

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017100330904

# 预处理工艺对诃子色素染发的影响

宋慧君 梅洪稳 李新阳 曹珂珂 刘丽娇

(河南工程学院 材料与化学工程学院 河南 郑州 450007)

**摘要:** 针对采用天然染料将白发染成黑色,选用诃子色素作为着色染料,硫酸亚铁作为媒染剂,采用预处理→水洗→媒染处理→水洗→染色→水洗→自然晾干的工艺对白发进行染色,研究预处理对头发拉伸性能和染色效果的影响,测试最佳预处理工艺条件下染色头发的颜色特征值和色牢度。结果表明,最佳预处理工艺为:  $H_2O_2$  用量 5%、膨化剂 A 用量 10%、双氧水活化剂用量 0.5%、质量分数 10% 的羟乙基纤维素原糊用量 53%、pH 值 9 配制预处理剂,于 45 °C 处理 50 min,白发染色后可获得黑色头发,且具有良好的色牢度。

**关键词:** 预处理; 工艺; 头发; 染色

中图分类号: TS 193.5 文献标志码: A

## Effect of pretreatment on dyeing hair with terminalia chebula pigment

SONG Huijun, MEI Hongwen, LI Xinyang, CAO Keke, LIU Lijiao

(Department of Material and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou, Henan 450007, China)

**Abstract:** In order to dye white hair with natural dyes, terminalia chebula pigment was used to dye white hair with ferrous sulfate as a mordant, according to the process of pretreatment-wash-mordant treatment-wash-dyeing-wash-air dried. The effect of pretreatment conditions on the tensile property and coloration was studied, and color characteristic values and color fastness of dyed hair under the optimum pretreatment process were tested. Results show that the optimum process is: pretreat at 45 °C and pH 9 for 50 min with 5%  $H_2O_2$ , 10% swelling agent A, 0.5% hydrogen peroxide activator and 53% hydroxyethyl cellulose paste (10%). After dyeing, black hair can be obtained and the color fastness was good.

**Keywords:** pretreatment; technology; hair; dyeing

目前,市场上销售的染发产品主要是以氧化型染发剂(合成染发剂)为主,也有添加少量植物色素作为天然成分或者颜色调节剂的产品。氧化型染发剂通常配制成二剂型,由染料中间体、偶合剂与基质组成染料基质(第1剂),氧化显色剂等组成氧化型基质(第2剂)。常用的染料中间体有对苯二胺、邻苯二胺、间苯二胺、对氨基苯酚及其衍生物,常用的

偶合剂有间苯二酚、2-甲基间苯二酚等。该类染发剂色调范围广,染后耐洗、耐汗、耐光色牢度优良,但长期使用会对人体带来一定的危害。近代科学研究表明,多发性骨髓瘤、皮肤癌的发生与长期使用含苯二胺染发剂及职业性质等有关<sup>[1-2]</sup>。

随着生活水平的提高,人们的健康意识日益增强,天然染料因具有良好的生物降解性,无毒、无害,对皮肤无过敏,不致癌等优点<sup>[3]</sup>,在染发中的应用备受关注。目前,天然染料对羊毛、桑蚕丝等蛋白质纤维的染色研究较多<sup>[4-6]</sup>,而天然染料在头发染色中的应用研究较少,头发虽属于蛋白质纤维,但染色时需考虑头皮对化学试剂、温度的承受能力,否则即使能将头发试样染上颜色,但无法应用于生长于头皮上的头发。目前,对头发染色研究的文献均采用先充分漂白,使头发充分脱色,然后再染色<sup>[7-8]</sup>。头

收稿日期: 2017-11-08

基金项目: 河南省科技发展计划项目(182102310852); 河南省高等学校重点科研项目(17B540002); 河南工程学院博士基金(D2016008); 河南省大学生创新创业训练计划项目(S201811517002)

第一作者简介: 宋慧君,教授,博士,主要研究方向为天然高分子材料及天然染料染色。E-mail: syy66688@126.com。

发经充分漂白后,显著破坏了头发表面的鳞片层,其结构与自然白发的结构不同,导致试验结果无法直接应用于实际生活中的染发。诃子色素是从诃子果中提取的天然染料,除具有天然染料的一般优点外,同时还具有药物保健功能和良好的抗紫外性能<sup>[3]</sup>,诃子色素与亚铁离子络合可得黑色,为此,本文选用诃子色素对白发表行染色。

