

天然染料

在真丝染色中的应用

TIANRAN RANLIAO

ZAI ZHENSI RANSE ZHONG DE YINGYONG

路艳华 © 著

NATURAL

DYEING



 中国纺织出版社

天然染料在真丝染色中的应用

路艳华 著



 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书概述了天然染料的历史、研究现状及未来发展趋势,系统介绍了天然染料直接染色、媒染染色、复合染色方法在真丝染色方面的应用,详细分析了天然染料对真丝织物的染色性能。

本书主要内容包括高粱红天然染料染色、五味子和艾叶的复合染色、苏木与紫草的复合染色、青黛与苏木的复合染色、青黛与姜黄的复合染色、青黛与紫草的复合染色,以及天然染料固色等方面的内容。其中,复合染色方法可以扩充天然染料染色的色谱,弥补天然染料染色色谱不全的缺陷。

本书的染色方法不仅在于真丝方面的应用,还可扩展到棉、麻、毛等纺织品的天然染料染色应用,可供纺织和染整相关专业人员从事研究、开发,也可供纺织和染整院校的教师、学生作为学习、参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

天然染料在真丝染色中的应用/路艳华著. --北京:
中国纺织出版社,2017.1
ISBN 978-7-5180-2995-2

I. ①天… II. ①路… III. ①天然染料—应用—桑蚕
丝—染色(纺织品) IV. ①TS193.845

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 231383 号

策划编辑:孔会云 责任编辑:朱利锋 责任校对:寇晨晨
责任设计:何建 责任印制:何建

中国纺织出版社出版发行
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124
销售电话:010—67004422 传真:010—87155801
<http://www.c-textilep.com>
E-mail: faxing@c-textilep.com
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
北京京师印务有限公司印刷 各地新华书店经销
2017 年 1 月第 1 版第 1 次印刷
开本:787×1092 1/16 印张:9
字数:145 千字 定价:68.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

近年来,随着人们环保意识的增强,以及各国环保法规的实施,一方面,合成染料中的部分品种被禁用,纺织品的生态染色问题正在引起国内外越来越多的关注。另一方面,纺织和时装正在趋向天然化,人们向往回归自然,返璞归真。因此,国内外对于纺织生态学的研究和绿色纺织品的开发越来越重视,逐渐认识到发展纺织工业必须解决污染和纺织品对人体的安全问题。

在广泛使用合成染料的今天,植物染料以其无毒、无害、无污染、色调高雅的优点,以及良好的环境相容性和药物保健功能,在纺织品染色领域中重新引起了国内外染料研究和应用机构的关注,随着消费者环保意识的提高,对天然染料兴趣又浓厚起来。

为了更好地开展生态染色技术研究,并应用于纺织品的染色实践,本书作者对天然染料在真丝纤维及其织物上的染色进行了多年的系统化研究,积累了大量的试验数据。在此基础上,对以往的研究成果进行梳理并整合成书,希望对从事天然染料染色的相关专业人员的研究、开发工作提供参考,同时也希望能够对植物染料染色的产业化发展尽微薄之力。

本书主要包括以下八方面内容:

一是介绍了天然染料的历史、分类与结构、在真丝上的染色方法,天然染料染色存在的问题包括有限的色谱范围、稳定性问题和染色牢度问题,展望了天然染料的发展前景。

二是高粱红天然染料的染色。优化了天然染料高粱红提取方法,研究了高粱红的结构、光谱性质和耐光稳定性,采用高粱红天然染料对真丝织物进行直接染色、媒染染色正交试验和单因素试验,探讨了染色条件对颜色特征值的影响,获得了染色的优化工艺。

