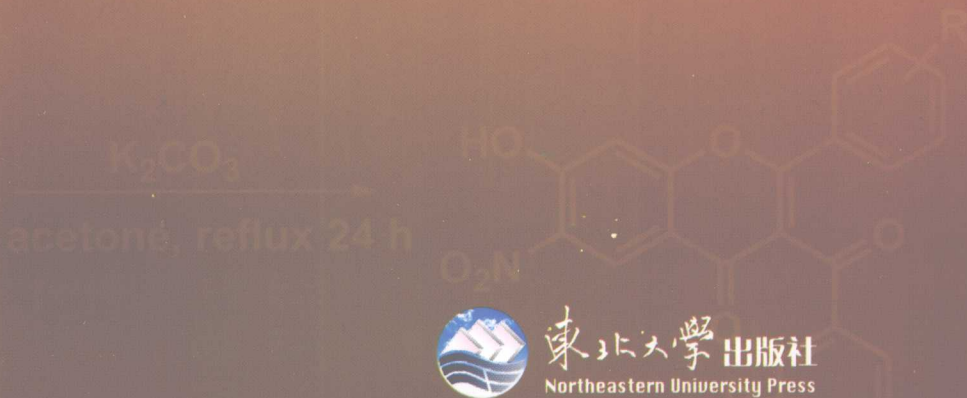
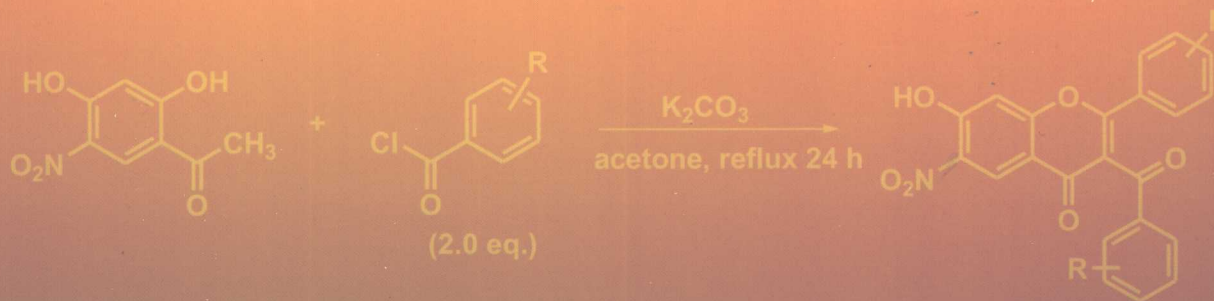


黄酮类发色体的合成与应用

汤立军 崔建 编著



黄酮类发色体的合成与应用

汤立军 崔 建 编著

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 汤立军 崔建 2011

图书在版编目 (CIP) 数据

黄酮类发色体的合成与应用 / 汤立军, 崔建编著. —沈阳: 东北大学出版社,
2011. 6

ISBN 978-7-81102-945-1

I. ①黄… II. ①汤… ②崔… III. ①黄酮类化合物—染料 IV. ①TQ613

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 112120 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024-83687331(市场部) 83680267(社务室)

传真: 024-83680180(市场部) 83680265(社务室)

E-mail: neuph@neupress.com

http: //www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 228mm

印 张: 8.5

字 数: 155 千字

出版时间: 2011 年 6 月第 1 版

印刷时间: 2011 年 6 月第 1 次印刷

责任编辑: 任彦斌 王延霞

封面设计: 唯 美

责任校对: 北 辰

责任出版: 唐敏智

ISBN 978-7-81102-945-1

定 价: 28.00 元

前 言

随着人们环保意识的日益增强和各项环保法规的逐步完善,合成染料面临着诸多考验。有些染料、中间体和原料不仅对生物有害,而且对地球生态环境有害,因此目前上百种“禁用染料”“环境激素”已被禁止生产和应用。在全球性的绿色革命浪潮的影响下,天然染料又重新引起人们的关注。

天然染料具有生态平衡的特点,对健康无害,不污染环境,具有生态友好,可生物降解,原料可再生等优点。目前也有一些国家的染料公司在开发生产天然染料。然而,天然染料的直接应用也存在诸多问题,如资源有限,提取分离困难,染色重复性较差,亲和力差,着色基团的作用力微弱等。所以更有效的途径是人工合成具有生物色素功能的染料,即仿生染料。