头发的毛干部分从外至内可分为鳞片层、皮质层和髓质层3层,其中鳞片层中含有大量的高硫蛋白,结构紧密,对头发具有保护作用。由于头发鳞片层结构紧密,造成染色时天然染料大分子从头发表面向内部扩散困难。本文通过对头发进行预处理,利用碱、双氧水、膨化剂的协同作用,降低双氧水用量,使头发的鳞片层有效膨化而不显著破坏鳞片层结构,改善头发的染色性能,但对头发的拉伸性能不产生显著影响,使诃子色素分子能够通过鳞片层到达皮质层,并借助媒染剂硫酸亚铁的作用,使亚铁离子、头发、诃子色素三者之间形成络合物,降低诃子色素的溶解性,以获得良好的色牢度及较高的得色量,实现诃子色素对头发的安全、环保、无毒、无刺激染色的目的。

## 1 实验

### 1.1 材料、试剂和仪器

材料:黑、白头发(本人及同事提供,未曾染发、烫发及焗油)。

试剂:30%双氧水、冰醋酸、碳酸氢钠、碳酸钠、无水硫酸钠(分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司),膨化剂A(自制),双氧水活化剂(工业级,广东德美精细化工股份有限公司),硫酸亚铁(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司),诃子色素(食品级,粉状,太原永耀生物科技有限公司),力士洗发乳、力士精华素(联合利华(中国)有限公司)。

仪器:Quanta 250 扫描电子显微镜(捷克FEI公司),HD021NS 电子单纱强力仪(南通宏大实验仪器有限公司),CE-7000 A 高精度测色仪(沈阳彩普科技有限公司),HH-4 数显恒温水浴锅(常州市国立实验设备研究所),PHS-25 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 工艺处方

##### 1.2.1.1 预处理工艺处方

$H_2O_2$  为  $x\%$ ,膨化剂 A 为  $10\%$ ,双氧水活化剂为  $y\%$ , $10\%$  羟乙基纤维素原糊  $53\%$ 。

##### 1.2.1.2 媒染工艺处方

膨化剂 A 为  $10\%$ ,硫酸亚铁  $1.5\%$ , $10\%$  羟乙基

纤维素原糊  $53\%$ 。

#### 1.2.1.3 染色工艺处方

诃子色素  $3\%$ ,硫酸钠  $3\%$ , $10\%$  羟乙基纤维素原糊  $53\%$ ,pH 值  $8$ 。

#### 1.2.2 工艺流程

将预处理剂均匀地抹在头发上,用保鲜膜密封,置于烧杯中,放入恒温水浴锅中  $45\text{ }^\circ\text{C}$  处理一定时间后,用水洗净。然后将媒染剂均匀的抹在头发上,用保鲜膜密封,置于烧杯中,放入恒温水浴锅中  $45\text{ }^\circ\text{C}$  处理  $20\text{ min}$ ,用水洗净。再将染色剂均匀的抹在头发上,用保鲜膜密封,置于烧杯中,放入恒温水浴锅中  $45\text{ }^\circ\text{C}$  处理  $60\text{ min}$ ,最后用水洗净,晾干。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 拉伸性能

采用 HD021NS 电子单纱强力仪测定头发的断裂强力和断裂伸长率。每组试样测试  $15$  次,取平均值。

#### 1.3.2 颜色特征值

用 CE-7000 A 高精度测色仪测定,采用 D65 光源和  $10^\circ$  观察角,每份试样测  $4$  次,取平均值。

#### 1.3.3 表面形貌

用 Quanta 250 扫描电子显微镜观察头发的表面形貌。

#### 1.3.4 色牢度

用力士洗发乳揉洗染色后的头发  $1\text{ min}$ ,冲洗  $1\text{ min}$ ,再用力士精华素揉洗  $30\text{ s}$ ,冲洗  $1\text{ min}$ ,用毛巾擦干,吹风机吹干,梳理<sup>[9]</sup>,完成  $1$  次洗涤,对头发多次洗涤后,用 CE-7000 A 高精度测色仪测试洗涤前后染色头发的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值,采用 D65 光源和  $10^\circ$  观察角,每个试样测  $4$  次,取平均值。洗涤前后的色差  $\Delta E$  按式(1)进行计算。

$$\Delta E = [(L_n^* - L_0^*)^2 + (a_n^* - a_0^*)^2 + (b_n^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

