

# 磁性壳聚糖改性蚕丝织物吸附花青素的性能研究

宋孝滨, 吴 优, 祁珍明, 何雪梅

(盐城工学院 纺织服装学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:** 采用水热法制备磁性氧化铁壳聚糖杂化溶胶并对蚕丝进行表面处理。用全反射红外光谱和扫描电镜对改性蚕丝表面进行结构表征, 研究不同染色条件对改性蚕丝吸附天然花青素性能的影响。结果表明: 处理后蚕丝的表面粗糙度有所增加, 存在壳聚糖包覆的磁性氧化铁纳米微粒。在花青素质量浓度 1.2 g/L, 染色温度 80℃, 染色时间 60 min 的条件下, 当染液 pH 为 6.72 时, 改性蚕丝织物可获得较高的 K/S 值。

**关键词:** 壳聚糖; 氧化铁; 蚕丝织物; 表面改性; 染色; 花青素

中图分类号: TS101.923

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)04-0004-04

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.04.002

## Adsorption properties on natural anthocyanins of magnetic-chitosan modified silk

SONG Xiaobang, WU You, QI Zhenming, HE Xuemei

(School of Textiles and Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

**Abstract:** The chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid sol is prepared by hydrothermal method and used to silk surface modification. Structure characterization of modified silk is carried out by infrared spectroscopy and SEM. The effect of dyeing conditions on the dyeing properties of modified silk is studied. The results show that the surface roughness of the silk increases and chitosan coated magnetic iron oxide nanoparticles can be detected after treatment. The modified silk can obtain better color depth (K/S) apparent when dyeing at 80℃ for 60 min with pH value of 6.72 and anthocyanin dye dosage of 1.2 g/L.

**Key words:** chitosan; iron oxide; silk fabric; surface modification; dyeing; anthocyanin

纳米有机/无机杂化材料通过两种或多种材料的功能复合, 在结构和性能上结合了无机材料的高强度、高熔点、高稳定性和有机材料的柔软、可修饰、低密度等优点, 具有优良的机械、热、电、磁等性能, 能赋予纺织品新的功能, 同时也提高了产品的附加值, 因而受到人们的普遍关注<sup>[1-2]</sup>。壳聚糖含有活泼基团 -OH、-NH<sub>2</sub>, 生物相容性、生物降解性、成膜性良好, 可以和大多数无机纳米颗粒制备杂化材料<sup>[3-4]</sup>。国内外关于制备壳聚糖有机无机杂化材料沉积在纺织品表面制备功能化纺织品, 以提高纺织品物理机械性能、防护性能及染色性能的报道较多<sup>[5-6]</sup>。比如 Abdelgawad 等人<sup>[7]</sup>报道了用壳多糖负载银纳米粒子与聚乙烯醇混合制备了能降低或阻止好氧菌生长的抗菌纤维。Niu 等人<sup>[8]</sup>在羊毛纤维上沉积壳聚糖涂覆的银负载纳米 SiO<sub>2</sub> 制备抗菌复合材料。何雪梅等人<sup>[9-11]</sup>研究了壳聚糖氨基磺酸/硅、壳聚糖/TiO<sub>2</sub>、壳聚糖/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的复合溶胶分别在羊毛、棉纤维上的浸渍沉积现象, 发现纤维表面沉积的杂化材料有助于纤维对染料的吸附, 从而提高纤

维的色牢度。

花青素是近年来研究比较多的一种植物水溶性色素, 由于其具有抗氧化能力, 可改善血液循环、抑制炎症与过敏, 因而受到关注<sup>[12]</sup>。但天然染料与纤维之间亲和力低, 着色率与色牢度低, 在染整加工过程中, 往往需借助传统的媒染剂如重金属等才能促进上染固着, 而重金属对环境存在污染, 对人体不利<sup>[13-14]</sup>。为了促进天然花青素染料的上染, 本文利用壳聚糖为模板, 用多糖活性物质将铁盐还原为纳米磁性氧化物, 制备了磁性纳米氧化铁壳聚糖杂化溶胶, 并用于处理蚕丝织物。利用来源于葡萄籽的天然花青素对处理前后的蚕丝进行染色, 研究不同的染色条件对天然花青素染色性能的影响, 以期获得简单有效的蚕丝染色方法, 进一步改善天然染料花青素在蚕丝纤维表面的上染吸附性能, 减少蚕丝印染加工过程中的环境污染。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及助剂

