DOI: 10.13475/j.fzxb.20150803309

香云纱工艺中晒莨工序的染色机制

李维贤
(华南农业大学 艺术学院, 广东 广州 510642)

摘 要 采用高效液相色谱、红外光谱等测试手段,考察香云纱工艺中晒莨工序前后薯莨单宁组分与结构的变化、纤维材料结构的变化情况,结合植物多酚化学理论,探讨晒莨工序的染色作用机制。研究结果表明:在晒莨工序中,曝晒使薯莨单宁氧化形成醌式结构而显棕色,随着浸染、曝晒次数的增多,晒坯表面的颜色不断加深,最终变为棕色或棕红色。疏水键-氢键多点结合可能是薯莨单宁与丝、棉、麻等纤维结合的共同方式;化学结构的不同使得各种纤维与薯莨单宁结合的数量、强度差异很大,因而影响染色牢度。蚕丝结构中含有疏水性氨基酸以及众多的氢键结合点,可形成大量的疏水键-氢键结合,因此可获得良好的加工效果。丝绸加工效果好的另外2个原因可能是薯莨单宁与蚕丝蛋白形成共价键结合,以及蚕丝丰富的原纤结构,使得薯莨单宁与蚕丝的结合点显著多于其他纤维。

关键词 香云纱;染色机制;晒莨;过泥;薯莨
中图分类号: TS 193.1 **文献标志码:** A

Dyeing mechanism of sunning process in production of gambiered Guangdong silk

LI Weixian
(*School of Arts, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong* 510642, *China*)

Abstract To investigate the dyeing mechanism of the sunning process, the chemical constructive changes of dioscorea cirrhosa tannin and fibers before and after processing were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and infrared spectroscopy (IR). According to the test results and in combination with plant polyphenols chemical theory, it shows that firstly, during the sunning process, dioscorea cirrhosa tannin was oxidized and converted to quinoid structure by solarization. With the deepening of the process, the surface color of the fabric became darker, eventually became brown or brownish red; secondly, the multipoint combination of hydrophobic bond and hydrogen bond may be the common mode in which Dioscorea cirrhosa tannin combined with silk, cotton and hemp fiber. The number and strength of combination varied greatly with the difference of fibers´ chemical structure, thus affecting dyeing fastness. Hydrophobic amino acids and many combining sites for hydrogen bonding were contained in silk structure, so that a large number of hydrophobic bonding and hydrogen bonding could be formed, and a better processing effect could be achieved; and thirdly, the other two possible factors contributing to silk´s good processing effect were, respectively, the covalent bonds between tannin and silk, and the richness of silk´s fibrillar structure, which significantly increased the bonding points between silk and tannin, compared with the other fibers.

Keywords gambiered Guangdong silk; dyeing machanism; sunning; mudding; dioscorea cirrhosa

收稿日期: 2015-07-31 **修回日期:** 2015-11-14
基金项目: 教育部人文社会科学研究项目(11YJA760038)
作者简介: 李维贤(1967—),女,副教授,博士。研究方向为植物染料与传统印染工艺、服装史论。E-mail: lilaoshi@scau.edu.cn。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

香云纱染整技艺是我国广东省特有的一种传统手工染整工艺。因以野生植物薯莨的块状根茎为染料，且主要通过反复浸染、曝晒完成加工，故行业内多以“晒莨”或“晒”字称谓相关生产术语，如“晒莨”“晒坯”(坯布)“晒莨业”“晒莨厂”“晒地”(生产场地)等；而对产品多冠以“薯莨”或“莨”字，例如薯莨纱、薯莨绸、薯莨布等。传统的晒坯主要是丝绸，分为绸与纱 2 大类，绸类多为平纹绸，纱则为各种满幅小提花的绞经纱，成品分别称为薯莨绸、薯莨纱，简称莨绸、莨纱，莨纱绸即为二者的统称。其中薯莨纱不仅具有莨纱绸类产品的外观风格，即：面黑背棕、质地挺爽，而且穿着更为舒爽透气，是历史上著名的经典产品之一，曾以香云纱之名长期畅销全国及东南亚地区。也因其传播之广，存在以香云纱代称莨纱绸产品，香云纱工艺的得名也源于此。2007、2008 年香云纱工艺分别被列为广东省和国家级非物质文化遗产，均以“香云纱染整技艺”为名。为便于行文，本文简称为香云纱工艺，指莨纱绸的传统制作工艺。

香云纱工艺流程很长，其中最主要的工序是晒莨和过泥。晒莨是以薯莨块茎的水溶液(称为莨水)浸染坯布后平铺于草地上曝晒(因之而得晒莨之名)，晒干后再浸染，然后再曝晒，浸染与曝晒反复数十次，直至晒坯的正面(曝晒面)变成棕红色，并形成明显涂层时方结束浸染与曝晒，即完成晒莨工序。过泥是在经过晒莨工序加工的晒坯的正面涂覆特定的泥糊，静置若干时间后，洗去泥糊、晒干，完成过泥工序。经过晒莨工序的反复浸染、曝晒，织物被染色的同时在正面形成涂层；再经过过泥工序加工，织物正面变成黑色，而背面保持棕色不变。经过整个流程加工，织物最终获得双面异色的染色效果及涂层效果[1]。

本文采用高效液相色谱、红外光谱技术，分析薯莨单宁与纤维在晒莨前后的结构变化，根据植物多酚化学理论，研究香云纱染整技艺中晒莨工序的染色机制。

1 实验部分

1.1 实验材料与制样方法

表 1 示出坯布的规格参数。其中练白品为实验材料，于 7 月至 9 月晴天的上午 10 点到下午 4 点在晒莨工作人员指导下按传统工艺进行晒莨、过泥加工，洗泥后再浸染莨水 1 次，晒干后卷装存放 6 个月后为成品[1]。实验中留取练白品、完成晒莨工序的半成品(称为晒莨品或晒莨半成品)、成品作为试样。

