

改性凹凸棒石/苏木复合颜料的制备和性能

刘晓艺¹, 崔红岩¹, 曹力化¹, 姜超², 唐颖^{1*}, 冯拥军^{2*}

(1. 北京工商大学 轻工科学与工程学院 北京市植物资源研究开发重点实验室, 北京 100048; 2. 北京化工大学 化学学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 用盐酸处理凹凸棒石 (PAL) 制备了酸洗凹凸棒石 (PA), 然后对 PA 进行有机改性 (壳聚糖、阳离子表面活性剂双十八烷基二甲基氯化铵、硅烷偶联剂 KH550) 制备了 3 种改性 PAL (PCS、PDO、PKH), 最后以 PA、PCS、PDO、PKH 负载苏木色素制备了 4 种改性凹凸棒石/苏木复合颜料 (简称复合颜料, 下同) PAS、PCSS、PDOS、PKHS。通过 FTIR、XRD、TEM、BET、TG 及颜色表征, 探究了不同改性方法对复合颜料的粉体学性质、稳定性和生物安全性的影响。结果表明, 有机改性和苏木色素负载并未改变 PAL 的晶相结构和纤维形态; 复合颜料显著提高了苏木色素的热稳定性、酸碱稳定性和遮盖性能。复合颜料 PCSS 表现出较佳的综合性能, 包括最好的热稳定性 [120 °C 处理 6 h, 总色差 (ΔE) < 6] 和酸碱稳定性 (pH=5~7 浸泡 24 h, ΔE < 4), 最低的水和乙醇溶出度 (2.13 和 1.02 mg/g), 及较好的生物安全性 (无血管刺激性)。

关键词: 凹凸棒石; 苏木色素; 壳聚糖; 复合颜料; 稳定性; 日化原料

中图分类号: TQ622; TQ625 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2006-12

Preparation and properties of modified palygorskite/sappanwood hybrid pigments

LIU Xiaoyi¹, CUI Hongyan¹, CAO Lihua¹, JIANG Chao², TANG Ying^{1*}, FENG Yongjun^{2*}

(1. Beijing Key Laboratory of Plant Resources Research and Development, School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three kinds of modified palygorskite (PAL) (PCS, PDO, PKH) were prepared by organic modification of PA (chitosan, cationic surfactant dioctadecyl dimethyl ammonium chloride, silane coupling agent KH550), which were obtained from hydrochloric acid treatment of PAL, and PCS, PDO, PKH as well as PA were then loaded with sappanwood color to synthesize four types of modified palygorskite/sappanwood hybrid pigments (short for hybrid pigment, the same below). Through FTIR, XRD, TEM, BET, TG and color characterization, the effects of different modification methods on the powder properties, stability and biosafety of hybrid pigments were further analyzed. The results showed that organic modification and sappanwood color loading did not change the crystal structure and fiber morphology of PAL, while the hybrid pigments significantly improved the thermal stability, acid-base stability and covering power of sappanwood color. Hybrid pigment PCSS prepared from chitosan modified PAL showed better comprehensive properties, improved thermal stability (ΔE < 6 on exposure to 120 °C for 6 h), the best acid-base stability (ΔE < 4 on soaking in pH=5~7 solution for 24 h), the lowest water-alcohol dissolution degree (2.13 mg/g in water and 1.02 mg/g in ethanol), and high biosafety (non-irritant to vascular membrane).

Key words: palygorskite; sappanwood color; chitosan; hybrid pigments; stability; cosmetic materials

收稿日期: 2023-10-06; 定用日期: 2023-11-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230836

基金项目: 甘肃省白银市 2021 年度科技揭榜挂帅项目; 甘肃萃华科技有限公司合作项目 (H2020292)

作者简介: 刘晓艺 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 2230401028@st.btbu.edu.cn. 联系人: 唐颖 (1983—), 女, 副教授, E-mail: tangying@th.btbu.edu.cn; 冯拥军 (1976—), 男, 教授, E-mail: yjfeng@mail.buct.edu.cn.