三是五味子和艾叶的复合染色。分别以五味子和艾叶天然染料进行直接染色和媒染染色研究,采用套染和同浴染色方法得到不同颜色特征值的绿色光谱,获得了染色的优化工艺。

四是苏木与紫草的复合染色。介绍了复合染色配色原理、苏木和紫草天然染料的提取及染色工艺,对苏木和紫草进行了复合染色试验,经同浴染色工艺得到橙

色色谱,获得了染色的优化工艺。

五是青黛与苏木的复合染色。介绍了青黛和苏木天然染料的提取及染色工艺,以青黛和苏木天然染料进行复合染色研究,经套染得到了绿色色谱,扩充了植物染料的色谱范围。

六是青黛与姜黄的复合染色。介绍了姜黄的提取及染色工艺,以青黛和姜黄天然染料对真丝进行复合染色研究,经套染得到了绿色色谱,扩充了植物染料的色谱范围。

七是青黛与紫草的复合染色。介绍了紫草的提取及染色工艺,以青黛和紫草对真丝进行复合染色研究,获得青黛套染紫草的优化工艺,得到了紫色色谱扩充了植物染料的色谱范围。

八是天然染料的固色。利用制备的纳米 TiO_2 和 SiO_2 溶胶在真丝纤维表面形成一层无机氧化物薄膜,改变纤维的表面结构,提高了耐水洗色牢度和耐摩擦色牢度;采用单宁处理的真丝织物耐水洗色牢度和耐摩擦色牢度都有提高,并且弥补其脱胶时的质量损失,具有显著的增重效果,以及柔软的手感、蓬松性和抗皱性,解决天然染料染色色牢度欠佳的问题。

本书的研究和出版工作得到辽宁省功能纺织材料重点实验室(筹)的大力支持,在此衷心感谢辽东学院功能纤维材料生态染整技术研发团队老师们付出的艰辛劳动,感谢苏州大学程万里老师在高粱红天然染料染色方面给予的支持与指导。同时,还要感谢参与本书研究的学生们,尤其是崔玉东、孙燕、张子祥、耿雨、周宇阳、卢国龙、修阿男、罗振等同学的大量工作,他们的精心试验,为本书提供了详细的工艺过程及结果。此外,本书还参考了大量国内外有关天然染料染色方面的文献资料,衷心感谢国内外同仁们在天然染料染色方面所做的工作。