表 1 坯布规格

Tab. 1 Grey fabric specification parameters

练白品名称	组织	密度/(根·(10 cm)$^{-1}$)		面密度/(g·m^{-2})	幅宽/cm
		纬向	纬向		
11205 电力纺	平纹	418	418	66	92.5
棉平布	平纹	152	152	194	160.0
白色锦纶织物	纬平	–	–	–	–

注：电力纺经纬纱均为桑蚕丝。

薯莨单宁结晶的制备方法：取香云纱生产所用的薯莨块茎鲜样，用不锈钢刀削皮，切碎直径约为 2 mm的颗粒，以高纯水为溶剂，以料液比 1∶6振荡浸提 45 min 后过滤，将滤液放入冰箱 4 ℃环境下放置 12 h，倾倒出上清液；再放置 12 h，取上清液，如此处理 4 次，用高速离心机离心，取上清液倒入表面皿，放入冷风冰箱中存放，直至水分完全挥发，获得薯莨结晶，用于高效液相色谱分析和红外光谱分析。

1.2 高效液相色谱分析

将薯莨结晶碾成粉末，曝晒若干时间后取样，进行高效液相色谱(HPLC)分析。按 1.1.2 的制备方法，经过滤、4 次沉淀、高速离心后制得薯莨块茎鲜样的水提取液，采用 Agilent1100 型高效液相色谱仪作 HPLC 分析。

色谱条件。色谱柱 CAPCELL PAK C_{18} UG120，4.6 mm × 100 mm，3 μm；洗脱液：A 液为 H_2O(0.5% H_3PO_4)，B 液为 CH_3OH；流速：0.8 mL/min；洗脱梯度：0 ~ 10 min B 液由 18% 增加至 24%，10 ~ 25 min B 液由 24% 增加至 70%，25 ~ 35 min 70% B 液，35 ~ 40 min 100% B 液；检测：DAD，Sig 值为280 nm；进样量 20 μL；柱温 30 ℃。

1.3 红外光谱分析

拆解练白品中的丝线，剪成 1 mm 以下的碎仪屑，制成 KBr 压片，用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)进行扫描分析。薯莨单宁结晶真空干燥后制成 KBr 压片，进行 FT-IR 分析。对练白品、晒莨半成品、成品的正、反面进行衰减全反射红外光谱(ATR)分析。红外光谱仪：Bruker 光谱仪器公司生产的 Vector33 型红外光谱仪。

2 测试结果与讨论

香云纱工艺所用的薯莨块茎含有淀粉、纤维素

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和单宁等物质,其中起染色、涂层作用的关键物质是单宁。薯莨单宁属于缩合单宁,是由一系列组成相近的植物多酚组成的混合物[2-3]。薯莨单宁具有植物多酚的通性,例如与蛋白质分子形成多点交联、与金属离子的络合反应,以及显色性等。

在晒莨工序中,薯莨单宁的组成、结构所发生的变化,与晒莨的染色反应密切相关,因此,可通过考察晒莨工序前后薯莨单宁组分与结构的变化、纤维材料结构的变化情况,结合植物多酚化学理论,阐释晒莨工序的染色机制。本文主要采用高效液相色谱、红外光谱技术分析晒莨过程中薯莨单宁和纤维的组成与结构变化。

2.1　晒莨对薯莨单宁组分的影响

为明确晒莨工序之后薯莨单宁的组成变化情况,对薯莨单宁进行模拟晒莨实验,方法是: 在香云纱生产季将薯莨结晶置于烈日下累积曝晒 12 h(相当于晒莨 16 次的日晒量),留取样品,再继续曝晒 12 h,共累积曝晒 24 h(相当于晒莨 32 次的日晒量),留取样品。然后对薯莨单宁的水提液、2 种曝晒后的薯莨单宁样品进行高效液相色谱分析,结果如图 1 所示。

薯莨单宁属于多聚原花青定型缩合单宁,是由单体儿茶素和儿茶素多聚体组成混合物[2],其数均相对分子质量约为 4 800,聚合度约为 16; 除(+)-儿茶素、(+)-表儿茶素 2 种单体外,薯莨单宁还含有二聚体、三聚体、四聚体等多种组分[2-4]。HPLC 谱中不同流出时间的峰代表不同相对分子质量的组分,先流出的相对分子质量低,后流出的相对分子质量高; 峰高代表组分的含量,含量多则峰强高。图 1 所示的谱图右边的宽峰为儿茶素的多聚体混合物,宽峰前的众多单峰是儿茶素二聚体以下的混合物。比较上述 3 张谱图可知,未曝晒、曝晒 12 h、曝晒 24 h 等 3 种薯莨单宁的出峰时间、峰形很相似,说明薯莨单宁的组成成分在曝晒前后基本无变化,即晒莨工序的反复浸染、曝晒并未改变薯莨单宁的成分,其主体结构变化不大。