式中: $L_0^*$ 、 $a_0^*$ 、 $b_0^*$  分别为洗涤前的颜色特征值, $L_n^*$ 、 $a_n^*$ 、 $b_n^*$  分别为洗涤  $n$  次后的颜色特征值。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 未处理头发表面形貌

将头发洗净,用 Quanta 250 扫描电子显微镜观察头发的表面形貌,结果见图 1。

由图 1 可知,未处理的白发与黑发相比,鳞片层更紧密,鳞片边缘棱角分明,且单个鳞片长度较长。染色过程中,头发表面的鳞片层会阻碍染料从头发表面向内部扩散,因此,白发比黑发染色更困难,从而出现市面上的某些染发剂染发后白发不上色的现

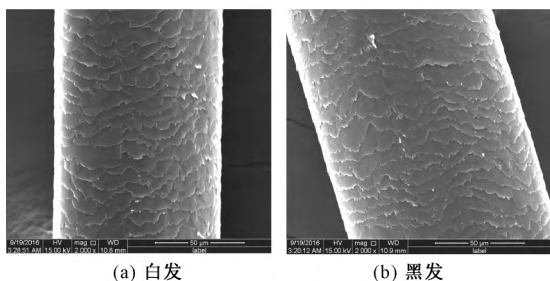


图1 未处理头发的表面形貌

象。基于这种情况,以下的实验均采用白发进行。

### 2.2 双氧水用量的影响

由于未曾染发、烫发及焗油的白发有限,在实验过程中,为节约白发用量,采用目测观察头发染色效果。考虑到染发时,人体感觉适宜的温度,预处理、媒染、染发温度均选 45 ℃。

按照 1.2.1、1.2.2 的工艺处方及工艺流程染发,其中,预处理工艺为:双氧水活化剂 0.5%,膨化剂 A 为 10%,10% 羟乙基纤维素原糊 53%,pH 值 9,于 45 ℃ 条件下处理 50 min。染发完成后,北窗自然光下目测染发效果。预处理时双氧水用量对头发拉伸性能及染色效果的影响见表 1,对头发表面形貌的影响见图 2。

表1 双氧水用量对头发拉伸性能和染色效果的影响

双氧水用量 / %	断裂强力 / cN	断裂伸长率 / %	染色后头发颜色
3	165.3	41.76	褐色
4	164.5	41.93	深褐色
5	162.8	41.96	黑色
6	161.7	42.23	黑色
7	155.9	43.32	黑色加深
8	152.1	42.63	黑色加深

注:未处理头发的断裂强力为 170.3 cN,断裂伸长率为 39.36%。

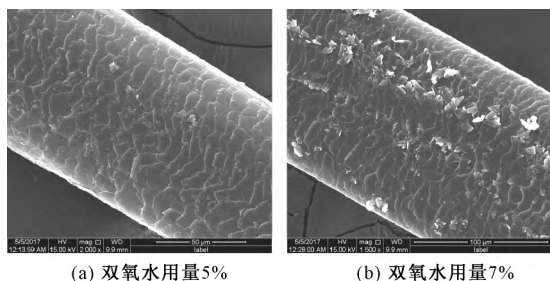


图2 双氧水用量对头发表面形貌的影响

由表 1 可知,随着双氧水用量增加,头发的断裂强力有所下降,断裂伸长率有所增大。双氧水用量增大到 6% 后,继续增大双氧水用量,头发的断裂强力下降明显。由图 2 可以看出,双氧水用量为 5% 时,头发鳞片层损伤不大,双氧水用量为 7% 时,头