仿生染料不是简单模仿合成天然色素,而是在天然色素的基础上,开发新的一类生态染料,合成含有天然色素母核的新型染料分子。首先需要对性能优异的天然色素分子结构进行剖析,然后用清洁简便的生产工艺合成出天然染料的母体结构,最后使之生成性能优异的染料分子。在天然染料的母体结构上,引入染色性能优异的着色基团,如高分子可交联基团,通过交联剂的作用,使之与纤维发生共价键结合,这样可以解决仿生染料在固色率、色牢度和应用工艺上存在的问题,有望实现染料的百分之百固色。

天然染料中的黄酮类化合物广泛地存在于自然界之中,在天然染料中,占有极其重要的地位。有 50% 以上的结构属于黄酮类化合物,而且在黄色天然染料中,黄酮类结构占到 90%。另外,黄酮类化合物具有广泛的生理活性,包括抗心血管疾病活性、抗炎活性、抗肝脏病毒、抗菌和抗肿瘤等活性,因而受到人们的普遍重视。

对黄酮类化合物进行结构修饰,合成出性能优异的黄酮类染料具有重要的意义。通过化学合成的方法,在黄酮母体结构上,引入硝基、氨基、甲氧基、二甲氨基、羟基等助色团,使其最大地吸收波长红移,同时提高与纤维的亲和力,用

其作为分散染料，用于涤纶纤维染色。对所合成的黄酮类化合物都进行了结构表征，并且研究了合成的黄酮类化合物的抗菌活性。合成了含黄酮结构的可交联高分子染料，研究了该染料对丝绸和棉纤维的交联染色应用。

仿生染料无疑具有光明的前景，但其研究与开发必定是一个艰苦而漫长的过程。选择在天然染料中具有重要地位的黄酮类化合物为研究对象，研究黄酮类发色体的合成，将其作为仿生染料的母体结构，具有重要的现实和理论意义。希望作者的一点点工作能够起到抛砖引玉之效，为仿生染料研究的不断发展尽绵薄之力。

作 者

2011 年 5 月

目 录

第 1 章 生态纺织染料概述	1
1.1 德国政府的《食品及日用消费品法》	1
1.2 Oeko-Tex Standard 100 及 Eco-Label	2
1.3 天然染料的研究应用进展	3
1.3.1 天然染料的分类	4
1.3.2 天然染料在纺织品染色中的应用	7
1.3.3 天然染料的开发及研究进展	7
1.4 仿生染料	10
1.5 交联染料的研究进展	11
本章参考文献	13
第 2 章 黄酮类化合物概述	16
2.1 黄酮类化合物	16
2.2 黄酮化合物的合成方法	18
2.2.1 查耳酮路线	18
2.2.2 Baker-Venkataraman 重排法	20
2.2.3 催化羰基化闭环法合成黄酮	23
2.2.4 用芳基丙炔酸合成黄酮	24
2.2.5 组合化学法合成黄酮化合物库	25
2.2.6 其他方法	26
2.3 黄酮类化合物的应用	28
2.3.1 在食品添加剂中的应用	28
2.3.2 在功能食品中的应用	29
2.3.3 在药品中的应用	30
2.3.4 天然染料	30
2.3.5 黄酮化合物的抗菌活性	34
本章参考文献	36

第3章 黄酮类发色体的合成与应用研究	42
3.1 含有不同取代基的黄酮化合物的合成	42
3.1.1 6-氨基-7-羟基黄酮的合成及新方法的发现	42
3.1.2 含黄酮结构偶氮染料的合成	66
3.1.3 7-甲氧基-6-硝基黄酮的合成与表征	71
3.1.4 3-羟基-7-甲氧基-6-硝基黄酮的合成与表征	78
3.1.5 4'-N, N-二甲氨基-7-甲氧基-6-硝基黄酮的合成与表征	81
3.1.6 4'-N, N-二甲氨基-3-羟基-7-甲氧基-6-硝基黄酮的合成与表征	82
3.1.7 6-氨基-7-甲氧基黄酮的合成与表征	84
3.1.8 6-氨基-3-羟基-7-甲氧基黄酮的合成与表征	86
3.1.9 6-氨基-4'-N, N-二甲氨基-7-甲氧基黄酮的合成与表征	88
3.1.10 6-氨基-4'-N, N-二甲氨基-3-羟基-7-甲氧基黄酮的合成与表征	89
3.2 涤纶纤维的染色	91
3.2.1 染色特性	91
3.2.2 染料的吸收光谱	92
3.2.3 最佳染色条件的确定	93
3.2.4 黄酮类分散染料对涤纶纤维染色结果	95
3.3 涤纶纤维染色实验的一般方法	97
3.3.1 染液的制备	97
3.3.2 竭染率计算以及标准工作曲线方程测定	97
3.3.3 染色条件的优化	100
3.3.4 黄酮类分散染料染色实验	101
3.3.5 染色结果评价测试	102
3.4 抗菌活性	102
3.5 含黄酮结构可交联高分子染料的合成与应用	105
3.5.1 碱性水溶液中由1, 3-丙二酮衍生合成7(6)-羟基黄酮	106
3.5.2 可交联高分子染料的合成与应用	111
3.5.3 含黄酮结构高分子染料的染色作用	115
3.5.4 小结	116
3.6 合成实验	117
本章参考文献	127