2.2　晒莨前后红外光谱分析

高效液相色谱分析表明晒莨工序未改变薯莨单宁的组成成分。为探究导致晒莨后织物被染成棕红色的原因,再用红外光谱考察晒莨前后薯莨单宁、纤维结构的变化情况。

选择儿茶素(薯莨单宁的单体)、苯醌为标准物质,将晒莨工序前后织物、薯莨单宁的红外光谱图与标准物进行比对,分析各个吸收谱带的波数、波形和

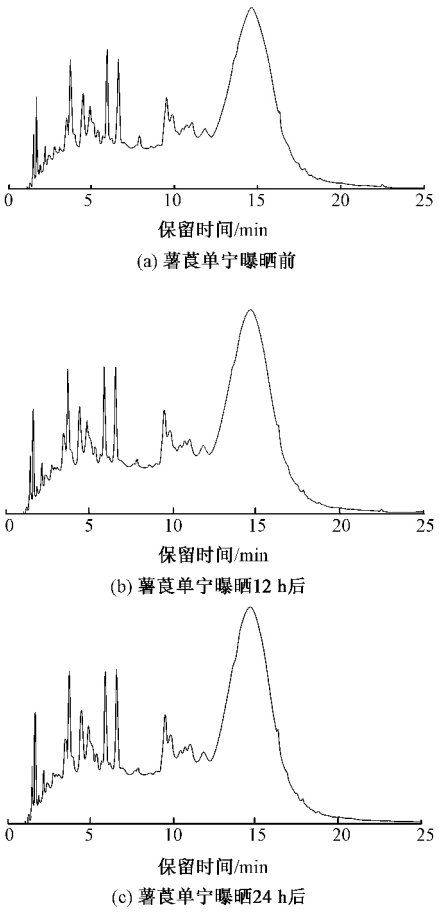


图 1　薯莨单宁曝晒前后的 HPLC 谱图

Fig. 1　HPLC spectra of dioscorea cirrhosa tannin. (a) Before being solarized; (b) After being solarized for 12 hours; (c) After being solarized for 24 hours

强度变化,确定晒莨工序后纤维、薯莨单宁的基团结构的变化情况,判断生成或消失了哪些物质,据此探讨晒莨工序可能的染色机制。香云纱工艺是一种兼具涂层效果的染色工艺,因此采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)与衰减全反射红外技术(ATR)进行研究。

2.2.1　练白品与薯莨单宁的红外光谱特征

对实验所用练白品(晒坯)及薯莨结晶进行红外光谱分析,所得谱图如图 2 ~ 4 所示。其中图 2(a)、(b)分别为丝织物练白品的 ATR 和 FT-IR 谱图; 图 3、4 分别为棉练白品和锦纶练白织物的 ATR 谱图。

在丝织物练白品的 ATR 谱图(见图 2(a))上可看到 3 281 cm^{-1} 处附近的 N—H 伸缩振动吸收峰,在 1 623 cm^{-1} 处附近为酰胺键中 C═O 羰基的伸缩振动吸收峰,1 519 cm^{-1} 处附近为苯环的骨架振动吸收峰,1 067 cm^{-1} 处附近为 C—C 的伸缩振动。这与蚕丝的特征吸收峰相吻合[5],这些都表明了电力纺练白品的主要成分为蚕丝(蛋白质)。丝织物练

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

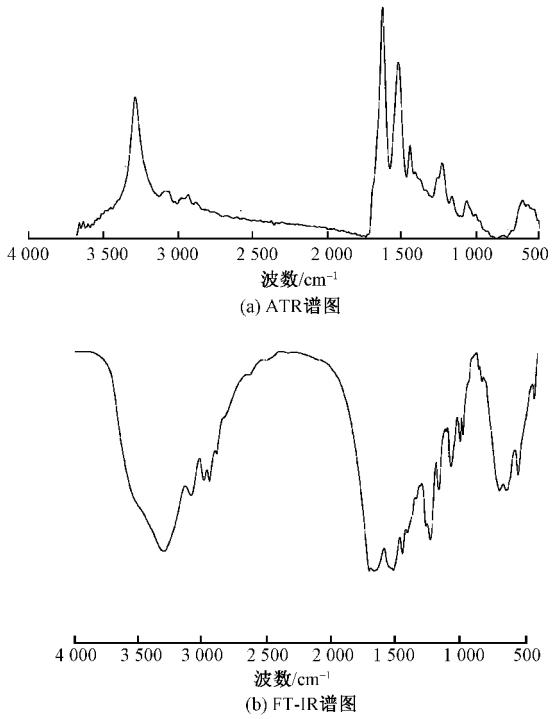


图 2 丝织物练白品的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectrum of degummed and bleached silk fabric. (a) ATR spectrum; (b) FT-IR spectrum

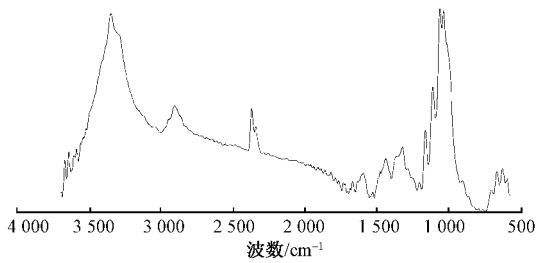


图 3 棉织物练白品 ATR 谱图

Fig. 3 ATR spectrum of desized and bleached cotton fabric

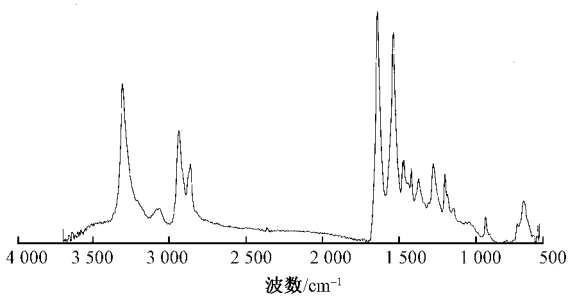


图 4 锦纶织物练白品 ATR 谱图

Fig. 4 ATR spectrum of scoured and bleached polyamide fabric

白品的FT-IR(见图2(b))上出现的997、975 cm^{-1}处的峰为氨基乙酰氨酸序列振动吸收峰,552 cm^{-1}结晶区的酰胺基的吸收峰也是蚕丝的特征峰[6]。

在棉的红外图谱(见图3)中可看到3 000 cm^{-1}以上有较强的羟基吸收峰,在2 896 cm^{-1}处附近有饱和C—H的伸缩振动吸收峰,1 600 cm^{-1}处附近有纤维素单元结构中C—O—C的伸缩振动吸收峰,1 525 cm^{-1}处有苯环的骨架振动吸收峰,这些吸收峰与纤维素的特征吸收[6-7]相对应。