发的鳞片层受到明显的损伤。这是因为,头发属于蛋白质纤维,在氧化剂双氧水的作用下,头发肽链间的交联会受到破坏,还可能使蛋白质大分子中的肽键水解<sup>[10]</sup>,从而导致断裂强力下降,断裂伸长率增大。随着双氧水用量增加,染色后头发的颜色变深,但双氧水用量从 5% 提高到 6% 染色后头发的颜色变化不大,双氧水用量提高到 7% 后,染色后头发颜色变深,但头发强力损失较大,考虑到双氧水用量越大,预处理时对头皮的刺激越大,且使头发的损伤程度增大,双氧水用量以 5% 为佳。

### 2.3 双氧水活化剂用量的影响

按照 1.2.1、1.2.2 的工艺处方及工艺流程染发,其中,预处理工艺为:双氧水 5%,膨化剂 A 10%,10% 羟乙基纤维素原糊 53%,pH 值 9,于 45 ℃ 条件下处理 50 min。双氧水活化剂用量对头发拉伸性能及染色效果的影响见表 2。

表2 双氧水活化剂用量对头发拉伸性能及染色效果的影响

双氧水活化剂用量 / %	断裂强力 / cN	断裂伸长率 / %	染色后头发颜色
0.2	165.8	42.20	褐色
0.3	165.2	42.36	褐色
0.4	163.6	42.24	深褐色
0.5	162.3	42.48	黑色
0.6	161.9	43.06	黑色

双氧水活化剂能促进双氧水分解,降低分解温度,使双氧水生成活性较强的基团,充分发挥双氧水的氧化作用。由表 2 可以看出,随着双氧水活化剂用量增加,头发的断裂强力有所下降,但下降不明显,断裂伸长率变化不明显。随着双氧水活化剂用量增加,染色后头发的颜色变深,双氧水活化剂用量提高到 0.5% 后,继续提高双氧水活化剂用量,染色后头发颜色不再变深,为此双氧水活化剂用量以 0.5% 为佳。

### 2.4 pH 值的影响

按照 1.2.1、1.2.2 的工艺处方及工艺流程染发,其中,预处理工艺为:双氧水 5%,双氧水活化剂 0.5%,膨化剂 A 10%,10% 羟乙基纤维素原糊 53%,于 45 ℃ 条件下处理 50 min。pH 值对头发拉伸性能及染色效果的影响见表 3。

表3 pH 值对头发拉伸性能及染色效果的影响

pH 值	断裂强力 / cN	断裂伸长率 / %	染色后头发颜色
6	164.2	41.96	淡黄褐色
7	164.5	42.07	淡黄褐色
8	163.5	42.15	黄褐色
9	162.7	42.23	黑色
10	161.8	42.36	黑色

由表3可以看出,随着pH值的升高,头发的断裂强力和断裂伸长率变化不大,染色后头发的颜色逐渐变深。这是因为,在酸性及中性条件下双氧水比较稳定,而且头发表面的鳞片层在酸性及中性条件下膨化程度低,鳞片层阻碍了诃子色素从头发表面向头发内部扩散。在碱性条件下,双氧水活性提高,而且碱与膨化剂协同作用可以提高头发表面鳞片层的膨化度,从而提高头发的得色量,pH值为9和10时,头发的颜色没有明显的变化,考虑到碱性越强,对头皮的刺激越大,预处理pH值9为佳。

### 2.5 预处理时间的影响

按照1.2.1、1.2.2的工艺处方及工艺流程染发,其中,预处理工艺为:双氧水5%、双氧水活化剂0.5%、膨化剂A 10%、10%羟乙基纤维素原糊53%、pH值9,于45℃条件下处理。预处理时间对头发拉伸性能及染色效果的影响见表4。

表4 预处理时间对头发拉伸性能及染色效果的影响

时间/min	断裂强力/cN	断裂伸长率/%	染色后头发颜色
30	165.9	41.95	褐色
40	164.2	42.16	深褐色
50	162.5	42.38	黑色
60	161.9	42.72	黑色