第1章 生态纺织染料概述

在19世纪以前,染色和印花所用的染料全部都是天然的动物、植物和矿物染(颜)料。1856年,英国的W. H. Perkin发现了第一种合成染料——苯胺紫(Mauveine),开创了合成染料的新纪元,从此染料工业才真正成熟起来^[1]。此后,合成染料碱性品红、碱性品绿、碱性品紫等碱性染料相继出现。19世纪后半叶,偶氮染料和芳甲烷染料得到较快发展。回溯20世纪,随着纺织工业的飞速发展,大量色泽鲜艳、发色强度高、染色性能优异、牢度好的品种不断被开发出来,增加了还原染料、活性染料、分散染料等高档染料系列。随着染料生产厂家的增多和染料产量的增加,在生产过程中产生的污染也日益严重,而且一些染料中间体是有毒的、致癌的。近年来,随着人们环保意识的提高,合成染料在生产和应用过程中所带来的污染问题越来越引起人们的关注,在全球性绿色革命浪潮的影响下,人们开始把目光投向生态染料。

近年来,欧洲对纺织品不断设置“绿色壁垒”,禁用的染料、助剂和其他化学品范围不断扩大。欧洲最主要的法规是德国政府的《食品及日用消费品法》和Oeko-Tex Standard 100。

1.1 德国政府的《食品及日用消费品法》

1994年7月15日,德国政府颁布了一项环保新法规,提出禁止生产和使用20种致癌芳香胺和在一定条件下能分解释放出此类芳香胺的偶氮染料和其他致癌染料^[2],禁止这些染料以及使用这些染料的纺织品、皮革制品等长期与人们皮肤接触的消费品进入德国境内。但由于该法令缺乏明确的监管及执行制度,产品范围界限不清,又缺少标准的检测方法,所以执行时遇到了困难。德国政府不得不相继对该法令进行修正并推迟执行期。1997年12月23日,德国政府对该法令作了补充及完善,对染色纺织品及服装限定的致癌芳香胺的最大限定值为

30 mg/kg, 对染料的最大限定值为 15 mg/kg。1999 年 8 月 4 日, 又增加了 2 种致癌芳香胺, 总共为 22 种致癌芳香胺。

该法令明确指出, 在一定条件下, 裂解并释放出 22 种致癌芳香胺的偶氮染料受到禁用, 因为这些致癌芳香胺只有在作为偶氮染料的重氮组分时, 才能裂解并释放出来, 所以不能扩大为所有偶氮染料都属于禁用。1994 年德国提出有 118 种染料禁用, 1996 年增加为 132 种, 1999 年德国化工协会增加到 146 种。该法令是世界上第一部有关纺织品生态安全的法规, 但只局限于禁用偶氮染料, 不涉及其他化学品。

1.2 Oeko - Tex Standard 100 及 Eco-Label

Oeko - Tex Standard 100 是由一个国际性民间组织“国际纺织品生态研究和检验协会”(International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology)发布的有关纺织品上有害物质的限定值和检验规则的生态纺织技术要求。所谓生态纺织品有一个特定的含义, 就是这类纺织品是经过毒理学测试并具有相应的标志。“Oeko-Tex Standard 100”要求对纺织品从 pH 值、色牢度、甲醛、致癌染料和会分解为致癌芳香胺或引起皮肤反应的染料、有害重金属元素、卤化染色载体, 以及五氯苯酚、增白剂、软化剂和农药污染等方面加以控制。1992 年 4 月 7 日正式公布第一版 Oeko - Tex Standard 100, 以后历经数次修订, 其中最重要的版本是 2002 年版, 国家标准 GB/T 18885—2002 就是以此作为蓝本。2006 年新版与以前几个版本在许多方面存在较多改变, 其中有关致癌芳香胺内容, 增加了 2, 4 - 二甲基苯胺和 2, 6 - 二甲基苯胺, 减少了对氨基偶氮苯, 确定为 23 种致癌芳香胺。根据最新的欧盟法规, 对氨基偶氮苯重新被列入致癌芳香胺的名单中, 从而使致癌芳香胺达到 24 种^[3]。根据德国化学工业协会的研究和从 1994 年第三版《染料索引》中所登录的染料结构分析, 所涉及的禁用偶氮染料有 155 种; 若按照染料的应用类别来区分, 则禁用的直接染料有 88 种、酸性染料 34 种、分散染料 9 种、碱性染料 7 种、冰染色基 5 种、氧化色基 1 种、媒染染料 2 种和溶剂型染料 9 种等, 这些禁用的偶氮染料品种数占全部偶氮染料的 7% ~ 8%, 其产量约占全部偶氮染料的 5% ~ 8%。