试验原料为蚕丝织物。助剂: 三氯化铁, AR, 国药集团化学试剂有限公司产; 乙二醇, AR, 江苏彤晟化学试剂有限公司产; 无水乙酸钠, AR, 宜兴市亚盛化工厂产; 壳聚糖, CS, 商业用品, 国药集团化学试剂有限公司产; KH560, AR, 盐城市仁博硅化学有限公司产; 冰醋酸, AR, 天津市大茂化学试剂厂产; 磷酸, AR, 江苏

收稿日期: 2017-09-18

基金项目: 江苏省科技厅科技支撑计划项目(BY2016065-25); 江苏省海洋滩涂生物化学与生物技术重点实验室开放项目(K2016-09)

作者简介: 宋孝滨(1969—), 男, 教授, 主要从事生态纺织复合材料的制备及加工。

通信作者: 何雪梅。E-mail: hexuemei@ycit.cn。

彤晟化学试剂有限公司产;硼酸,AR,天津市博迪化工有限公司产;氢氧化钠,AR,江苏彤晟化学试剂有限公司产;花青素,商业染料,长沙荣奇生物科技有限公司产。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 磁性氧化铁壳聚糖杂化溶液的制备及对蚕丝的处理

将1 g壳聚糖溶于盛有98 mL蒸馏水的烧杯中,并加入2 mL冰醋酸。将烧杯置于磁力搅拌器内,在室温下搅拌,直至壳聚糖完全溶解,溶液呈透明状,放置备用。取2.7 g氯化铁加入80 mL乙二醇中,于室温下放入磁力搅拌器中搅拌,直至氯化铁全部溶解,溶液呈黄色透明状。再称取7.2 g醋酸钠,边搅拌边加入氯化铁溶液中,直到该溶液变成浓稠均匀的棕黄色,获得氧化铁溶液,备用<sup>[15-16]</sup>。将制得的壳聚糖溶液边搅拌边缓慢加入到磁性纳米氧化铁溶液中,观察可发现,混合溶液由最初的黄棕色慢慢变成了透明的酒红色,即得磁性氧化铁壳聚糖杂化溶液。温度45℃时,在恒温振荡染色机上用此溶液处理蚕丝织物50 min,水洗,烘干,待用。

### 1.2.2 花青素染色工艺

染色工艺处方:染料质量浓度0.1~4 g/L,染色温度40℃~90℃,染色时间15~240 min,pH 2~7,浴比1:50,采用三酸溶液(2.71 mL 85%正磷酸、2.36 mL 冰乙酸、2.47 g 硼酸配制成1 000 mL混酸溶液)和0.2 mol/L的NaOH溶液调节染料pH。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 表观深度( $K/S$ )的测定

在Color-Eye 7000A型电脑测色配色测试系统上测定表观色深 $K/S$ 值,采用D65光源,10°视场。每个样品在不同位置测试4次,测定染色样品在其最大吸收波长处的值,见式(1)<sup>[14]</sup>:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

式中: $R$ ——染样透射时的反射率;

$K$ ——染样的吸收系数;

$S$ ——散射系数;

$K/S$ ——表面染色深度

### 1.3.2 全反射红外光谱

采用NEXUS-670型红外光谱仪(美国NICOLET公司),利用KBr压片法,在400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内进行分析。

### 1.3.3 扫描电镜 SEM

使用FEI Quanta 200型扫描电镜来观察蚕丝织物纤维的纵向形态。测试的纤维材料用金进行喷溅,操作电压为15 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATR全反射红外光谱图