由于作者水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请同行和专家批评指正。

路艳华

2016年8月

第一章 绪论 / 1

第一节 天然染料概述 / 1

第二节 天然染料的研究现状与未来 / 1

第三节 天然染料的分类与结构 / 3

一、天然染料按来源分类 / 3

二、天然染料按结构分类 / 3

三、天然染料按应用分类 / 8

第四节 天然染料在真丝上的染色 / 9

一、概述 / 9

二、天然染料在真丝上的染色方法 / 10

第五节 天然染料染色存在的问题 / 11

一、有限的色谱范围 / 11

二、稳定性问题 / 11

三、染色牢度问题 / 11

第六节 天然染料的发展前景 / 11

一、高档真丝制品 / 12

二、保健内衣 / 12

三、家纺产品 / 12

四、装饰用品 / 12

参考文献 / 12

第二章 高粱红天然染料染色 / 14

第一节 高粱红天然染料概述 / 14

第二节 高粱红色素的结构与性质 / 15

一、高粱红色素的成分和结构 / 15

二、高粱红色素的性质 / 15

第三节 高粱红天然染料的提取 / 15

一、以水为溶剂提取高粱红天然染料 / 16

二、以乙醇为溶剂提取高粱红天然染料 / 18

三、以乙醇的水溶液为溶剂提取高粱红天然染料 / 18

四、高粱红天然染料的光谱性质 / 20

五、高粱红不同 pH 的红外光谱 / 22

六、高粱红色素溶液的光稳定性 / 24

七、高粱红天然染料提取液的标准工作曲线 / 26

八、本节小结 / 26

第四节 高粱红天然染料直接染色 / 27

一、试验用品 / 27

二、桑丝织物直接染色试验 / 27

三、柞丝织物直接染色试验 / 31

四、本节小结 / 35

第五节 高粱红天然染料预媒法染色 / 35

一、铝预媒法染色 / 36

二、铁预媒法染色 / 42

三、本节小结 / 49

第六节 高粱红天然染料后媒法染色 / 50

一、铝后媒法染色 / 50

二、铁后媒法染色 / 55

三、本节小结 / 59

第七节 高粱红天然染料染色牢度 / 60

一、染色牢度测试方法 / 60

二、染色牢度测试结果比较 / 60

三、本节小结 / 61

参考文献 / 61

第三章 五味子和艾叶的复合染色 / 63

第一节 五味子天然染料染色 / 63

一、概述 / 63

二、五味子天然染料的结构 / 63

三、五味子天然染料的稳定性	/ 63
四、五味子天然染料的提取	/ 64
五、五味子天然染料的光谱性质	/ 65
六、五味子天然染料的酸碱颜色反应	/ 65
七、五味子天然染料对柞丝织物的染色工艺	/ 65
八、本节小结	/ 67
第二节 艾叶天然染料染色	/ 67
一、概述	/ 67
二、艾叶天然染料的提取工艺	/ 68
三、艾叶天然染料的直接染色工艺	/ 68
四、艾叶天然染料的媒染工艺	/ 69
五、本节小结	/ 70
第三节 五味子和艾叶复合染色工艺	/ 70
一、五味子、艾叶同浴染色工艺	/ 71
二、五味子套染艾叶直接染色柞丝织物工艺	/ 71
三、艾叶套染五味子直接染色柞丝织物工艺	/ 72
四、染色牢度	/ 72
第四节 本章小结	/ 73
参考文献	/ 73

第四章 苏木与紫草的复合染色 / 75

第一节 复合染色技术概述	/ 75
一、复合染色配色原理	/ 75
二、复合染色余色原理	/ 75
三、配色原则及注意事项	/ 76
四、配色结果表征	/ 76
第二节 苏木与紫草天然染料简介	/ 77
一、苏木天然染料简介	/ 77
二、紫草天然染料简介	/ 77
第三节 苏木和紫草天然染料的提取及染色工艺	/ 78
一、苏木染料的提取工艺	/ 78
二、紫草染料的提取工艺	/ 78
三、苏木与紫草的光谱性质	/ 78

四、苏木和紫草染料的染色工艺	/ 79
第四节 苏木和紫草的复合染色	/ 80
一、试验材料及试剂	/ 80
二、仪器设备	/ 80
三、复合染色试验	/ 80
四、染色牢度	/ 83
第五节 本章小结	/ 83
参考文献	/ 84

第五章 青黛与苏木的复合染色 / 86

第一节 概述	/ 86
一、青黛天然染料	/ 86
二、苏木天然染料	/ 87
三、青黛与苏木的复合染色	/ 87
第二节 苏木与青黛的提取和染色工艺	/ 88
一、试验材料及仪器	/ 88
二、苏木的提取及染色工艺	/ 88
三、青黛的染色工艺	/ 89
第三节 青黛与苏木的复合染色	/ 89
第四节 青黛与苏木套染工艺优化	/ 92
一、青黛与苏木套染的正交试验	/ 92
二、染色牢度	/ 93
第五节 本章小结	/ 93
参考文献	/ 94

第六章 青黛与姜黄的复合染色 / 96

第一节 青黛与姜黄天然染料简介	/ 96
一、姜黄天然染料	/ 96
二、青黛天然染料	/ 96
第二节 姜黄与青黛的提取和染色工艺	/ 96
一、试验材料、药品及仪器	/ 96
二、姜黄的提取及染色工艺	/ 97

三、青黛的染色工艺 /	97
第三节 青黛与姜黄的复合染色 /	97
一、姜黄的光谱性质 /	97
二、青黛与姜黄的套染 /	98
第四节 青黛与姜黄套染工艺优化 /	101
一、青黛与姜黄套染的正交试验 /	101
二、染色牢度 /	102
第五节 本章小结 /	102
参考文献 /	103

第七章 青黛与紫草的复合染色 / 104

第一节 青黛与紫草天然染料简介 /	104
一、紫草天然染料 /	104
二、青黛天然染料 /	104
第二节 青黛与紫草的提取和染色工艺 /	105
一、试验材料及仪器 /	105
二、紫草的提取及染色工艺 /	105
三、青黛的染色工艺 /	105
第三节 青黛与紫草的复合染色 /	105
一、紫草的光谱性质 /	105
二、青黛与紫草的套染 /	106
第四节 青黛与紫草套染工艺优化 /	109
一、青黛与紫草套染的正交试验 /	109
二、染色牢度 /	110
第五节 本章小结 /	110
参考文献 /	111