最早的纺织品标准 Eco-Label 是根据 1999 年 2 月 17 日欧盟委员会 1999/178/ 法令而建立的。2000 年 7 月 17 日欧盟决定修改 1999/178/, 也就是修改生态纺织品的老标准。2002 年 5 月 15 日作出了决定 (2002/371/0), 公布了欧共体判

定纺织品生态标准的新标准。老标准的有效期截至2003年5月31日,新标准自2002年6月1日生效,新老标准有12月的过渡期。它分为3个主要类目,即纺织纤维标准、纺织加工和化学品标准、使用标准的适用性。新标准对禁用和限制使用的纺织化学品,即纺织染料和纺织助剂作出了明确的新规定,其禁止使用与限制使用的面比过去标准宽,要求也比Oeko-Tex Standard 100更严格^[4]。

从Eco-Label标准可以看到欧盟针对生态纺织品的技术要求是迄今为止最严格的纺织品生态标准。同时,由于该标准是以法律形式推出的,使欧盟各国必须执行而且形成本国的法令,在全欧盟具有法律地位,其影响力还将进一步扩大。Oeko-Tex Standard 100每年修订都受此影响,因此必须非常重视。

世界各国政府对生态纺织品极为重视。早在20世纪60—70年代,发达国家已对地球生态环境的破坏,对人类的健康及经济持续发展感到担忧,并提出了“绿色革命”的概念。随着“绿色革命”的深入开展,“绿色纺织品”应运而生,并且开始制定生态纺织品的标准,同时给予认证贴上生态标签。

我国染料工业在20世纪80年代以后获得了飞速发展,中国染料总产量大致以每5年40%~60%的速度递增。我国染料工业已成为“欧洲、北美、中国和东南亚四大染料生产国和地区之一”^[5]。

随着消费者环保健康意识的提高,越来越严格的有关生态纺织品法规的相继出台,生态纺织染料的研究与开发已经刻不容缓,而且将会在相当长的时间内成为染料工作者们的研究热点^[6]。生态染料的研究可以从如下三个方面着手:①现有无毒害染料结构的改造,进一步提高其染色性能;②天然染料的应用;③仿生染料的研究与开发。

1.3 天然染料的研究应用进展

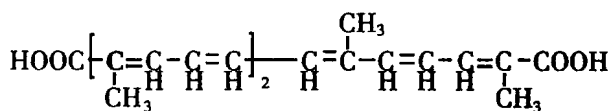
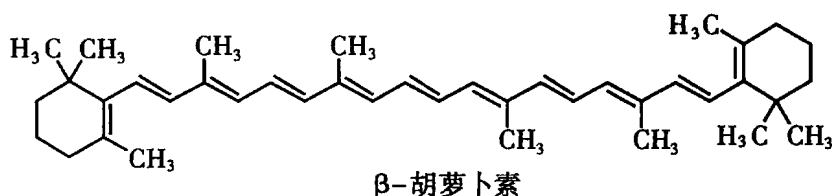
天然染料包括所有从植物、动物和矿物中提取的色素。在已统计的天然染料中,以黄色和红色品种最多,蓝色、绿色和黑色最少。植物和动物中的色素能溶于水,在性能上与合成染料最接近,在一定的条件下可以上染天然纤维,因而有些地区使用天然染料还是比较多的。各种植物中所含有的天然染料成分并不是单一的,往往是多种化合物,其中有一些色素是基本结构相同而取代基不同的一类化合物,如红花中除含有红色素外,还含有黄色素,其他植物也有类似情况。天然染料在植物体中常以O型或C型配糖体的形式存在,这类配糖体是可以溶于水的。