由表4可以看出,随着预处理时间延长,头发的断裂强力有所下降,断裂伸长率稍微增大,染得头发颜色变深。这是因为,头发属于蛋白质纤维,在氧化剂双氧水的作用下,头发肽链间的交联会受到破坏,还可能使蛋白质大分子中的肽键水解<sup>[10]</sup>,从而导致强力下降,断裂伸长率增大,随着时间延长,双氧水的作用越充分。此外,在碱、双氧水和膨化剂的协同作用下,随预处理时间延长,头发鳞片层的膨化程度提高,有利于诃子色素扩散通过头发表面的鳞片层到达皮质层,诃子色素的上染百分率提高,头发颜色变深。预处理时间延长到50min后,继续延长预处理时间,头发的颜色没有明显变化,因此,预处理时间以50min为佳。

### 2.6 染色头发的颜色特征值及色牢度

按照1.2.1、1.2.2的工艺处方及工艺流程染发,其中,预处理工艺为:双氧水5%、双氧水活化剂0.5%、膨化剂A 10%、10%羟乙基纤维素原糊53%、pH值9,于45℃条件下处理50min。染得头发的颜色特征值见表5,色牢度见图3。

由表5可知,染色后头发的亮度值 $L^*$ 、红绿色度值 $a^*$ 、黄蓝色度值 $b^*$ 、鲜艳度值 $c^*$ 均很小,说明所染颜色为黑色,不鲜艳。 $K/S$ 值大,说明染得的黑色较深。由图3可知,随洗涤次数增多,色差值

$\Delta E$ 增大,洗涤次数大于8次后,随洗涤次数增多,色差值变化不大,这是因为,洗涤时一部分分布在头发表面的染料分子被洗去,随洗涤次数增加,头发表面的染料分子减少,渗透到头发内部的染料分子不易洗掉,色牢度好。

表5 染色头发的颜色特征值

$K/S$ 值	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$
20.288	15.773	1.680	0.795	1.858

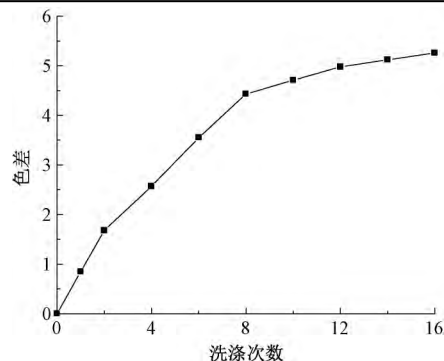


图3 头发的色牢度

## 3 结论

染发最佳预处理工艺条件为:双氧水用量5%、双氧水活化剂用量0.5%、膨化剂A用量10%、10%羟乙基纤维素原糊用量53%、pH值9,于45℃处理50min。采用最佳预处理工艺后,染成的黑发,具有良好的色牢度。

### 参考文献:

- [1] 金丽君,陆翊平.长期使用和接触染发剂对人体健康的影响[J].医学动物防制,2011,27(10):917-918.
- [2] KIM K, KABIR E, JAHAN S A. The use of personal hair dye and its implications for human health [J]. Environment International, 2016, 89-90: 222-227.
- [3] 宋慧君,高玉梅,王明,等.蚕丝织物的诃子色素染色工艺[J].丝绸,2017,54(5):1-5.
- [4] 宋慧君,吴艳菊,贾佩,等.葡萄色素对羊毛的染色研究[J].毛纺科技,2017,45(6):32-35.
- [5] 贾梦莉,王春梅.肉桂皮提取液对羊毛织物的直接染色[J].毛纺科技,2017,45(3):20-24.
- [6] 刘杰.八角茎叶提取物对羊毛和蚕丝上染的应用探讨[J].毛纺科技,2016,44(8):40-43.
- [7] 于飞,王炳,张建波,等.稀土在头发染色中的应用工艺研究[J].稀土,2007,28(6):75-77.
- [8] 汪茹.新型天然色素染发剂制备及其染色理论的初步研究[D].无锡:江南大学,2011.
- [9] 张伟,罗雯.3-羟基-4-甲基苯胺对头发的无氨染色研究[J].现代化工,2014,34(6):70-71.
- [10] 蔡再生.纤维化学与物理[M].北京:中国纺织出版社,2014:194-240.