第八章 天然染料固色 / 113

第一节 天然染料固色 /	113
一、天然染料固色简介 /	113
二、天然染料固色的发展趋势 /	113
第二节 天然染料提取、染色和固色工艺 /	114

一、试验材料及仪器	/ 114
二、天然染料提取方法	/ 114
三、天然染料染色工艺	/ 115
四、天然染料固色工艺	/ 115
第三节 纳米二氧化钛溶胶固色	/ 115
一、纳米二氧化钛溶胶的制备与表征	/ 115
二、纳米二氧化钛处理柞丝绸的固色结果	/ 117
第四节 纳米二氧化硅溶胶固色	/ 119
一、纳米二氧化硅溶胶的制备与表征	/ 119
二、纳米二氧化硅处理柞丝绸的固色	/ 121
第五节 单宁固色	/ 122
一、单宁浓度对固色的影响	/ 122
二、pH 对固色的影响	/ 124
三、时间对固色的影响	/ 125
四、温度对固色的影响	/ 126
第六节 染色牢度及力学性能	/ 128
一、染色牢度	/ 128
二、力学性能	/ 129
第七节 本章小结	/ 129
参考文献	/ 130

第一章 绪论

第一节 天然染料概述

天然染料是指从动植物或矿产资源中获得的、不经人工合成的、很少或没有经过化学加工的染料,其中以植物染料为主^[1]。

天然染料的使用,是人类文明的标志。我国使用天然染料的历史可追溯到距今 5 万~10 万年的旧石器时代。在山顶洞人时期,我们的祖先就以红色颜料氧化铁为装饰品着色;在六七千年前的新石器时代,就采用赤铁矿粉将麻布染成红色,将毛线染成黄、红、褐、蓝等颜色,此外,还织造出带有色彩条纹的织物;在 4500 多年前的黄帝时期,就开始用植物汁液染色;秦汉时期,染料植物种植面积和品种不断扩大;到了南北朝时,植物染料的制取方法已经很成熟,可供常年存储使用;至明清两代,在染料植物种植、染料制备工艺、印染技术等方面均发展到鼎盛时期;到了清代,植物染料不仅能自给自足,还大量出口到日本和印度等国家^[2,3]。至此,中国应用天然染料的经验与丝绸一道传播到海外各国,并在国外产生了深远的影响。

在国外,3000 年前,古埃及已掌握了天然染料染色的技术,如尼罗河畔金字塔墓壁上的红色和红色织物即采用了天然染料染色;在 2500 年前,印度已开始从茜草中提取茜红色素将织物染成红色,从蓝草中提取靛蓝色素,将织物染成蓝色;在公元前 550 年,希腊已形成了羊毛手工染色的作坊;公元 1371 年,欧洲才开始有关天然染料染色和印花的记载。

1856 年,英国化学家 W. H. Perkin 以苯胺为原料成功合成了苯胺紫,首次实现了染料的人工合成,开创了合成染料的新纪元,此后,各类合成染料相继问世。与天然染料相比,合成染料色谱齐全、色泽鲜艳、染色工艺简单、重现性好、色牢度高,成本低廉。因此,合成染料迅速取代了天然染料,并在世界范围内得到广泛的推广应用,成为纺织品主要的着色剂。自此,除一些少数民族仍然采用植物染料生产手工艺品外,对天然染料进行系统开发和利用的研究很少,天然染料似乎退出了染料的历史舞台。

第二节 天然染料的现状与未来

在合成染料的应用过程中,人们逐渐认识到,合成染料的中间体多为有毒物质,某些染料

的中间体还属于致癌物质^[4],随着染料产量和用量的增加,在生产及使用过程中产生的污染也日益严重。印染厂染色废水的排放严重污染了江河,使清澈的河水变得乌黑,江河中很多生物因污染致死,鱼虾等大量减产,人类的饮用水水源遭到严重污染,癌症发病率也在升高。