1.3.1 天然染料的分類^[7-10]

从天然染料的化学结构来看,主要有以下几大类:类胡萝卜素、黄酮类、蒽醌类、萘醌类、苯并吡喃类、单宁类、生物碱类和甾类等。各类色素由于化学结构不同,其发色体系也不同,故色素的颜色也不同,上染天然纤维后的牢度也不尽相同。

(1) 类胡萝卜素

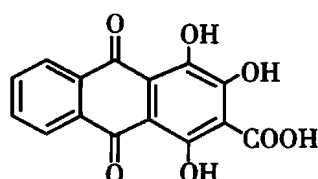
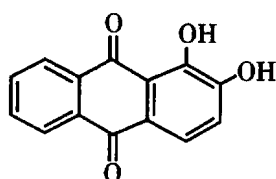
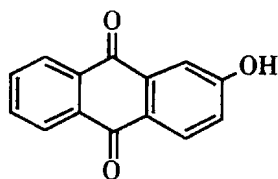
类胡萝卜素广泛地存在于植物叶片、块茎和果实中。它包括叶红素和叶黄素两种。主要是黄、橙、红色,自然界中分布较广,像胡萝卜素、藏花酸等含有这类色素。 β -胡萝卜素、藏花酸的结构式如下。



该类色素的颜色是由长链共轭多烯结构所致。由于在化学组成上主要是碳和氢,所以这类化合物在水中的溶解度小,易溶于油性溶剂中。

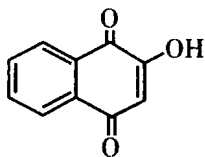
(2) 蒽醌类化合物

该类色素为黄~红色调,存在于植物的根和动物体内,如大黄、茜草、虫漆和胭脂等。其结构中含有蒽醌母体,另有一定数量的羟基或羧基。蒽醌类色素是一类重要的天然色素,许多红色染料均含有蒽醌骨架结构。其特点是有较高的日晒牢度和形成金属络合物的能力。自然界中重要的蒽醌色素有印度茜、大黄素和日本茜等,其结构式如下。

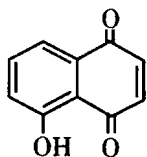


(3) 萘醌类化合物

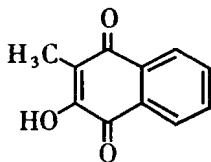
这类天然染料主要是紫色，存在于紫草根中（或贝类体内）。自然界中存在的萘醌类色素多数是 α -萘醌。几种重要的萘醌类天然染料结构如下。



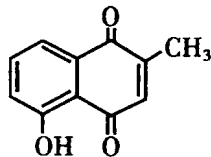
指甲花



胡桃醌



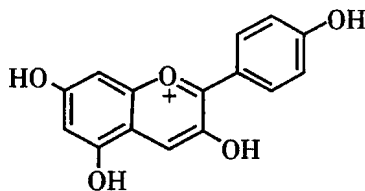
结核萘醌



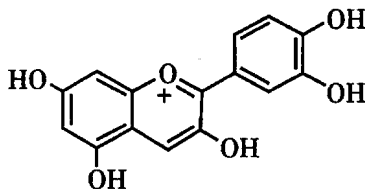
白花丹素

(4) 苯并吡喃类化合物

这类色素以红、紫、蓝色调为主，在自然界中分布广泛，存在于植物的花、叶及果中，色素具有水溶性。色素母体结构带正电荷，颜色随着介质的 pH 值而变化。具有代表性的有花葵素和花青素等，其结构式如下。



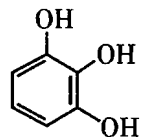
花葵素



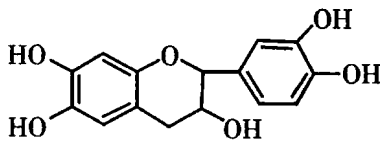
花青素

(5) 单宁类化合物

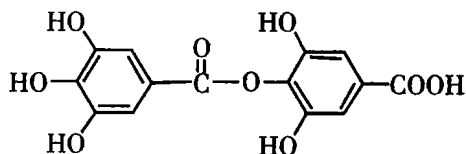
自然界中许多植物的果实、果皮、树皮等都含有这类化合物，其结构特点为多酚，由于羟基、羧基数目多，易与多价金属离子络合，与重金属离子络合后，主要为灰、深棕~黑色。几种单宁类天然染料结构式如下。



