有机高分子材料及天然大分子材料，如纤维、塑料及橡胶等，它们大部分都是双相结构，既存在晶相，同时又存在非晶相，用结晶度表示双相的比例^[36]。由图 4-5 可知，空白真丝 X-射线特征峰 1、2 衍射角分别是 9.04° 和 20.54° 左右。经金属离子后处理，丝纤维保持了处理前的衍射峰形，均在 20.54° 左右出现 X 射线衍射主峰，这是具有较高取向的 β 型结构丝素特征峰，这表明处理后纤维的结晶结构基本没有发生改变，晶区几乎未受到影响，从侧面反映出处理发生的相互结合作用主要发生在丝纤维的无定形区。同时，薯蓣液处理真丝与单宁酸处理对晶区基本没有影响。

第五章 结论与展望

用乙醇提取薯蓣液,根据抽取的单宁含量多少通过正交实验确定最佳工艺:80%乙醇水溶液、溶剂和溶质比为20:1、温度60℃、时间2h。在此工艺条件下提取的单宁含量为26.51%左右。

薯蓣液及单宁酸的最大吸收波长 λ_{\max} 在287nm左右,且薯蓣色素在酸性及弱碱性环境中能够保持稳定,最大吸收波长基本不变;单宁酸在酸性条件下相对稳定,弱酸及碱性条件下最大吸收峰有向长波段移动趋势。温度的变化,对薯蓣液及单宁酸的稳定性影响不大。

薯蓣提取液振荡水浴法对真丝增重最佳工艺:染液含固量3.14%、浴比1:60、时间120min、温度80℃,pH值3.3,在此条件下处理真丝,其增重率最高可达14%左右。用汽蒸法以薯蓣提取液对真丝织物进行染色增重,在其最佳工艺条件:含固量6.28%、湿度85%、温度110℃、汽蒸8次、轧液率180%、汽蒸时间4min下处理,真丝增重可达26%左右。单宁酸汽蒸法对真丝增重,根据最佳工艺:单宁酸浓度150%(owf.)、温度110℃、汽蒸湿度65%、轧液率120%、时间4min、浴比1:50,汽蒸6次处理真丝,其增重率最高也不超过10%。与薯蓣液增重真丝相比,不管采用水浴法还是汽蒸法,单宁酸汽蒸法增重真丝其效果不理想。在三种方法中,薯蓣液汽蒸法对真丝增重效果最好。但是和传统香云纱比较而言,这三种方法均不能达到其工艺中多次喷洒薯蓣液提高增重率的效果。

用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 四种单金属离子及 Fe^{2+} - Fe^{3+} 、 Fe^{2+} - Cu^{2+} 、 Cr^{6+} - Fe^{3+} 三种复合离子对增重真丝进行后处理,在对薯蓣液增重的真丝后处理时,单离子浓度分别定为:10g/L、12g/L、10g/L、10g/L,复合离子比例分别为:1:5、2:1、2:1。相应地,对单宁酸增重的真丝后处理时,单离子浓度分别为:6g/L、4g/L、8g/L、12g/L,复合离子比例为2:1、2:1、1:2。

不同金属离子对经提取液处理的真丝织物做后处理,丰富了试样的得色, Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 后处理颜色最深,试样呈红黑色。经 Cu^{2+} 后处理,基本保持薯蓣液原有的颜色,色相在红黄之间; Cr^{6+} 后处理的试样则为咖啡色;复合离子处理真丝时,随着离子比例的不同,颜色偏向离子浓度大的一方。薯蓣液或单宁酸增重的真丝用金属离子后处理,同种离子处理下织物的颜色相差不大。

通过测定残液中金属 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 含量发现,在原液离子浓度为2g/L~10g/L的范

围内,随着其金属离子浓度的增加,残液中离子的含量以近直线关系随着增大。在原液 Fe^{2+} 离子浓度相同的前提下,不同增重处理的真丝织物经媒染后,残液中离子含量顺序为:空白真丝>薯蓣增重真丝>单宁酸增重真丝,而 Cu^{2+} 后处理,残液中的离子含量顺序变为:单宁酸增重真丝>薯蓣增重真丝>空白真丝。