目前,随着人们环保意识的增强,以及各国环保法规的实施,合成染料中的部分品种被禁用,环境问题正在引起越来越多的关注,纺织和时装也趋向天然化,人们向往回归自然,返璞归真。由于国内外对于纺织生态学的研究和绿色纺织品的开发越来越重视,人们认识到发展纺织工业必须解决污染和纺织品对人体的安全问题。

在广泛使用合成染料的今天,植物染料以其无毒、无害、无污染、色调高雅的优点,以及良好的环境相容性和药物保健功能,重新引起了国内外染料研究和应用机构的关注,随着消费者环保意识的提高,对天然染料的兴趣又浓厚起来。

国际上对天然染料的研究主要集中在亚洲和欧洲,尤其是韩国、日本等国家。目前,关于天然染料的研究已经成为发展中国家技术合作计划的一部分,即联合国发展方案(UNDP)。在欧洲,因为部分合成染料中含有致癌物质,可替代合成染料的天然染料的发展已经在政府的支持下积极展开。一些国家正在积极开发天然染料资源及其对棉、丝绸、羊毛和锦纶等纤维的染色技术,并相继推出天然染料染色纺织品。天然染料染色织物色彩绚丽独特,制成的罩、垫、床单、浴巾等室内用品风格古朴,正受到越来越多消费者的青睐。

在日本,设立了专门的植物染料研究机构,进行传统植物染料品种和新品种的开发利用及基础研究,在提高色牢度方面取得了成果。此外,在互联网上有许多关于草木染的网站,专门介绍植物染料及染色方法,日本的“西阵织”“大岛绸”等名牌纺织品均采用天然植物染料染色,天然染料染色纺织品用于衬衫、睡衣面料,以及丝巾、床单、被罩等产品。印度研究人员在天然染料研究领域也做了大量工作,如采用杨树皮、凤仙花、杏树叶、茶叶、紫草、番茄红素和金盏草等对织物进行染色研究,开发出红棕色、黑色、紫罗兰色和蓝色天然染料染色织物^[5,6]。韩国也有部分研究人员在从事天然染料的研制与开发工作^[7],目前,天然染料不但在天然纤维中得到应用,还正向聚酯、聚酰胺等合成纤维拓展^[8],韩国一家中小企业和大学研究人员共同开发出了一种“生物天然染料”的生产技术,对牛仔裤等面料染色时,使用的蓝色染料是通过生物工程制备而非化学合成,可大批量生产,这种微生物生产生物靛蓝的技术为天然染料染色开辟了一条新的希望之路。英国对天然染料兴趣的复苏亦逐年增加,对染料在生物体内合成进行了深层次研究。美国 Allegro 天然染料公司可提供的棉用天然染料色泽有 100 余种。

近年来,我国对天然染料的发展也在积极探索中。苏州大学、北京服装学院和中科院大连化学物理研究所等单位均有研究人员在从事天然染料染色方面的研究。目前,我国已经建立了植物染料数据库,拥有 306 种色卡,且有能染毛、丝、棉、麻制品的天然黄、红、绿等色系的植物染料。天然染料染色的环保织物已经在高档纯毛、真丝制品,内衣、童装产品,家纺、装饰用品等领域获得应用。例如,采用红曲米天然色素染真丝织物,可获得美丽的深红色,用于制作高档丝绸服装及真丝被面、围巾等。许多天然色素还因其特殊的成分及结构,而被应用于新型功能性纺织品的开发。例如,大黄防紫外线织物,可医治皮炎的艾蒿色织物,以及用茜草、靛蓝、郁金香和红花染成的具有防虫、杀菌、护肤及防过敏的新型环保织物等^[9]。

一些企业也采用天然染料开发生态染色纺织新产品。如杭州彩润科技有限公司采用植物染料和天然助剂开发亚麻、大麻、黄麻生态染色纺织品,并应用于贴身服装和家用纺织品领域。江苏的三毛集团以天然染料染色生产高档天然环保型面料^[10]。江西新余双林恩达纺织印染有限公司从植物的根、茎、花、果中提取天然色素,对手工织造的苎麻夏布进行染色,研发风格粗犷、凉爽、抑菌的“植物染料印染夏布”。桐乡草木研究所利用当地天然资源桑叶、桑皮、菊花和蓝草等,开发植物染料染色棉织物、丝织物、针织物和真丝纱线等多种产品,均具有良好的市场前景。