1,2,3-苯三酚



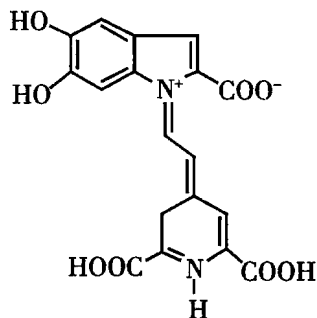
儿茶酸



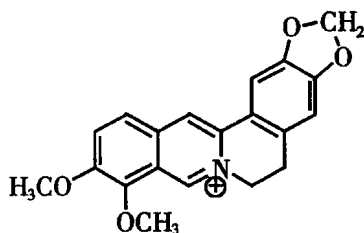
单宁酸

(6) 生物碱类化合物

生物碱类天然染料是一类含氮的色素，以黄~紫色为主，大部分在植物细胞中以配糖体的形式存在，像黄檗、黄连等植物中含有这类色素，这类染料具有水溶性，如甜菜苷和小檗碱等，其结构式如下。



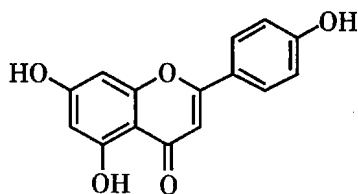
甜菜苷



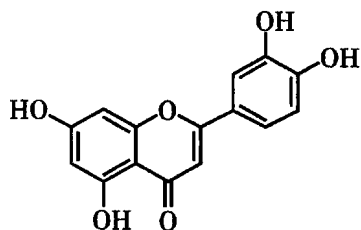
小檗碱

(7) 黄酮类化合物

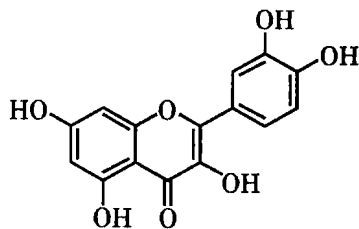
黄酮与异黄酮是植物色素中极其重要的种类，为多羟基化合物，以黄、红色调为主，在自然界中分布较广，这类色素在植物细胞中以配糖体存在，可溶于水。像杨梅、芦荻、黄芩、红花等含有这类色素，其基本骨架结构为2-苯基色酮。黄酮类染料的各项牢度都比较好，在天然染料中占有极其重要的地位。重要的黄酮类色素有芹黄素、洋地黄素、槲皮黄酮等，其结构式如下。



芹黄素



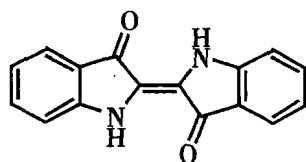
洋地黄素



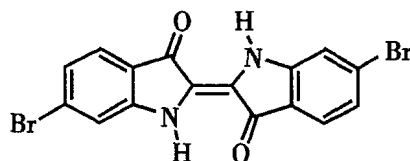
槲皮黄酮

(8) 靛族色素

靛蓝是人类最早使用的天然染料之一。天然靛蓝主要是从蓝草 (*Indigofera Suffruticosa*) 的叶子中提取出来的, 极其名贵的红紫色染料泰尔红紫 (Tyrian Purple), 即 6, 6'-二溴靛蓝, 在古代, 只能从地中海等地产的一些贝类腺体的分泌物中提取到^[11]。几种靛族天然染料的结构式如下。



靛蓝



6,6'-二溴靛蓝

1.3.2 天然染料在纺织品染色中的应用

天然染料具有生态平衡的特点, 对健康无害, 不污染环境, 制造条件温和, 为生物可再生资源, 无三废处理问题, 所以重新引起了染料界的关注。目前, 印度、意大利和德国等国家的一些染料公司都在开发生产天然染料^[12]。

天然染料主要用于染天然纤维, 天然染料对丝和毛纤维的亲合力大于对棉、麻纤维的亲合力, 一般情况下对纤维素纤维的上染率是很低的。虽然对蛋白质纤维的亲合力较大, 但仍然比合成染料低得多。用杨梅苷染蚕丝时, 55℃下测得的标准亲和力为 29368 kJ/mol, 而合成染料酸性橙 II 对蚕丝的标准亲和力为 48.07 kJ/mol。除了对纤维的亲合力较低外, 染料的摩尔吸光系数也比较小。因此, 若将纤维用天然染料染成一定深度的颜色, 必须使用媒染剂或其他处理方法, 以增加染料在纤维上的上染率。天然色素的分子中含有 C=O, -OH, -COOH 等, 能够与多价金属离子形成络合物, 络合物中的金属离子能促进共轭体系中的 π 电子流动, 可以产生深色效应。