随着环保和可持续发展观念的深入人心,天然色素由于来源丰富、环境友好和抗氧化、抗炎等保健功效,日益在食品、化妆品、玩具、涂料和包装领域受到消费者青睐。苏木(*Sappan Lignum*)是豆科植物苏木(*Caesalpinia sappan* L.)的干燥芯材,是中国重要的植物染料和传统中药材^[1]。苏木富含原苏木素类、巴西苏木素类、黄酮类等天然染料成分,是中国自古以来使用最为频繁的天然红色染料之一,广泛用于服饰、纸张、颜料和胭脂等方面。与此同时,苏木还具有较强的抗氧化、抗炎、抗菌和活血化瘀等生物活性,在临床上常作为外用药物^[2]。作为天然色素,苏木色素存在稳定性差、在外界因素(热、酸、碱等)的作用下易降解等缺点^[3],从而限制了其在消费品中的应用。目前,对天然苏木色素的稳定方法主要有微囊化^[4]和色淀化^[5],缺乏针对彩妆应用性能的研究,且部分包埋材料(如三聚氰胺甲醛树脂)还具有一定毒性,不适用于化妆品。

凹凸棒石(坡缕石, PAL)是一种天然的一维纳米级含水富镁铝硅酸盐黏土矿物^[6-7]。规则的纳米级孔结构空腔和丰富的表面硅醇基团使 PAL 具备了优异的离子交换能力、吸附能力、流变性能和载体性能。此外, PAL 还是一种古老的复合颜料无机载体。早在玛雅时期,就出现了利用 PAL 和天然靛蓝染料制备的复合颜料“玛雅蓝”。1931年, MERWIN 在奇琴伊察的勇士神庙遗址壁画中发现了这种蓝色颜料,并发现其具有优异的化学稳定性,可以抵抗强酸、强碱、有机溶剂、氧化剂、还原剂、生物等的侵蚀^[8]。在结构上,靛蓝染料能被紧密吸附在 PAL 的表面或凹槽中,进入到其纳米通道,并与通道中的结合水形成氢键,或与结合水释放后裸露的通道壁边缘的八面体阳离子相互作用,从而赋予复合颜料丰富的色彩与优异的色稳定性^[9]。近年来,受玛雅蓝启发, PAL 被用于稳定包括姜黄素^[10]、花青素^[11]、甜菜苷^[12]、茜草素^[13]、胭脂红酸^[14]在内的多种天然色素,增强其在高温、有机溶剂和酸碱条件下的稳定性。然而,上述研究采用的是研磨制备方法,易造成 PAL 棒晶结构的破坏,影响其粉体学性能和作为化妆品原料的肤感。

本文拟首先用盐酸处理 PAL 制备了酸洗凹凸棒石(PA),再通过不同改性方式对 PA 进行改性,得到壳聚糖(CS)、阳离子表面活性剂和硅烷偶联剂改性的 PAL。然后,用不同改性 PAL 负载苏木色素提取物来制备改性 PAL/苏木复合颜料(简称复合颜料)。最后对复合颜料的化学结构、粉体学性能进行测试与表征,并探讨其色稳定性和生物安全性。希望在不破坏 PAL 晶型结构的基础上,通过有机改性提高 PAL 基无机载体稳定天然苏木色素的能力。以期天然植物色素和 PAL 在化妆品领域的安全、稳

定应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苏木芯材,北京同仁堂股份有限公司; PAL(质量分数 > 90%)江苏玖川纳米材料科技有限公司; 盐酸, AR, 北京化工厂有限责任公司; 壳聚糖、硅烷偶联剂 KH550, BR, 上海源叶生物科技有限公司; 双十八烷基二甲基氯化铵(DODMAC, 质量分数 97%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙酸、无水乙醇, AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司; 溴化钾, AR, 济宁棠邑化工有限公司。

Xevo TQS 型质谱仪(MS), 美国 Waters 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Shimadzu 公司; JEM-2100EX 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司; BSD-PM2 型比表面积及孔径分析仪(BET), 贝士德仪器科技(北京)有限公司; Zetasizer Nano ZS 型 Zeta 电位仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; UltraScan PRO 型分光测色仪, 美国 HunterLab 公司; STA7300 型热重-差热同步分析仪, 日本 Hitachi 公司; BSS 160 MP GTFS 型孵育箱, 德国 Grumbach 公司; IX73&TH4-200 型显微镜, 日本 OLYMPUS 公司; ReadMax 1900 型光吸收全波长酶标仪, 上海闪谱生物科技有限公司。