经磁性氧化铁壳聚糖复合物处理的蚕丝织物的全反射红外光谱图见图1。

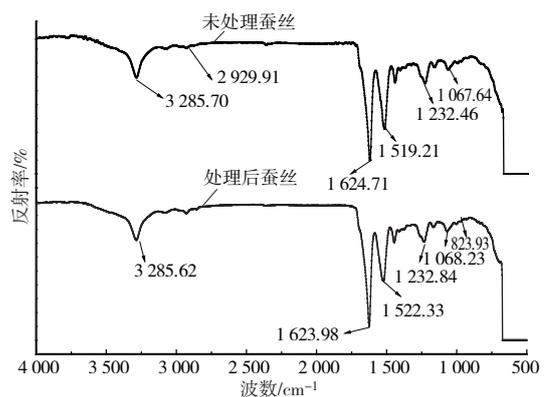
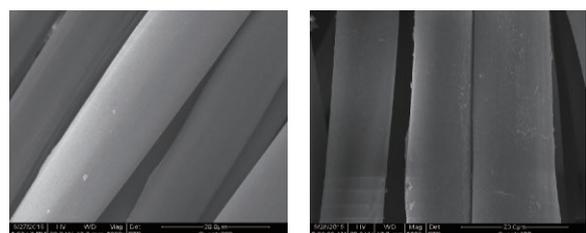


图1 蚕丝处理前后全反射红外光谱图

在图1中,未处理蚕丝纤维织物在1 624  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的特征峰属于蚕丝蛋白酰胺I形式(CO伸缩振动),在1 519.29  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的是蚕丝蛋白酰胺II特征吸收(CN伸缩振动),1 232.46  $\text{cm}^{-1}$ 处是酰胺III的特征吸收(NH面内变形振动)。壳聚糖/氧化铁改性后的蚕丝蛋白的酰胺I、酰胺II、酰胺III分别在1 623.98、1 522.33、1 232.8  $\text{cm}^{-1}$ 处出现。同时在1 001  $\text{cm}^{-1}$ 及823  $\text{cm}^{-1}$ 处分别出现新的吸收峰,是纳米氧化铁壳聚糖复合物在纤维表面的沉积,属于壳聚糖的C-O-C及Fe-O的特征吸收<sup>[15]</sup>。说明杂化溶胶在纤维表面的沉积引入了新的官能团,有助于之后对天然色素的吸附。

### 2.2 蚕丝表面形态

利用扫描电镜对处理前后蚕丝纤维的表面形态进行分析,结果见图2。



(a) 处理前

(b) 处理后

图2 处理前后蚕丝纤维的表面形态

由图2可知,处理前的蚕丝纤维表面比较光滑平整,而磁性纳米氧化铁壳聚糖复合物处理后的蚕丝表面较粗糙,有明显的纳米微粒沉积。在酸性条件下,壳聚糖分子中的氢键被破坏,分子间距离增大,分子链呈扩张状态,壳聚糖溶解性增强。壳聚糖/氧化铁处理的纤维表面有薄膜沉积,纤维表面活性基团如 $\text{NH}_2$ 、磁性基团 $-\text{Fe}-\text{O}$ 都有助于对染料的吸附。聚合物沉积在纤维表面形成一层杂化薄膜,能增大蚕丝纤维的表面积,从而增大吸附染料分子的几率。

## 2.3 染色工艺对表面改性蚕丝织物的影响

### 2.3.1 染色温度

染色温度分别为 $40^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $90^\circ\text{C}$ ,染色时间为60 min时,蚕丝织物改性前后色深值的变化见图3。

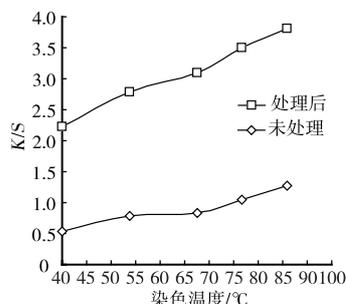


图3 染色温度对蚕丝织物 $K/S$ 值的影响

由图3可知,对于天然染料花青素染色,随着染色温度增加,处理前后织物表面的色深值( $K/S$ )均呈增加趋势。经过磁性纳米氧化铁壳聚糖沉积修饰的织物,不仅比表面积增加,同时引入了 $-\text{Fe}-\text{O}$ 磁性基团、氨基等活性基团,增强了染料与纤维之间的作用力,促进了对花青素的吸附。故而纤维表面染色后的 $K/S$ 值增加更快。考虑到节约能源,选择染色温度为 $80^\circ\text{C}$ 。