从锦纶的ATR谱(见图4)中可看出,3 300 cm^{-1}处有N—H的伸缩振动吸收峰,在2 900 ~ 2 800 cm^{-1}处有亚甲基C—H的伸缩振动吸收峰,在1 197 cm^{-1}处有与羰基相连的N—H的伸缩振动吸收峰,在1 633 cm^{-1}处有酰胺键中C═O羰基的伸缩振动,1 560 cm^{-1}处为N—H的弯曲振动吸收峰,687 cm^{-1}处为N—H变角振动的吸收峰。这些吸收峰与锦纶6的特征吸收峰[6,8-9]相符。

图5示出儿茶素的标准FT-IR谱图[10]。由图可见如下特征峰:1 600 ~1 500 cm^{-1}处为苯环的骨架振动吸收;1 300 ~ 1 000 cm^{-1}处为C—O和C—D的振动吸收峰;900 ~800 cm^{-1}处是取代苯环上的C—H的面外弯曲振动吸收峰。

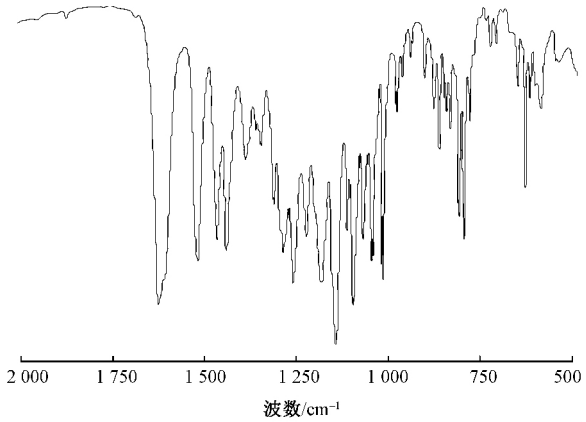


图5 儿茶素FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum of catechine

将水提薯莨单宁的FT-IR谱图(如图6所示)与儿茶素的特征峰进行比对可知:薯莨单宁在1 523 cm^{-1}处出现苯环骨架振动的吸收峰;860、821 cm^{-1}处出现取代苯环上的C—H的面外弯曲振动吸收峰;1 284 ~ 1 020 cm^{-1}处出现C—O和C—C的振动吸收峰[11],这些都是儿茶素的特征吸收,这证实薯莨单宁属于儿茶素单宁。此外,图5所示的FT-IR谱图在795、780 cm^{-1}处出现文献[11]报道过的薯莨单宁特征峰。

2.2.2 晒莨后薯莨单宁的结构变化

在晒莨工序中,随着浸染、曝晒次数的增多,晒

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

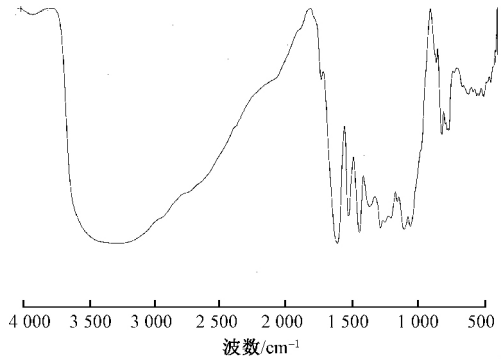


图 6　薯莨单宁 FT-IR 谱图

Fig. 6　FT-IR spectrum of dioscorea cirrhosa tannin

坯表面的颜色由白色变为棕红色，并不断加深。其中的染色机制可能与醌式结构的出现有关。本节以苯醌为醌结构的模型分子，根据其标准红外谱图，比对各种晒坯在晒莨前后红外谱图的变化，确定晒莨加工对薯莨单宁醌结构形成的作用。

对丝织物、棉织物晒莨半成品的正、反面分别进行 ATR 扫描，结果如图 7、8 所示; 图 9 示出锦纶晒莨品正面的 ATR 谱图，锦纶晒莨品反面的 ATR 谱图与正面的基本一致。

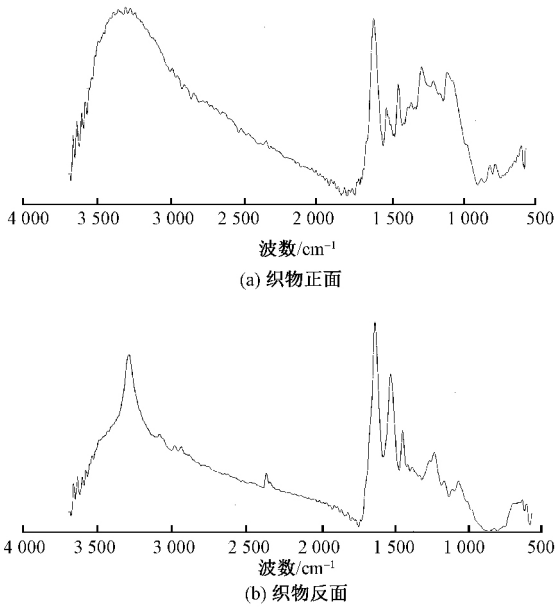


图 7　丝织物晒莨品的 ATR 谱图

Fig. 7　ATR spectrum of silk fabric after sunning process. (a) Surface side; (b) Back side

图 10 示出苯醌的标准 FT-IR 谱图，存在以下特征峰: 1 661 cm^{-1} 处是 C═O 双键的吸收峰。一般 C═O 双键的吸收会在 1 700 cm^{-1} 附近，但苯醌结构中的 C═O 双键和环己二烯中的双键形成共轭结构，故向低波数方向移动至 1 661 cm^{-1}; 而环己二烯