1.2 改性 PAL/苏木复合颜料的制备

1.2.1 苏木色素的提取

将苏木芯材于 60 °C 烘干, 粉碎, 过 100 目筛得苏木干粉。将苏木干粉与质量分数 80% 乙醇水溶液按料液比(g : mL)为 1 : 25 混匀后, 超声(功率 100 W, 温度 30 °C)分散 30 min, 然后加装冷凝回流装置在提取温度 60 °C 条件下提取 160 min, 然后过滤, 得到苏木提取液, 蒸除溶剂后得到苏木色素(SE)^[15]。

1.2.2 PAL 的酸化处理和改性

1.2.2.1 酸化处理

将 PAL 加入浓度为 1 mol/L 的盐酸[料液比(g : mL)为 1 : 10]搅拌 6 h 后, 用去离子水洗至中性, 离心分离(4000 r/min 离心 10 min, 下同), 于 105 °C 烘干, 粉碎, 过 100 目筛, 得到酸洗 PAL(PA)。

1.2.2.2 壳聚糖改性 PA

称取 0.50 g(占 PA 质量的 10%)壳聚糖, 溶于 50 mL 体积分数 2% 乙酸水溶液得到壳聚糖溶液; 称取 5.00 g 的 PA 加入 50 mL 水中超声分散得到 PA 悬浮液; 将 PA 悬浮液加入壳聚糖溶液中, 于 60 °C 下搅拌 24 h, 离心, 水洗至中性, 于 60 °C 烘干, 粉

碎, 过 100 目筛^[5,16], 得到壳聚糖改性 PA (PCS)。

1.2.2.3 阳离子表面活性剂改性 PA

称取 0.75 g (占 PA 质量的 15%) 阳离子表面活性剂 DODMAC 溶于 50 mL 无水乙醇, 得到 DODMAC 溶液; 称取 5.00 g 的 PA 加入 50 mL 水中超声分散得到 PA 悬浮液; 然后将 PA 悬浮液加入 DODMAC 溶液中, 搅拌 30 min, 超声处理 30 min, 离心, 水洗 3 次, 于 60 °C 烘干, 粉碎, 过 100 目筛^[17], 得到 DODMAC 改性 PA (PDO)。

1.2.2.4 硅烷偶联剂 KH550 改性 PA

将 1 mL 硅烷偶联剂 KH550 加入 200 mL 体积分数为 75% 的乙醇水溶液中, 25 °C 水解 2 h, 得到 KH550 溶液; 将 10 g 的 PA 加入 KH550 溶液中, 用盐酸调节 pH 为 4, 常温搅拌 12 h 后, 离心, 水洗 3 次, 于 60 °C 烘干, 粉碎, 过 100 目筛^[18], 得到硅烷偶联剂 KH550 改性 PA (PKH)。

1.2.3 复合颜料的制备

参照文献^[5,11]报道, 分别以 1.00 g PAL、PA、PCS、PDO、PKH 作为载体, 与 20 mL 苏木提取液混合得到浆料, 将浆料于 45 °C 搅拌 12 h 后离心, 将固体沉淀用蒸馏水和无水乙醇交替多次洗涤离心至上清液颜色不再变化, 以去除未吸附的染料。最终所得沉淀物于 45 °C 下干燥, 研磨过 100 目筛后得到 5 种复合颜料, 标记为 PS、PAS、PCSS、PDOS 和 PKHS。

1.3 表征与测试

1.3.1 苏木成分测试

采用 MS 对 SE 进行成分测试, 将 SE 溶于 25 mL 无水乙醇, 正离子模式检测, 离子源温度 150 °C, 毛细管电压 3 kV, 锥孔 30 eV, 脱溶剂气温度 350 °C。

1.3.2 结构表征

采用 FTIR 对样品进行官能团种类表征。样品测量前进行干燥, 将样品与 KBr 研磨压片后进行测量, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。

采用 XRD 对样品的晶形结构进行表征, Cu K_α (λ=0.154 nm) 辐射, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 2θ 为 4.0°~80.0°, 扫描速率 1 (°)/min。