1.3.3 天然染料的开发及研究进展

为了改善天然染料染色的重复性差及牢度低的缺点, 日钟纺公司采取集中购入原料, 经过提取、浓缩及适当的处理制成均一染料, 然后与一定量的合成染料拼混, 这样可以改善染色牢度及染色重复性。目前已开发出含有茜素、石芹及胡萝卜等植物色素的 80 多种不同颜色的商品染料, 可用于棉、毛、丝及尼龙等纤维的染色, 这些染料在棉织物上的水洗牢度为 4 级, 耐晒牢度为 3~4 级, 深受消费者的欢迎。除此之外, 为提高天然染料在丝织物上的耐晒牢度, 还可以在染

浴中加入紫外线吸收剂和丝绸防泛黄剂。

提高天然染料的产量是工业化应用的首要问题。现在利用生物工程的方法人工培养植物细胞组织已在某些方面取得成功,用培养液已培育了花麒麟、紫根、茜草根等植物,经人工培育的植物组织中天然色素的含量比天然植物中的色素含量高。以紫根为例,细胞组织培养 23 日,干燥后原料中含有近 20% 的紫草宁,而天然生长的紫根干燥后仅含紫草宁 1%,而且需要 4 年的生长。由于生物培养的方法可以大大加快细胞组织的生长速度,这样天然染料的生产可以不依靠自然植物,可以大大提高产量。通过生物方法可以避免大量砍伐自然界中的植物,同时又可获得与自然生长植物相似的色素,这项研究正在向更多的植物种类发展。

(1) 传统染色方式的改进

改进传统的染色方式或对纤维进行改性,可使天然染料的染色效果得到改善。有些天然染料在水中的溶解性小,染色时,为了达到一定的深度往往需要染几次。有关实验结果证明,对该类染料采用分散染法效果很好,分散法就是用阴离子或非离子表面活性剂,使染液中处于悬浊状态的色素颗粒得到分散,染液形成较为稳定的分散体系,染色时,织物和染料颗粒接触机会增多,染料被吸附的速度也大大加快,因而可以将染色时间和染料的浓度减小到最低限度,降低了染色成本。染料的水溶性越小,分散法染色效果就越明显。

最近,印度、斯里兰卡、孟加拉国等国家采用植物染料染色获得成功。例如, Jett S 等^[13]用一种印度植物 neem 的叶子作为天然染料,对棉织物进行超声波染色。实验结果表明,棉织物在超声波染色条件下,用 neem 染料染色效果均匀,可赋予织物较好的上染率、日晒牢度和洗涤牢度。与染相同色泽的常规染色工艺相比,在超声波染色条件下染色,热能消耗少。因此,该染色工艺在技术和经济方面都是可行的。采用 neem 叶子染色,还可对织物作抗微生物处理,且织物强力保持不变。

近年来,世界各国尤其是欧美等发达国家陆续出台了相关的环保法规和纺织品环保标准,对进口纺织品实施严格的检测^[14]。同时,国际纺织品服装市场对产品的绿色环保要求,人们消费意识中对绿色产品的要求也越来越高。因此,在纺织品生产的各个环节中,必须考虑到绿色问题,而其中的印染和后加工工序则是给环境和人体健康带来较严重危害的工序,所以在这些环节中加大绿色染料助剂的使用,努力设计和生产出节约能源、无公害、符合绿色环保要求的纺织产品,已经成为我们需要解决的重要课题。近来,天然染料(如栀子黄、辣椒红、番茄红等食品染料)市场又转旺,在某种程度上也体现了这种回归自然的趋势。

最近几年,在有关天然染料的应用研究方面,印度的染料与染色化学家们异常活跃,他们在天然染料的提取方法、染色应用条件等方面进行了大量的、艰苦的工作。科学家的工作主要集中于用天然染料上染天然纤维。如用天然色素染毛^[15-17]、丝绸^[18,19]、棉纤维^[20-24]等。总的来说,应用天然染料染色,染色工艺相对复杂,都需要使用媒染剂才能获得较高的上色率和较好的牢度,所染纤维的色调尽管可通过使用不同的媒染剂来调控,但是染色的重现性较差。

虽然天然染料的工业化应用还存在一些问题,目前还不能大规模地替代合成染料,但是天然染料正在重新引起人们的注意,有关的研究工作正在逐渐深入。随着人们不断采用新技术和研究内容的广泛化、深入化,天然染料中存在的一些问题是有可能解决的。开发天然染料虽然不能完全取代合成染料,但至少可以在天然纤维及尼龙的染色时取代或部分取代合成染料,减少合成染料的生产量,这对保护环境也是十分有益的。