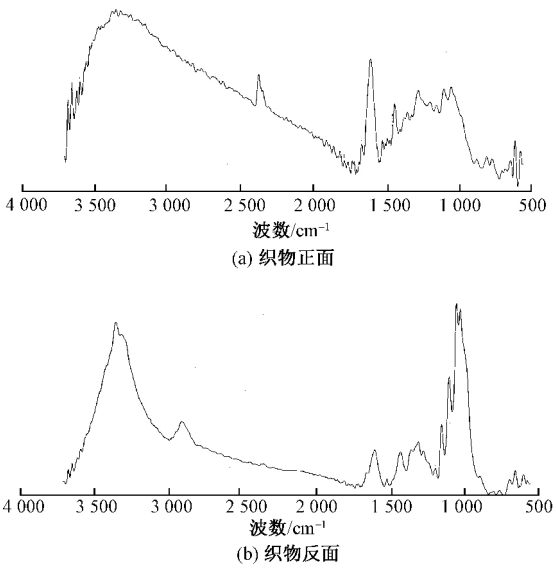


图 8　棉织物晒莨品的 ATR 谱图

Fig. 8　ATR spectrum of cotton fabric after sunning process. (a) Surface side; (b) Back side

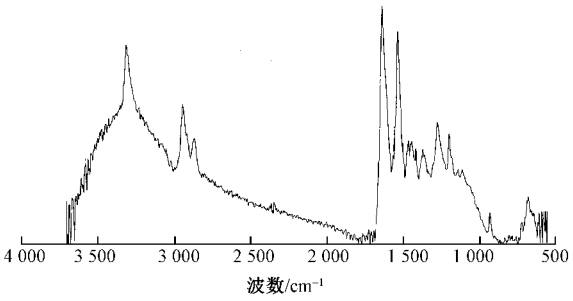


图 9　锦纶织物晒莨品正面的 ATR 谱图

Fig. 9　ATR spectrum of polyamide fabric's right side after sunning process

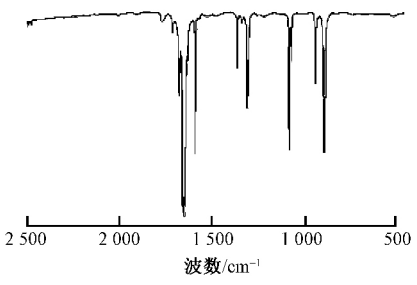


图 10　苯醌的 FI-TR 谱图

Fig. 10　FT-IR spectrum of benzoquinone

中的 C═C 双键则在 1 592 cm^{-1} 处附近出现吸收峰。1 366、1 313、1 073 cm^{-1} 处附近为 C—H 的面内弯曲振动吸收峰。

以苯醌的红外谱图为基准，将各种练白品、晒莨品的红外谱图与之进行比较可发现，丝、棉织物晒莨品正反面的 ATR 谱图(见图 7、8) ，以及锦纶织物晒莨

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

品的正面 ATR 谱图(见图 9)中均出现苯醌的特征峰,而各种练白品的 ATR 谱图(见图2(a)、图3、图4)中并未出现这些特征峰,具体的分析如表 2 所示。

表 2 晒莨品 ATR 谱的特征峰分析

Tab. 2 Analysis on ATR characteristic peaks of fabric after sunning process

试样	与苯醌相同或相近的特征峰位置/cm^{-1}
丝晒莨品正面(见图 7(a))	3 263(3 266)、1 718(1 714)
丝晒莨品反面(见图 7(b))	1 068(1 073)
棉晒莨品正面(见图 8(a)	1 667(1 661)
棉晒莨品反面(见图 8(b))	1 315(1 313)
锦纶晒莨品正面(见图 9)	3 015(3 018)、1 710(1 714)、1 631(1 632)、1 369(1 366)

注: 括号内为苯醌出现特征峰的波数。

由表 2 可知,晒莨品正、反面 ATR 谱都普遍出现了醌的特征峰,由此推测晒莨工序引入到织物的薯莨单宁的结构部分发生了醌式变化。

薯莨单宁的基本结构单元为儿茶素,底端单元由儿茶素、表儿茶素以 2∶8的比例组成,2,3-顺式单元约占 80%[12]。儿茶素分子中的 2 个芳香环(A 环、B 环)通过三碳链相连,三碳链中的一个碳原子与 A 环上的氧原子相连,构成吡喃环(C 环),整个分子形成 $C_6 \cdot C_3 \cdot C_6$ 型酚类结构。在日光作用下,A 环易被氧化成亚甲基醌,形成共轭的亚甲基醌发色基团,使单宁颜色变红。而且,A 环上 5 个—OH基团具有增色效应,也使颜色变深,反应式见图 11 所示。

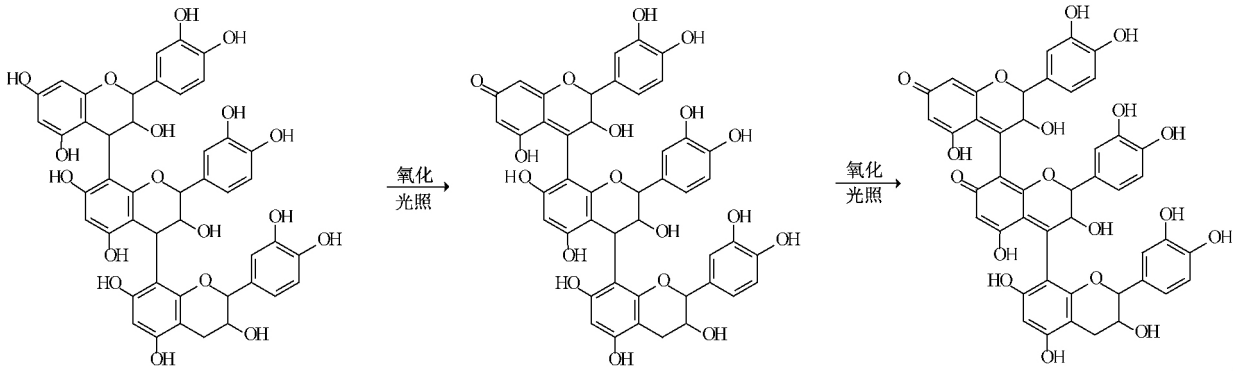


图 11 薯莨单宁的醌式反应

Fig. 11 Quinoid reaction of dioscorea cirrhosa tannin

因此,根据薯莨单宁在日光作用下易氧化成醌式结构的特点,以及经过晒莨工序后,织物表面普遍出现醌式结构的测试结果(见表 2),可将晒莨后织物颜色变为棕红色或棕色的原因解释如下: 在晒莨工序中,织物吸附的薯莨单宁在日光作用下不断发生醌式反应,使织物颜色显红棕色; 随浸染、曝晒次数的增加,醌式结构不断增多,织物颜色也不断变深,至晒莨工序完成时,变为棕红色或棕色。