采用 TEM 对样品的形貌进行表征, 在 20~200 nm 处观察。

采用 BET 对样品的孔结构进行分析, 以 N₂ 为吸附介质, 样品分析前 100 °C 脱气 24 h, 然后在 77 K 测定吸附-脱附曲线, 根据 BET 方程计算出比表面积和孔径分布。

1.3.3 颜色测定

在分光测色仪上测定复合颜料的亮度 (L*)、红绿值 (a*)、黄蓝值 (b*)、色饱和度 (C*)、色调角 (h) 和色深 (K/S), 每个样品测定 3 次后取算数平均值。L* 值为 0~100, 其值越大代表样品越亮 (L*=0 为黑色, L*=100 为白色); a* 为正值代表红

色, 负值代表绿色; b* 为正值代表黄色, 负值代表蓝色; C* 反映颜色的纯度; h 值范围为 0°~360°^[19]。以 PS 为标样, PAS、PCSS、PDOS、PKHS 作为试样, 根据样品间 L*、a*、b* 值的差值, 按公式 (1)~(4) 计算总色差值 (ΔE)。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

$$\Delta L^* = L^*_{\text{试样}} - L^*_{\text{标样}} \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{试样}} - a^*_{\text{标样}} \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{试样}} - b^*_{\text{标样}} \quad (4)$$

1.3.4 粉体学性能测定

1.3.4.1 堆积密度测定

精确称取 2.00 g 粉体样品, 沿着漏斗壁缓慢匀速地倒入干燥的量筒中, 读取粉体体积 (mL), 按公式 (5) 计算松密度 (ρ_b, g/mL)。

$$\rho_b = \text{粉体质量} / \text{粉体体积} \quad (5)$$

精确称取 2.00 g 粉体样品置于量筒中, 将量筒以一定频率敲打振荡数次, 使粉体处于紧密填充的状态后读取振实粉体体积 (mL), 按式 (6) 计算振实密度 (ρ_{bt}, g/mL)。

$$\rho_{bt} = \text{粉体质量} / \text{振实粉体体积} \quad (6)$$

1.3.4.2 卡尔指数测定

根据松密度及振实密度按公式 (7) 计算卡尔指数 (CI, %)。

$$CI\% = (1 - \rho_b / \rho_{bt}) \times 100 \quad (7)$$

1.3.4.3 豪斯纳比测定

根据松密度及振实密度按公式 (8) 计算豪斯纳比 (HR)。

$$HR = \rho_{bt} / \rho_b \quad (8)$$

1.3.4.4 休止角测定

将粉体样品倒入漏斗中, 使其自由滑下, 落到表面皿中形成圆锥体, 测量圆锥体的高度 (h, cm) 和底面直径 (D, cm)。按公式 (9) 计算休止角 [α, (°)]。

$$\alpha = \arctan\left(\frac{2h}{D}\right) \quad (9)$$

1.3.4.5 遮盖力测定

参照 HG/T 3851—2006 《颜料遮盖力测定法》对复合颜料的遮盖力进行定量测试。称取过 100 目筛的试样 3.00~5.00 g, 将颜料与调墨油按照 m(复合颜料): m(调墨油)=1:5 研磨调制成均匀的色浆, 放入容器中备用。称量黑白格板 (面积为 2×10⁴ mm²), 用漆刷蘸取颜料色浆均匀交错地涂于黑白格上, 放置在暗箱内观察, 当黑白格恰好被颜料色浆遮盖时不再涂刷。称取涂有颜料色浆的黑白格板质量。按公式 (10) 计算复合染料的遮盖力 (X)。

$$X = \frac{50m(m_1 - m_2)}{m + m_3} \quad (10)$$

式中: X 为遮盖力, g/m²; m 为颜料色浆中复合颜

料的质量, g; m_1 为涂刷颜料色浆至终点后黑白格板的质量, g; m_2 为涂刷颜料色浆前黑白格板的质量, g; m_3 为颜料色浆中所用调墨油的质量, g。

1.3.5 水/醇溶出度测定

将 0.10 g 样品分别加入到 50 mL 蒸馏水或无水乙醇中浸泡 24 h, 然后在转速 5000 r/min 下离心 10 min, 取上清液用酶标仪测其在 446 nm 下吸光度, 通过苏木色素 (SE) 质量浓度 (X)-吸光度 (Y) 的标准曲线方程 $Y=1.4018X+0.0285$ ($R^2=0.996$) 得到上清液中 SE 的质量浓度, 计算其溶出度, 数据采用 ANOVA 检验进行显著性差异分析。