经单金属离子及复合离子后处理,在一定程度上提高了织物的色牢度和折皱回复性,特别是沾色牢度,基本达到4级以上,同时日晒牢度也有所提高。但织物的透气性降低,且薯蓣增重的真丝经后处理透气性下降较大。而织物的折皱恢复性增加。真丝织物经离子处理后,紫外线的透过率大大下降,对织物的紫外屏蔽性能明显提高,其中经 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 处理后的紫外屏蔽性能最为显著,其 UPF 值提高到120以上,已经具备了优良的抗紫外辐射功能。

处理后试样的扫描电镜照片显示,在真丝织物表面有絮状物固着,其中以 Cr^{6+} 后处理试样固着量最大。处理过程没有影响到真丝的内部结构,可能产生的结合力有范德华力,静电力,氢键,疏水键及金属离子作为提取液成分与真丝间的“桥梁”作用—配位键。

本文通过薯蓣液及单宁酸对真丝增重作对比发现,虽然薯蓣液中的主要成分为单宁,但就本文使用的方法而言,薯蓣液增重真丝仍是单宁酸不可替代的。在本文中,薯蓣液增重真丝最高达到26%左右,这与传统香云纱制作过程中薯蓣液处理真丝增重率为56%左右相比,可望不可及。同时,尝试了单金属离子及复合离子对增重真丝做后处理,以求丰富织物得色及达到传统香云纱乌黑发亮的效果。制作香云纱所使用的河泥,其含金属离子成分尚不明确,文中仅对常用且已测得的 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 离子进行了简单的复配,此外还含有其它哪些离子及其含量多少都有待于进一步的研究。对于薯蓣液而言,除了主要成分单宁外的其它成分如糖类为哪一种糖类等均还无从所知。此外,在理论研究上,丝纤维对薯蓣提取液或其中组分的吸附热力学和动力学均有待后来者做探索。

第六章 参考文献

- [1] 孙达旺. 植物单宁化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 3.
- [2] E. Haslam. Polyphenols-vegetable tannins revisited [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1989: 10.
- [3] 郑志方. 树皮化学与利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1988: 121.
- [4] 武予清. 棉花单宁-黄酮类化合物的定性定量分析及其对棉铃虫的抗性. 中国农业科学院博士学位论文[D], 1998.
- [5] A. Scallbert. Quantitative methods for the estimation of tannins in plant tissues [M]. New York: Plenum Press, 1992: 259 ~ 281.
- [6] B. Ghosh, S. Chakraborti, A. Kundu, et al. Estimation of tannin in jute and allied fibres [J]. Indian J. Fibre. Textile Research, 1990, 15(6): 84 ~ 85.
- [7] T. Terrill, A. Rowan, G. Douglas, et al. Determination of extractable and bound condensed tannin concentrations in forage plant protein concentrate meals and cereal grain [J]. J. Sci Food Agric, 1992, 58: 321 ~ 329.
- [8] 马自超, 庞业珍. 天然实用色素化学及生产工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1994: 8 ~ 131.
- [9] J. B. 哈本. 张凤章译. 植物化学方法[M]. 厦门: 厦门出版社, 1991: 40 ~ 56.
- [10] J. B. Harborne, P. J. Grayer. The antocyanins [M]. London: Chapman and Hall, 1988: 1 ~ 20.
- [11] K. Seigi. Colored nonaqueous inks instantly decolorizable with water and writing systems using them [P]. Jpn. Kokai Tokyo, 0959547.
- [12] 王建新. 天然活性化妆品[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 203 ~ 239.
- [13] 刘有杰译. 植物单宁的化学及其用途[J]. 林化科技, 75(1): 24 ~ 33.
- [14] 魏世林, 刘镇华, 王鸿儒. 制革工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 366 ~ 415.
- [15] Helena S. Soedjak. Method of stabilizing the colour of the disodium salt of 5, 5'-indigotin disulfonic acid [P]. USP: 5490994, 1996.
- [16] S. Janji, O. Mamoru, H. Mutsuo, et al. Coloring of polyamide articles with disperse dyes [P]. Fr. Demande. Fr: 2732236, 1996.