天然染料虽然不能完全替代合成染料,但它在市场上占有一席之地。目前,天然染料的用量约1万吨,占合成染料用量的1%。

我国地域辽阔,有着生产天然色素的丰富资源,传统染色技术历史悠久,具备得天独厚的物质和技术条件。因此,如何开发利用这一宝贵资源,挖掘、改进传统的染色技术,是摆在我们面前的一个重要课题。

第三节 天然染料的分类与结构

一、天然染料按来源分类

据报道,自然界中可用于染色的物质有3000~5000种,其中植物染料有百余种。天然染料按来源主要分为三大类:植物染料、矿物染料和动物染料。矿物色素一般难溶于水,主要成分为金属氧化物及金属盐类,多数作为颜料使用,少数可作为染料使用。而植物及动物色素,大部分具有亲水性,因此大部分可作为染料使用。动物染料种类较少,主要有虫胶、胭脂虫红等几种由昆虫产生的色素,植物色素是构成天然染料的主体,种类繁多,在《染料植物谱》中记载有300余种之多。天然植物色素主要从植物的根、茎、叶、花、果中提取,其色泽柔和,且兼具杀虫杀菌及药理保健功能。在染色过程中,其药物中的功能成分与色素一道被织物吸收,可实现染色和整理一浴法完成,缩短了染整加工流程。经功能性植物染料染色的织物附加价值提高,安全环保,具有良好的环境相容性和生物可降解性,对节能减排、实现清洁染整和生态纺织品的生产具有重要意义。

二、天然染料按结构分类

矿物类色素多为无机化合物,一般不溶于水,因此多作为颜料使用,只有少数可作为染料使用。植物染料是天然染料中重要的类别,其品种繁多,色谱较齐全^[11]。动物染料要比植物染料少得多,价格也要贵得多。本节主要介绍七种主要的染料,具体包括:类胡萝卜素类、叶绿素类、蒽醌和萘醌类、类黄酮类、姜黄素类、靛蓝类。

1. 类胡萝卜素类

类胡萝卜素类天然染料因在胡萝卜中发现而得名,主要包括黄色、橙色和红色等浅色品种,普遍存在于动物、高等植物、真菌、藻类中的黄色、橙红色或红色的色素之中。自从1831年

化学家 Wachenrooder 从胡萝卜根中分离出类胡萝卜素开始,到目前为止,被发现的天然类胡萝卜素已达 600 多种。在自然界植物中,类胡萝卜素多存在于黄色花卉、黄色和红色果实及黄色块根中,如栀子、野菊花、胡萝卜和番茄等。此外,绿色蔬菜、螺旋藻中均含类胡萝卜素类色素。动物中的类胡萝卜素主要是脂肪、卵黄、羽毛、鱼鳞以及虾蟹的甲壳的色素。其母体结构为聚异戊二烯,大部分以反式共轭多烯的形式存在。 β -胡萝卜素是重要的营养素,在人体中可分解为维生素 A。其分子结构如图 1-1 所示。

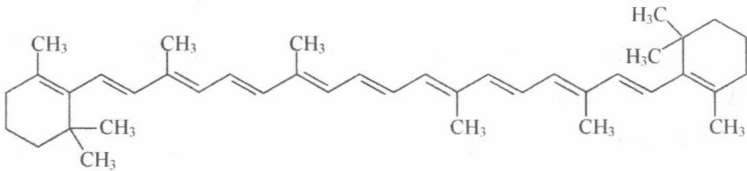


图 1-1 类胡萝卜素结构式

分子结构中大 π 键共轭双键体系(双烯类)显橙色,因缺少极性基团,故类胡萝卜素一般不溶于水,易溶于非极性溶剂。此外,这种天然色素具有对热稳定和不受 pH 影响的特点。但因共轭双键易氧化,所以在空气中易产生变色现象^[12]。