1.3.6 热稳定性测定

用热重-差热同步分析仪测量样品的热稳定性, 在 N_2 (50.0 mL/min) 气氛中运行, 起始温度 20 °C, 终点温度 800 °C, 升温速率 10 °C/min。

通过测量 ΔE 、 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 及 K/S 值, 考察在不同温度下复合颜料的颜色变化情况。将 0.10 g 样品于 60、80、100、120 °C 下处理 6 h, 放入石英样品槽中进行颜色表征, 测量方法同 1.3.3 节。热处理前的复合颜料作为标样, 热处理后的复合颜料作为试样, 按公式 (1)~(4) 计算 ΔE 。

1.3.7 酸碱稳定性测定

将 0.10 g 样品分别加入到 50 mL 的 pH=3、5、7、9 的水溶液中浸泡 24 h, 然后在转速 5000 r/min 下离心 10 min, 固体于 45 °C 下烘干, 放入石英样品槽中进行颜色表征, 测量方法同 1.3.3 节。酸碱处理前的复合颜料作为标样, 酸碱处理后的复合颜料作为试样, 按公式 (1)~(4) 计算 ΔE 。

1.4 安全性测试

参照欧洲替代方法验证中心 (ECVAM) 鸡胚绒毛尿囊膜实验方法, 评价复合颜料的血管膜刺激性^[20]。阴性对照为质量分数 0.9% 的 NaCl 水溶液 (生理盐水), 阳性对照为浓度为 0.1 mol/L NaOH 水溶液。

用生理盐水将复合颜料配成质量浓度为 10 g/L 的悬液, 备用。将受精鸡胚在孵育箱中孵育 9 d, 保持温度为 (37±1) °C, 相对湿度为 65%±2%, 第 10 d 用照蛋器检查气室位置, 在气室上方开孔, 使用镊子小心剥除气室上方的蛋壳, 滴加生理盐水润湿气室膜, 吸出多余的生理盐水后, 使用镊子小心剥离气室膜, 此过程小心操作保证血管膜不受损。将 300 μ L 样品滴在血管膜上, 计时 3 min 后快速用生理盐水小心冲洗掉受试物, 放在显微镜下观察血管变化情况, 记录血管的损伤程度并评分。

结果采用终点评价法, 将血管反应分为出血、凝血和血管溶解 3 种。每种终点评分范围为 0~3 (0 为无反应; 1 为轻度反应; 2 为中度反应; 3 为重度反应), 每个样品作 6 个平行实验, 将每个鸡蛋的 3 种血管反应分值分别相加, 取 3 个指标中得分最高的分值作为

该样品最终的反应 S 值, 并按无刺激性 ($S < 6$)、轻度刺激性 ($6 \leq S < 12$)、中度刺激性 ($12 \leq S < 15$)、重度刺激性 ($S \geq 15$) 对血管刺激性进行分级。

2 结果与讨论

2.1 苏木成分分析

图 1 为 SE 的一级质谱分析结果。从图 1 并对比文献[21]推断可知, SE 的主要成分有 3'-*O*-甲基巴西苏木素, ESI-MS(+), m/Z : 301.26[M+H]⁺, 其分子式为 $C_{17}H_{16}O_5$, 理论相对分子质量为 300; 原苏木素 B, ESI-MS(+), m/Z : 305.21[M+H]⁺, 其分子式为 $C_{16}H_{16}O_6$, 理论相对分子质量为 304^[22]。