3 薯莨单宁与纤维结合机制的探讨

晒莨工序使不同材质的晒坯都获得了相似的染色效果,即都变为棕色或棕红色,其主要原因是晒莨后薯莨单宁形成了醌式结构。在研究中还发现,不同材质的晒坯,经过晒莨、过泥完成流程后,其总体加工效果存在较大差异。主要表现在染成颜色的具体色相以及色牢度的差异方面,如表 3 所示。其中丝织物的加工效果最好,成品颜色最深,光泽明亮,耐洗性与色牢度都好于其他纤维原料。棉、麻织物的加工效果次之,合成纤维的加工效果较差。表 3 结果表明,晒坯材料不同,则薯莨单宁与纤维的结合机理、结合牢度也可能不同。

表 3 不同纤维试样经香云纱工艺处理后的色泽与色牢度

Tab. 3 Color and color fastness of different fibers after being treated by xiangyunsha production technology

试样	色牢度/级	$\triangle E$	正面色泽
电力纺	4	2.14	黑,光泽明显
棉斜卡	3	2.87	黑,光泽弱
涤/棉混纺布	2	8.36	黑,局部显棕黄色
锦纶袜	3	4.20	黑,局部显棕黄色
腈纶膨体纱	3	3.74	棕褐色,局部黑色

注: 色牢度按 GB/T 3921.1—1997《纺织品耐洗色牢度试验》方法 1 进行测试; $\triangle E$ 为皂洗前后试样正面的色差。

本节根据单宁与蛋白质、多糖结合的相关理论对薯莨单宁与纤维的结合机制进行探讨。单宁是多基配位体,它的多酚羟基能与蛋白质的官能团形成多点结合,可能的结合方式有氢键结合、疏水键结

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

合、离子结合、共价结合,其中以疏水键 - 氢键多点结合的制革理论最为成熟。单宁与多糖(如纤维素、环糊精) 等大分子的分子复合反应也与单宁-蛋白质结合机制相似[13]。

3.1　疏水键-氢键多点结合分析

植物单宁在制革业中有着久远的应用,即使是现在,鞣革也是单宁的最主要用途,制革理论是单宁化学中的重要内容。在众多的制革理论中,最为成熟的是疏水键-氢键多点键合理论: 单宁通过疏水键-氢键与胶原蛋白纤维间形成多点交联,使胶原蛋白的湿热稳定性、酶解耐受性和化学试剂耐受性提高,同时使纤维强度增加,表现出“鞣制效应”[13]。单宁具有两亲结构,大量的酚羟基和苯环使其同时具有亲水性和疏水性。在蛋白质多肽中,带芳环或脂肪侧链的氨基酸残基(如缬氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸) 比较集中的区域,常常因疏水作用而在水溶液中形成疏水区。单宁与蛋白质的结合过程为: 含疏水基的单宁首先进入蛋白质的疏水区,然后酚羟基与胶原蛋白的肽基、羟基、氨基、羧基发生多点氢键结合; 疏水键和氢键在胶原纤维间产生广泛的交联,使生皮转变为革。疏水键、氢键结合属于弱化学作用,但由于结合点众多,故整体的结合力是相当可观的,这就是生皮鞣制成革后,其强力、耐受性显著增强的原因,即“弱作用引起强变化”理论[12-14]。

皮革是由胶原蛋白纤维构成的网络,蚕丝是蛋白质纤维,具有丰富的原纤结构层次,二者在化学结构、微观形态结构上都有相似之处,因此用疏水键-氢键理论解释蚕丝与薯莨单宁的结合是有结构基础的。蚕丝含有丙氨酸、缬氨酸和脯氨酸等疏水性氨基酸,具有形成疏水区的结构基础。蚕丝主链上重复出现的肽基—NH—CO—是参与薯莨单宁氢键结合的主体,这为多点结合提供了充分的结构保障。此外,羟基脯氨酸、苏氨酸、酪氨酸残基上的羟基精氨酸、组氨酸、天门冬氨酸,谷氨酸残基上的氨基等都是可能的氢键结合点,因此,从结构分析的角度,蚕丝与薯莨单宁之间是可以形成多点疏水键-氢键结合的。那么,多点“弱作用”形成合力,宏观上就表现出经过反复晒莨加工后薯莨单宁与蚕丝蛋白的“强”结合,即较好的染色牢度。

单宁与多糖反应机制目前尚未完全清楚,但已确定疏水键和氢键是二者重要的结合方式[13]。棉、麻等纤维素纤维结构中含有大量的可形成氢键的羟基,可与薯莨单宁通过氢键结合。

锦纶 6 是由己内酰胺开环聚合而成的长链分子 $H—[HN(CH_2)_5CO]_n—OH$,脂肪主链上含有酰胺基,分子末端为氨基和羟基,都可能形成氢键。腈纶是由 3 种单体构成的无规共聚物,主链为脂肪链,单体中含有的—$COOCH_3$、—COOH 等可能的氢键结合点。涤纶分子是由酯键连接的聚对苯二甲酸乙二醇酯长链,为强疏水性,但主链上的—COO—酯基和链末端的羟基可能形成微量氢键。