- [17] F. Robert, K. Sigmund. High molecular weight gallotannins as a stain inhibiting agent for food dyes [P]. USP: 5571551. 1996.
- [18] 陶荣达. 茶多酚的制备和应用研究的进展[J]. 化学世界, 1997, (9): 14 ~ 67.
- [19] M. Furry, H. Humfeld. Mildew resistant treatment on fabrics [J]. Ind. Eng. Chem., 1941, 33: 538 ~ 545.
- [20] 程 芝. 林产化学加工学科的现状与发展前景[J]. 化工时刊, 1997, 11(5): 57 ~ 66.
- [21] 钟 超, 严奉祥. 薯蓣的研究发展[J]. 现代医药卫生, 2007, 23(5): 675 ~ 677.
- [22] 杨克译. 真丝绸印染理论与实践[M]. 纺织工业出版社, 1987,: 43 ~ 54.
- [23] 周锦云. 真丝绸单宁加工工艺研究[J]. 针织工业, 1995(2): 5 ~ 7.
- [24] 王菊英. 真丝绸增重整理剂[J]. 宁波化工, 1993(3): 28 ~ 30.
- [25] 黎碧娜, 何鸣, 杨辉荣. 薯蓣色素的提取和性能研究[J]. 广东工学院学报, 1994, 11: 74 ~ 80.
- [26] 熊晓燕, 陈曼群, 黎碧娜. 从薯蓣中提取单宁的最佳工艺条件研究[J]. 广东工业大学学报, 1998, 15(4): 35 ~ 39.
- [27] 杨文云, 络合法测定塔拉单宁含量的研究[J]. 西南林学院学报. 1999. 12(4): 249 ~ 252.
- [28] 熊晓燕. 从薯蓣中提取单宁的最佳工艺条件研究[J]. 广东工业大学学报, 1998, 4(增): 35 ~ 39.
- [29] L. J. Porter. Flavans and Proanthocyanidins [M]. London: Chapman and Hall. 1988, 126.
- [30] 刘佳铭. 络合滴定黑荆栲胶中单宁含量的新方法[J]. 林产化学与工业, 1997, 9(3): 63 ~ 66.
- [31] 霍淑贤等. 甲醛缩合法检验落叶松树皮栲胶单宁含量[J]. 林产化工通讯, 1999, (2): 34 ~ 35.
- [32] 谢珍珍, 傅月华等. 红曲色素提取的研究[J]. 中国粮油学报, 1995, 10(3): 29 ~ 32.
- [33] 石 碧, 狄 莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 30 ~ 31.
- [34] L. Y. Foo. Proanthocyanidins: Gross chemical structures by infrared spectra [J].