2. 叶绿素类

在植物界中,颜色最多的是绿色,但用于织物染色的绿色天然染料却很少。叶绿素广泛分布在植物的叶子中,是一类与光合作用有关的重要色素。叶绿素吸收大部分红光和紫光,反射绿光,故呈绿色。叶绿素色素稳定性较差,在光、氧、氧化剂、酸、碱条件下会分解^[13]。

叶绿素分子是由两部分组成的,核心部分是具有光吸收功能的卟啉环,另一部分是称为叶绿醇的长脂肪烃侧链,各种叶绿素之间的结构差别很小。核心部分由四个吡咯环的 α -碳原子通过次甲基相连而成,是复杂的共轭体系,在四个吡咯环的中间位置,四个亚氨基可通过配位键与不同金属离子相结合,叶绿素中结合的是镁离子,分子结构如图 1-2 所示。

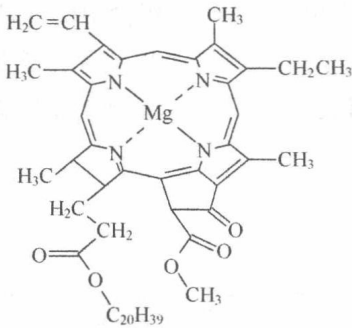


图 1-2 叶绿素结构式

叶绿素不溶于水,溶于有机溶剂如乙醇、丙酮、乙醚和氯仿等。叶绿素吡咯环中的镁离子可被氢离子、铜离子或锌离子取代,从而产生不同的颜色变化。在酸性条件下,被氢离子置换可转变为棕色的去镁叶绿素,去镁叶绿素易再与铜离子结合,形成铜代叶绿素,其颜色会比原来更稳定,且对光和热的稳定性较高^[14]。

3. 醌类

自然界中的醌类色素主要包括萘醌和蒽醌两类。醌类天然染料广泛分布于植物界中,萘醌类主要是紫色系天然染料,如紫草等;蒽醌类主要是黄色系天然染料,如大黄、何首乌等。

在醌类天然色素中含有羟基或羧基,一些醌类色素中具有糖苷结构。分子结构中含有的羟基和羧基数目越多,水溶性越好。其中,含 α -羟基结构的水溶性小于 β -羟基,原因是 α -羟基与伯位羰基易形成分子内氢键;带有糖苷的色素的水溶性一般比不带糖苷的醌类水溶性大,原因是糖类的亲水性较好;若分子中带有羧基,水溶性更好。水溶性增强,则疏水性减弱,难溶于疏水的有机溶剂中。故紫草色素难溶于水,可溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂;大黄色素虽水溶性较大,但在有机溶剂中溶解度低;胭脂酸可溶于水和乙醇,微溶于乙醚,不溶于苯、氯仿或石油醚。

醌类色素分子中带有酚羟基,具有以下性质:在碱性条件下,酚羟基电离,其水溶性大大提高,同时发生深色效应。例如,紫草色素难溶于水,但可溶于碱溶液中。在酸性条件下,溶液呈红色;碱性条件下,呈蓝色;中性时则为紫色。由于这类天然染料都含有大量羟基,因此可作为媒染染料与金属离子形成配位键络合结构,从而增加染料的色谱种类,同时提高染色牢度^[15]。

紫草中萘醌主要官能团包括酚羟基、羰基、羟基或酰氨基,其结构如图 1-3 所示。

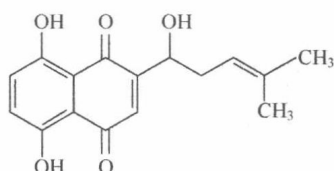


图 1-3 紫草素的结构式

4. 类黄酮类

类黄酮类天然染料广泛存在于植物的花、茎、叶和果实中,为 2-苯基苯并吡喃环结构的化合物,在植物中常以糖苷形式存在。这类天然染料分子结构中含有多个酚羟基,具有较好的水溶性,是典型的媒染染料。此种染料按结构可分为花青素、黄酮类、新黄酮类似物三类。

(1) 花青素。花青素也称花色素,广泛存在于植物的叶和花中,由于细胞液 pH 不同而呈现不同颜色,是赋予花朵绚丽多彩颜色的主要色素成分。花青素色谱十分丰富,包括从橙红到蓝紫色谱范围。花青素由苷元与糖苷构成,主体为 2-苯基苯并吡喃阳离子,结构通式如图 1-4 所示。