疏水键-氢键多点结合的有效性取决于单宁、底物二者之间形成疏水键和氢键的数量与强度。由于疏水键-氢键结合属于分子识别的结合机制,要求单宁和各种底物(蛋白质、多糖等) 在结构上互相吻合,通过氢键-疏水键形成复合产物,因此除单宁的相对分子质量与结构,底物的分子结构、极性基团、疏水性、水溶性等因素都对结合的有效性产生影响。从以上对纤维结构的分析可知,蚕丝、棉、麻等纤维在结构上都有与薯莨单宁形成疏水键-氢键,或氢键多点结合的可能。这就解释了无论晒坯的材质为何种纤维,经过香云纱工艺完整流程加工的成品,其织物内部(纱线、纤维) 的棕色是很难完全脱除的。

同时,纤维结构不同,与薯莨单宁之间实际形成的键合数量、强度必然会有差异,加上各种纤维聚集态结构、形态结构差异悬殊,所以不同纤维原料的晒坯与薯莨单宁的结合牢度必然不同,在宏观上就表现为染色牢度和耐洗性的差异。例如,合成纤维,特别是涤纶,在结构上所含有的可能与薯莨单宁形成有效键合的基团很少,因此晒莨的加工效果差,表现为上色少,涂层不明显,且染色牢度和耐洗性都很差。

3.2　共价键结合分析

除疏水键-氢键,或氢键多点结合理论,蚕丝与薯莨单宁之间还有可能形成共价键结合。薯莨单宁的单体儿茶素具有间苯三酚 A 环结构,单元之间以 4→8 或 4→6 位的 C—C 键连接构成直键型原花青定,由 A 环-C 环连接组成核心部分,B 环沿核心的侧面排列,重复的单元缩合形成规则的螺旋构象。单元间连接键稳定,不易断裂[12],结构中的 A 环化学性质活泼,A 环上 6,8 位的 C-6,C-8 为强亲核中心[15],因此在晒莨工序的曝晒的过程中,受太阳光中的紫外线引发,薯莨单宁 A 环的 6 位或 8 位可能与蚕丝蛋白的氨基之间形成 NH—CO 共价键结合: $C_{6A}\cdot C_{3B}\cdot C_{6C}$ + Silk—NH_2 → Silk—NH—CO—$C_{6A}\cdot C_{3B}\cdot C_{6C}$。这可能是以蚕丝织物经香云纱工艺处理后获得更好的加工效果的原因。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.3 纤维形态结构的影响

纤维的形态结构是影响织物染色性的重要因素。晒蓛是一个多次浸染、曝晒的冷染过程,纤维形态可能对染色效果产生更大的影响。不同纤维原料的布料制成的香云纱的色牢度不同,蚕丝香云纱最好,棉次之,化学纤维差(见表 3)。从形态结构分析,蚕丝是很纤细的天然纤维,以国产蚕丝为例,其单丝直径仅为 14 ~ 17 μm[16]。而且,蚕丝具有丰富的原纤结构层次[17-19]:每根蚕丝含有 2 根丝素纤维(单丝,brin),每根单丝由 900 ~ 1 400 根原纤(fibril)组成,而 1 根原纤又是由 800 ~ 900 根微原纤(microfibril)构成,原纤、微原纤之间还存在大量空隙,因此浸染、曝晒过程中,蚕丝有巨大的比表面积与薯蓛单宁接触,因而有比其他纤维更多的反应可及点。棉纤维截面中间的空腔,纤维结构中的大量孔隙,以及扁带状的外形结构也在与薯蓛单宁的结合中起到了相同的效果。

而涤纶、锦纶、腈纶等人造的合成纤维,结构均匀,外表光滑,内部孔隙很少,不利于与薯蓛单宁产生多点接触。

4 结 论

本文采用高效液相色谱、红外光谱等测试手段,对晒蓛工序前后薯蓛单宁的组分与结构的变化、纤维材料结构的变化情况进行分析、比较,根据植物多酚的有关化学理论,探讨晒蓛工序的染色作用机制,得到以下结论。

1) 在晒蓛工序中,反复曝晒使薯蓛单宁氧化形成醌式结构而显棕色,因此随着浸染、曝晒次数的增多,晒坯表面的颜色不断加深,最终变为棕色或棕红色,但晒蓛并未改变薯蓛单宁的组成成分,其主体结构变化不大。

2) 疏水键-氢键多点结合可能是薯蓛单宁与丝、棉、麻等纤维结合的共同方式;化学结构的不同,导致各种纤维与薯蓛单宁之间的键合数量、结合强度差异很大;纤维聚集态结构、形态结构的差异也是影响纤维与薯蓛单宁结合牢度的因素;这些影响因素共同作用,在宏观上表现为香云纱工艺对不同纤维原料织物的染色效果差异明显。

3) 香云纱工艺对蚕丝织物具有良好的加工效果的主要原因是蚕丝分子结构中含有疏水性氨基酸以及大量的氢键结合点,可形成大量的疏水键-氢键结合。其次,蚕丝蛋白与薯蓛单宁形成共价键结合也是可能的原因。此外,蚕丝丰富的原纤结构使之与薯蓛单宁的结合点显著多于其他纤维原料。

因此,在香云纱加工过程中,这 3 个因素共同作用使蚕丝织物获得良好的加工效果。 FZXB

致谢 本文研究曾得到四川大学廖学品教授、南京林业大学孙达旺教授的指导,江西师范大学的邵俊副教授在光谱解谱方面给予了切实的帮助,在此向他们表示衷心感谢!

参考文献:

[1] 李维贤,赵耀明,师严明. 香云纱的加工工艺及其生态性[J]. 印染,2008,34(16):30 - 33,38.
LI Weixian, ZHAO Yaoming, SHI Yanming. Ecological manufacture of gambiered guangdong silk [J]. China Dyeing & Finishing, 2008, 34(16): 30 - 33, 38.