- Phytochemistry, 1981, 20(6): 1397 ~ 1402.
- [35] 蒋克妮, 罗庆云, 孙达旺. 薯蓣及红根皮单宁组分的研究[J]. 林产化学与工业, 1988, 8(1): 32 ~ 37.
- [36] 高嵩玉. 精细化学品分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 46.
- [37] Z. Czochanska, L. Y. Foo, R. H. Newman. Polymetic proanthocyanidins: structural units and molecular weight [J]. Stereochemistry, 1980: 2278 ~ 2286.
- [38] 顾人霞. 中国林业会林产化学化工学会树木提取物化学与利用学术讨论会论文[D]. 1986.
- [39] 黎碧娜, 何 鸣, 杨辉荣. 从野生植物薯蓣中提取抗氧化成分的研究[J]. 现代化工, 1996, 6: 26 ~ 28.
- [40] 谈慧英. 分析化学实验[M]. 清华大学出版社, 1985: 99 ~ 100.
- [41] 邓金华, 王 平. 真丝绸单宁增重研究[J]. 丝绸, 1997, 5: 15 ~ 18.
- [42] H. R. Tang, R. A. Hancock, A. D. Covington. Complexation. between polyphenols and aluminum salts [M]. New York: Plenum Press, 1992: 437 ~ 445.
- [43] 王小娟, 焦 林, 贺江平. 茜草对亚麻织物染色的研究, 毛纺科技[J]. 2005, (11): 24 ~ 27.
- [44] 位 丽, 侯秀良, 周启澄, 张新龙, 胡晓峰. 茜草染料的提取及其在羊毛织物上的染色性能研究[J]. 毛纺科技, 2006, (12): 5 ~ 8.
- [45] 何先祺, 王远亮. 植-铝结合鞣机理的研究(V)多元酚-铝与羟基和氨基酸化合物的作用[J]. 中国皮革, 1995, 25(6): 15 ~ 18.
- [46] R. L. Sykes, R. A. Hancock, S. T. Orszulik. Tannage with aluminum salts. Part II. Chemical basis of the reactions with polyphenols [J]. J. Society of leather Tech. and Chem., 1980, 64: 31 ~ 37.
- [47] 杨 丹. 真丝织物对人体的卫生保健功能(之一)[J]. 江苏丝绸, 2001, (5): 43 ~ 44, 47.
- [48] 董绍伟. 织物的抗紫外线整理[J]. 染整技术, 2005, 27(2): 8 ~ 12.
- [49] 余志成. 桑椹红色素在蚕丝织物上的应用研究[J]. 蚕业科学, 2004, 30(1): 59 ~ 63.
- [50] 吴雄英. 纺织品抗紫外线辐射性能测试方法比较[J]. 印染, 2001, 2: 38 ~ 40.

- [51] 徒晓茜, 王祥荣. 桑葚色素对真丝织物的染色性能研究[J]. 印染助剂, 2007, 24(3): 15 ~ 18.
- [52] R. M. 西尔弗斯坦, G. C. 巴斯勒, T. G. 莫里尔. 有机化合物光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 1988, 66.

硕士期间发表论文

- [1] 周青青, 陈国强等. 用薯蓣提取液对真丝织物增重的最佳工艺及添加金属离子后处理对织物性能的影响[J]. 蚕业科学.2008.
- [2] 周青青, 陈国强等. 复合金属离子对薯蓣提取液增重真丝的处理[J]. 丝绸. 2009.

致 谢

首先感谢导师陈国强教授，在攻读硕士学位的三年时间里，陈老师不仅对学生的课程学习、课题进程、论文撰写作出方向性的指导，付出了辛勤的汗水，同时对学生生活也有他无微不至的关怀，彰显了长辈的慈穆胸怀与殷切希望。从本课题的开题到论文的完成，都离不开他的指导和教诲。这里还要特别感谢同实验室的邢铁玲老师和李战雄老师，经常得到他们的鼓励和帮助，离开他们的指导本课题也不能顺利完成！

同时，论文的完成也离不开轻化教研室各位老师耐心的指导和帮助，要感谢朱亚伟教授在本论文开题之初，提出的建议和方向上的指导；要感谢王祥荣副教授多次的帮助；要感谢唐人成教授在理论上多次耐心的辅导；要感谢周向东副教授的关心和帮助；还要特别感谢对天然染料多年研究积累了丰富经验的程万里副教授，曾多次得到他谆谆教导；还有实验室的彭桃芝老师、张培群老师、陆同庆老师，本文的完成也离不开你们耐心的帮助和辅导！

感谢我的家人对我多年学业默默的支持，是我心灵的港湾，给我温暖和力量！

感谢我的同学及实验室的同门，谢谢你们的关心和支持！

本人即将踏上工作岗位，在苏州大学纺织与服装学院三年的学习和研究生活里，本人在实验方法和探索思维上前进了一大步，感谢苏大，感谢各位老师！祝老师们身体健康，家庭幸福，事业顺心！同学们各有所成，梦想成真！