可以预计,21世纪染料领域的竞争将主要围绕染料无毒无致癌,发色率和上色率高,颜色鲜艳和色牢度好,印染工艺简便的生态染料生产和应用。但目前生产和应用的天然染料存在一些缺点,如上色率低,色牢度差,有些色偏暗,种植效率低,成本高,应用工艺复杂等。如何保持天然染料“绿色”特点,并赋予良好的应用性能,已经成为新型染料开发的方向之一。

(2) 天然染料染色及其局限性

随着合成染料中的部分品种被禁用,人们对天然染料兴趣又浓厚起来。主要原因是大多数天然染料与生态环境的相容性好,可生物降解,而且无毒或毒性较低,生产这些染料的原料可以再生。而合成染料的原料是石油和煤炭,这些资源目前消耗很快。资源不能再生,开发天然染料有利于保护自然资源和生态环境。但是,目前对许多天然染料的化学结构还不十分清楚,提取的工艺也很落后。因此,研究和开发天然染料的提取与应用工艺很有必要,特别是综合利用植物的叶、花、果实及根茎,利用其他工业生产的废料来提取天然染料也很有现实意义。随着生物技术的发展,利用基因工程可望得到性能好、产量高的天然染料,作为合成染料的部分替代或补充是很有价值的,尤其是用天然染料开发一些高附加值的纺织品,更具有广阔的发展前景。

使用天然染料染色不仅可以减少染料对人体的危害,充分利用天然可再生资源,而且可以大大减少染色废水的毒性,有利于减少污水处理负担,保护环境。虽然天然染料具有广阔的应用前景,但是大规模地被应用于工业化生产还有许多问题要解决。由于大多数天然染料染色时,需要用重金属盐进行媒染,同样会产

生很大的污水，并会使染色后的纺织品上含有重金属物质。

总之，天然染料在具有诸多优点的同时，也具有很多自身难以克服的缺点。其优点表现为：①源自天然物质，具备很好的生物相容性，可生物降解，一般对人体无毒害；②可赋予织物自然、和谐的颜色；③天然染料染色品的色调独特别致，不易重现，满足了人们追求个性化、多样化的需求；④天然色素在食品、医药和化妆品领域有独特优势。其局限性表现为：①色谱不全，染色过程烦琐，重现性差，拼色困难；②发色强度低，耐晒、耐洗牢度较低；③天然染料母体结构的亲和力较差，着色基团作用力微弱，只能用媒染法染丝、毛和棉纤维，媒染剂的使用引发污染问题；④较多的偶然性因素使工业化生产较难实现。

综上所述，天然染料并不是从根本上解决纺织品染色生态问题的途径，实现纺织品生态染色的最重要途径还是选择符合纺织生态学标准的染料进行染色。在天然染料的母体结构上，引入染色性能优异的着色基团，如高分子可交联基团，能与纤维发生共价键结合，这样可以解决仿生染料在固色率、色牢度和应用工艺上存在的问题^[25]。

1.4 仿生染料

除天然色素以外，仿生染料（或颜料）也是今后新型染料研究与开发的热点。由于天然色素的直接应用存在较多的问题，所以更加可取的是人工合成具有生物色素功能的染料，也就是模仿生物色素的结构、分布和功能，进行仿生染色。事实上，许多合成染料具有与天然色素相似的结构，例如酞菁颜料或染料，它的基本发色体系和叶绿素很相似，和血红素也相近，只是中心金属原子和芳环结构不同。靛蓝安全无毒，是真正意义上的仿生科学产品。又如动物黑色素的基本结构和某些靛类染料及其中间体的基本结构很接近^[26]。

生物中色素都有自己的特殊作用，这种作用往往并不是颜色，而是一些特殊功能。此外，生物色素可稳定地分布在生物体的组织中，既可以是固态，也可以是液态，它们和相邻的组成都有很好的相容性或相关性。有的是分子上直接连接了一些非色素组成，有的则是紧密吸附在相关组成上。这些特点对染料生产和染色加工具有重要的指导作用，模仿生物中色素的结构、分布和功能，进行仿生染色，将是一条新的生态染色途径。

仿生染料（或颜料）并不是简单模仿合成天然色素，而是在天然色素的基础上，开发新的一类生态染料。这可以通过分子设计来合成，也可以通过基因技术来生化合成，但不管采用哪条途径，应先弄清生物色素的形成、结构、分布和功能。