[2] 孙达旺. 植物单宁化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 379 - 411.
SUN Dawang. Plant Tannins Chemical [M]. Beijing: China Forestry Publishing, 1992: 379 - 411.

[3] BATES-SMITH E C, SWAIN T. Comparative Biochemistry [M]. New York: Academic Press, 1962: 764.

[4] HSU Fenglin, NONAKA Genichiro, NISHIOKA Itsuo. Tannins and related compounds, isolation and characterization of procyanidins in dioscorea cirrhosa lour [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1985, 33(8): 3293 - 3298.

[5] 王正熙. 红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社,1990: 22.
WANG Zhengxi. Infrared Spectrum Analysis and Appraisal [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 1990: 22.

[6] 梁治齐. 红外光谱在纺织纤维鉴别上的应用[J]. 北京联合大学学报,2000,14(1): 13 - 15.
LIANG Zhiqi. Application of infrared spectroscopy in fiber identification [J]. Journal of Beijing Union University, 2000, 14(1): 13 - 15.

[7] 陶丽珍,潘志娟,蒋耀兴,等. 基于红外光谱的涤/棉混纺比定量分析[J]. 纺织学报,2010,31(2): 19 - 23.
TAO Lizhen, PAN Zhijuan, JIANG Yaoxing, et al. Quantitative determination on blend ratio of polyester/cotton by FTIR [J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(2): 19 - 23.

[8] 李波阳. 显微红外光谱法鉴别纤维的种类[J]. 公安大学学报(自然科学版),2000(2): 48 - 50.
LI Boyang. Identification of fiber types by microscopic Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Journal of Chinese People's Public Security University (Science and

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Technology Edition) , 2002(2) : 48 – 50.

[9] 吴药镜,钱和生. 漫反射法测定纺织纤维样品的红外光谱 [J]. 纺织学报,1991, 12(3) : 10 – 12, 20.
WU Yaojing, QIAN Hesheng. Measurement of fourier transformation infrared spectrum for textile fiber by diffuse reflection method [J]. Journal of Textile Research, 1991, 12(3) : 10 – 12, 20.

[10] 刑其毅. 基础有机化学 [M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社,1992: 75 – 79.
XING Qiyi. Basic Organic Chemistry [M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 1992: 75 – 79.

[11] 蒋克妮,罗庆云,孙达旺,等. 薯莨及红根皮单宁组分的研究(凝缩类单宁组分研究之四) [J]. 林产化学与工业,1988,8(1) : 32 – 38.
JIANG Keni, LUO Qingyun, SUN Dawang, et al. Tannins from dioscorea cirrhosa and rosa spp. bark (studies on condensed tannins IV) [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1988, 8(1) : 32 – 38.

[12] 石碧,狄莹. 植物多酚 [M]. 北京: 科学出版社,2000: 199 – 215.
SHI Bi, DI Ying. Plant Polyphenol [M]. Beijing: Science Press, 2000: 199 – 215.

[13] 石碧, 何先祺, 张敦信, 等, 植物鞣质与胶原的反应机理研究 [J]. 中国皮革,1993,22(8) : 26 – 31.
SHI Bi, HE Xianqi, ZHANG Dunxin, et al. Studies on vegetable tannin and interaction mechanism with collagen [J]. China Leather, 1993,22(8) : 26 – 31.

[14] RUSSELL A E, SHTTLEWORTH S G, WILLIAMS-WYNN D A. Further studies in vegetable tannage [J]. Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, 1967, 51(10) : 349 – 361.

[15] FOO Y, PORTER L. Some recent advances in the chemistry of condensed tannins (proantho cyanidins polymers) relevant to their use as industrial chemicals [J]. APPITA, 1986,39(6) : 477 – 480.

[16] 王华杰,蒋耀兴,陆馨,等. 蚕丝纤维形态结构研究 [J]. 纺织学报,1987,8(4) : 12 – 15.
WANG Huajie, JIANG Yaoxing, LU Xin, et al. Study on morphological structure of silk fiber [J]. Journal of Textile Research, 1987, 8(4) : 12 – 15.

[17] 平林洁,重松正矩. 绢の微细构造 [J]. 蚕丝科学と技术,1985,24(5) : 56 – 59.

[18] 李维贤,师严明,赵耀明. 蚕丝纸的抄制及其性质 [J]. 中国造纸学报,2003,18(1) : 66 – 69.
LI Weixian, SHI Yanming, ZHAO Yaoming. Preparation of silk paper and its properties [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2003, 18(1) : 66 – 69.

[19] 北条舒正. 壳绢丝の构造 [M]. 日本: 信州大学纤维学部, 1980: 179 – 181.

(上接第 102 页)

[18] 殷允杰,王潮霞. UV 光开关可控棉织物亲水疏水表面性能及机制研究 [J]. 纺织学报,2013,34 (2) : 120 – 124.
YIN Yunjie,WANG Chaoxia. Preparation and properties of hydrophobic-hydrophilic switchable coating via UV irradiation on cotton fabric [J]. Journal of Textile Research, 2013, 34 (2) : 120 – 124.

[19] 汪灵. 新型壳聚糖衍生物的合成及壳聚糖季铵盐用于钛片表面修饰的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010: 37 – 39.
WANG Ling. Synthesis of novel chitosan derivatives and surface functionalization of titanium with HACC [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010: 37 – 39.

[20] 甄莉莉, 付小蓉, 程坚, 等. 经壳聚糖季铵盐整理的羊毛织物酸性染料染色性能 [J]. 纺织学报,2014, 35 (8) : 59 – 63.
ZHEN Lili, FU Xiaorong, CHENG Jian, et al. Dyeing properies of HTCC treated wool fabrics with acid dyes [J]. Journal of Textile Research, 2014, 35 (8) : 59 – 63.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net