### 2.3.2 染料质量浓度

当染料质量浓度分别为0.08、0.24、0.48、0.72、0.8、0.96、1.2、1.6 g/L时,处理前后蚕丝织物 $K/S$ 值见图4。

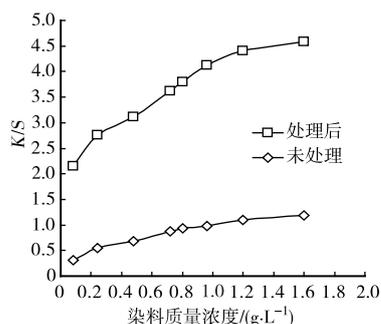


图4 染料质量浓度对蚕丝织物 $K/S$ 值的影响

从图4可以看出,随着天然染料花青素质量浓度

的增加,未处理织物的 $K/S$ 值增加,但增加缓慢,说明天然花青素染料染深性不佳。而经过处理的织物,随着染液质量浓度的增加, $K/S$ 值呈明显增加趋势,这是因为磁性氧化铁壳聚糖复合物的沉积增强了纤维表面与染料之间的相互作用,对花青素的吸附能力增强。综合考虑,比较合适的染料质量浓度为1.2 g/L。

### 2.3.3 染液 pH

调节染液pH分别为1.81、2.21、3.29、4.56、6.72,对蚕丝织物改性前后 $K/S$ 值进行研究,结果见图5。

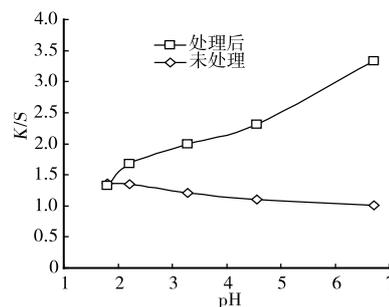


图5 pH对蚕丝织物 $K/S$ 值的影响

由图5可见,对于未处理织物, $K/S$ 值随着pH的增加呈下降趋势,可能是由于溶液pH增加,纤维表面的负电荷增加,花青素在碱性溶液中,负电性增强,两者之间排斥力增强,导致织物对花青素吸附减弱, $K/S$ 值下降。对于处理后织物,随着pH增加, $K/S$ 值呈上升趋势。这可能是因为pH增加,使壳聚糖包覆的磁性纳米粒子表面带有更多的负电荷,在纤维表面引入更多的羟基,增强了纤维与染料之间的作用力,促进了织物对染料的吸附, $K/S$ 值随之增加。但对于蚕丝织物来说,碱性太强会对纤维的强力造成损伤,因此pH选择6.72较为适宜。

### 2.3.4 染色时间

取一定量处理前后的蚕丝织物,在浴比1:50,花青素染色温度 $80^\circ\text{C}$ ,染料质量浓度1.2 g/L,染色pH为6.72的条件下,改变染色时间为15、30、45、60、90、120、150、180、210、240 min,对染色织物 $K/S$ 值进行测试,结果见图6。可见,随着吸附时间的增加,处理前后织物对花青素的吸附均增加, $K/S$ 值也增加。其中处理后的织物表现出更强的吸附染料性能, $K/S$ 值增加明显。磁性氧化铁壳聚糖沉积在纤维表面,由于壳聚糖中游离氨基的存在,花青素是多酚类染料,吸附时间越长,氨基和染料结合形成的氢键越多,因此吸附染料越多。在同等条件下随着吸附时间延长,织物 $K/S$ 值越大。综合考虑,选择染色时间为60 min。

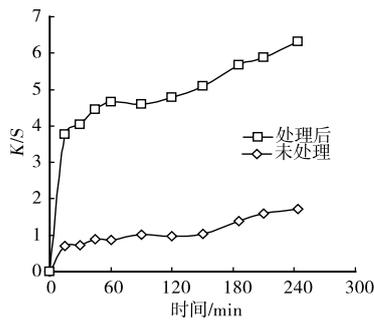


图6 染色时间对蚕丝织物 K/S 值的影响

### 3 结语

本文通过用磁性纳米氧化铁壳聚糖杂化溶液对蚕丝织物进行改性处理,对处理前后的蚕丝织物进行染色,得出结论:经磁性纳米氧化铁壳聚糖处理后的蚕丝纤维对天然染料花青素的吸附明显增强;当染色温度为 80℃,花青素染液质量浓度为 1.2 g/L,染色 pH 为 6.72,染色时间为 60 min 时,织物有较高的 K/S 值,这与磁性纳米氧化铁壳聚糖修饰蚕丝蛋白纤维与花青素染料之间的相互作用增强有关。