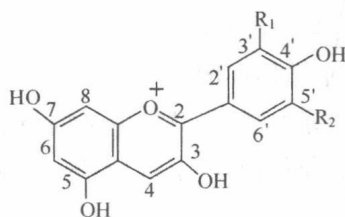


图 1-4 花青素的结构式

由于取代基的不同,形成各种各样的花青素苷元,常见的有天竺葵色素、矢车菊色素、飞燕草色素、芍药色素、牵牛色素和锦葵色素。花青素苷元 C-3、C-5、C-7 上的羟基可以与一个或多个单糖、二糖或三糖通过糖苷键形成花青素,因糖苷种类、位置和数量不同,花青素种类多种多样^[16]。

花青素的颜色随着 pH 的变化而变化。改变其阳离子结构时可溶于醇,难溶于石油醚。在酸性条件下,花青素是阳离子染料,花青素带一个正电荷,可溶于水,颜色稳定。随着 pH 升高,染料结构发生变化,并失去原来的颜色。颜色变化机理如图 1-5 所示^[17]。

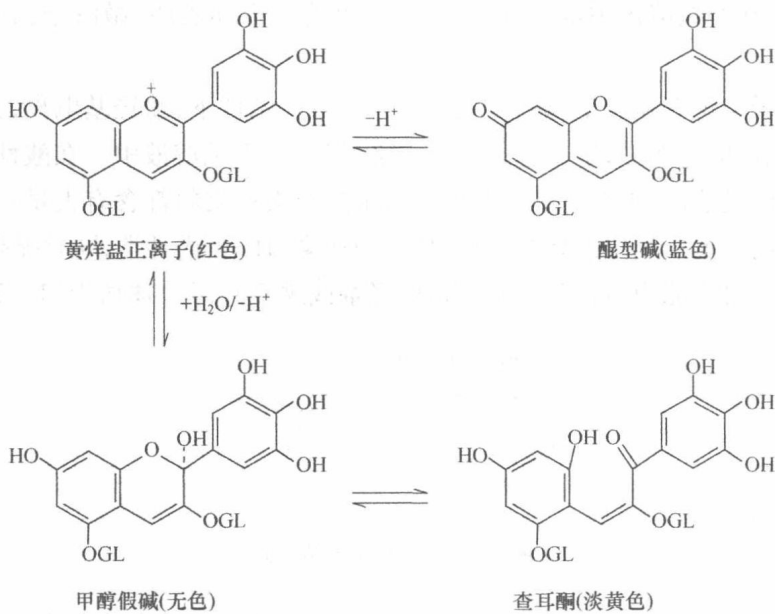


图 1-5 花青素在酸性和碱性条件下的结构及颜色变化

(2) 黄酮类。花色素的颜色从无色到橙色,故也称为花黄素。将花色素分子中 4 位上的碳原子氧化为羰基,变成吡喃酮结构,即黄酮类化合物,包括黄酮醇、黄酮、黄烷酮、查耳酮等。如高粱红色素为异黄酮半乳糖苷,属类黄酮系化合物,其他如槐花黄、青茅草黄、杨梅黄、红花红、紫杉红等。部分黄酮化合物具有抗紫外线和抗氧化的功能,可用作抗氧化剂和紫外线吸收剂。因其来自天然,毒性小,具有较高的利用价值。

(3) 新黄酮类似物。新黄酮类色素与以上两类不同之处在于苯环所连接的吡喃环的 4 位。其中,最典型的是常用的苏木天然染料。苏木的主要成分为苏木素,属于二氢吡喃类化合物,主要官能团有酚羟基和羟基,其分子结构如图 1-6 所示。

苏木素在空气中能迅速氧化为苏木红素,其分子结构与空气中的氧反应如图 1-7 所示。苏木天然染料分子中含有多个羟基,易溶于水、乙醇、乙醚和氢氧化钠水溶液,在酸性条件下呈黄色,碱性条件下呈洋红色。