#### 参考文献:

- [1] 殷允杰,王潮霞.纺织品溶胶功能改性研究进展[J].材料导报,2013,27(3):55-58.
- [2] 刘理璋,赵莹,廖晓华,等.功能纺织品[J].染整技术,2013,35(1):7-11.
- [3] QIAN L,ZHANG H.Green synthesis of chitosan-based nanofibers and their applications[J].Green Chemistry,2010(12):1207.
- [4] ZHANG H,ZHU H.Preparation of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on polyamide fabric[J].Applied Surface Science,2012(258):10034-10041.
- [5] MUZZARELLI C,MUZZARELLI R A A.Natural and artificial chitosan-inorganic composites[J].Journal of Inorganic Biochemistry,2002(92):89-94.
- [6] ABDEL M,ABDEL R,HRDINA R,et al.Antibacterial cotton fabrics treated with core-shell nanoparticles[J].Int J Biol Macromol 2012(50):1245-1253.
- [7] ABDELGAWAD A M,HUDSON S M,ROJAS O J.Antimicrobial wound dressing nanofiber mats from multicomponent (chitosan/silver-NPs/polyvinyl alcohol) systems[J].Carbohydr Polym,2014(100):166-178.
- [8] NIU M,LIU X,DAI J,et al.The structure of wool fibers grafted with chitosan coated Ag-loading nano-SiO<sub>2</sub> antibacterial composites[J].Fibers and Polymers,2010(11):1201-1203.
- [9] 何雪梅,谢孔良.壳聚糖硅杂化体系对羊毛结构及染色性能的影响[J].毛纺科技,2012,40(3):9-12.
- [10] 何雪梅.壳聚糖-氨基磺酸硅杂化体系处理的羊毛织物染色性能[J].毛纺科技,2012,40(7):35-39.
- [11] 何雪梅,谢孔良.磁性壳聚糖涂覆的棉织物对活性染料吸附性能[J].纺织导报,2012(2):81-82.
- [12] 田喜强,董艳萍,马松艳,等.紫薯花青素的稳定性及其抗氧化性研究[J].食品工业,2014,35(8):49-51.
- [13] 王华印,胡志华,周文龙.花青素类天然染料研究现状及展望[J].现代纺织技术,2013(6):55-58.
- [14] 何雪梅,周成兵,徐惠栋.壳聚糖/钛杂化溶胶改性蚕丝织物的花青素染色[J].印染,2015(16):16-17.
- [15] 王家宏,郑寿荣,刘凤玲,等.磁性壳聚糖去除水中腐殖酸的研究[J].无机化学学报,2010(26):1761-1767.
- [16] DENG Y,CAI Y,SUN Z,et al.Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: A highly integrated catalyst system[J].J Am Chem Soc,2010(132):8466-8473.

## “正家”牛奶蛋白纤维

上海正家牛奶丝科技有限公司的专家们付出多年心力,科技攻关,致力于改良纤维,并已为国际纺织行业中树立了一个新的里程碑——“正家”牛奶蛋白纤维。牛奶蛋白纤维是纺织原料中的高科技新型纤维,在国内为首创。牛奶蛋白纤维的出现改变了动物蛋白纤维的传统定义,它是天然与科技的完美结合,符合了现代生活的高品质需要。

“正家”牛奶蛋白纤维经国家毛纺织产品质量检验测试中心(上海)测试鉴定,pH 为 6.80,呈微酸性,与皮肤保持一致,也不含致癌偶氮染料,完全符合欧共体提出的纺织品生化标准 ECO-100 规定的“出口纺织品呈中性或微酸性”及“禁用致癌偶氮染料”的规定。

“正家”牛奶纤维产品在我国为首创,并获国家专利,被列入上海市高新技术 A 级转化项目。正家牛奶纤维面料为国际流行面料。

公司名称:上海正家牛奶丝科技有限公司 公司地址:延安西路 2299 号上海世贸商城 7D06 室  
E-mail:zhengyu@milkfashion.com