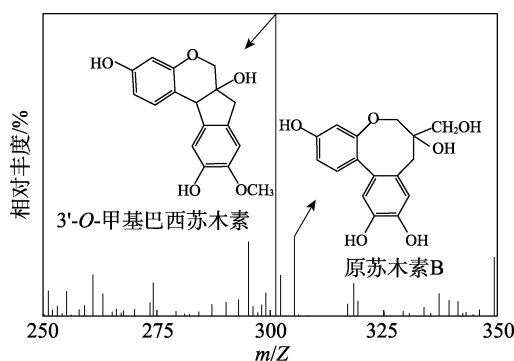


图 1 SE 的一级质谱图

Fig. 1 Primary mass spectrum of SE

2.2 改性 PAL 及复合颜料的结构表征

2.2.1 FTIR 分析

图 2 为 SE、PAL、改性 PAL 及复合颜料的 FTIR 谱图。

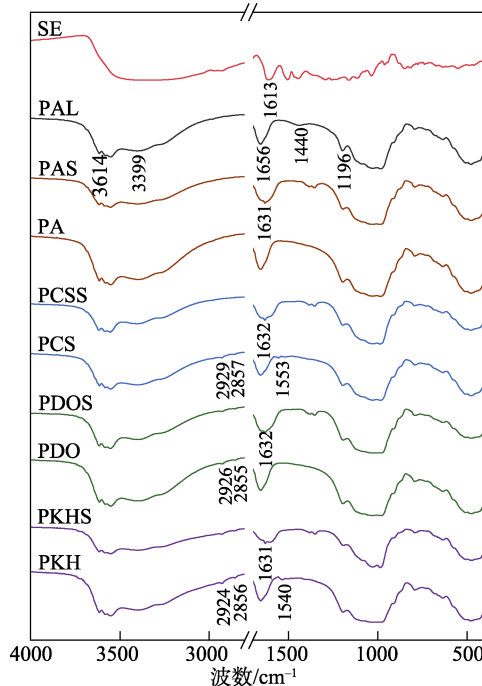


图 2 SE、PAL、改性 PAL 及复合颜料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of SE, PAL, modified PAL and hybrid pigments

从图 2 可以看出, PAL 红外图谱由 3 个特征区组成: 3614 cm^{-1} 处为 Al—OH—Al 基团的拉伸振动峰; 3399 cm^{-1} 处的宽带为 PAL 中配位水和沸石水的伸缩振动峰, 1656 cm^{-1} 处为吸附水和沸石水的弯曲振动峰; 1196 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键的伸缩振动峰^[23]。SE 在 1613 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 可能来源于氧化巴西苏木素^[24]。

与 PAL 的 FTIR 谱图相比, PA 在 1440 cm^{-1} 处的峰消失, 这是由于 PAL 中的碳酸盐已被酸洗而除去^[25]; PCS 在 2929 、 2857 cm^{-1} 处增加了一—CH₃ 和一—CH₂—的伸缩振动峰, 1553 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动吸收峰, 说明壳聚糖已经成功负载在 PAL 上^[16]; PDO 分别在 2926 、 2855 cm^{-1} 处出现了一—CH₃ 和一—CH₂—的伸缩振动峰, 表明 DODMAC 成功接枝在 PAL 上^[17]; 类似地, PKH 在 2924 和 2856 cm^{-1} 处出现了一—CH₃ 和一—CH₂—的伸缩振动峰, 1540 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的弯曲振动峰, 说明 KH550 接枝成功^[26]。

PAS、PDOS、PCSS、PKHS 在 1631 或 1632 cm^{-1} 处出现 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 说明 SE 已成功负载在 PAL 上。

2.2.2 XRD 分析

图 3 为 PAL、改性 PAL 及复合颜料的 XRD 谱图。通过 XRD 分析, 可以探究改性和色素负载对 PAL 晶相的影响。从图 3 可以看出, PAL 的 XRD 谱图在 $2\theta=8.33^\circ$ 、 13.47° 、 16.36° 、 19.81° 处出现的衍射峰是 PAL 的特征峰, 分别对应于 PAL 的(110)、(200)、(130)、(040)晶面, $2\theta=8.33^\circ$ 处的强峰表明 PAL 的结晶度良好。此外, 在 $2\theta=20.78^\circ$ 、 26.63° 出现明显的 SiO₂ 特征峰, 分别对应于 SiO₂ 的(121)、(311)晶面^[27]; PA、PAS 的 XRD 谱图与 PAL 相似, 没有明显变化, 只是特征峰强度有所降低, 表明酸化处理没有改变 PAL 的晶相结构。类似地, PCS、PCSS、

PDO、PDOS、PKH、PKHS 的 XRD 谱图也与 PAL 相似, 只是特征峰强度有所降低, 表明色素杂化没有改变 PAL 的晶相结构。

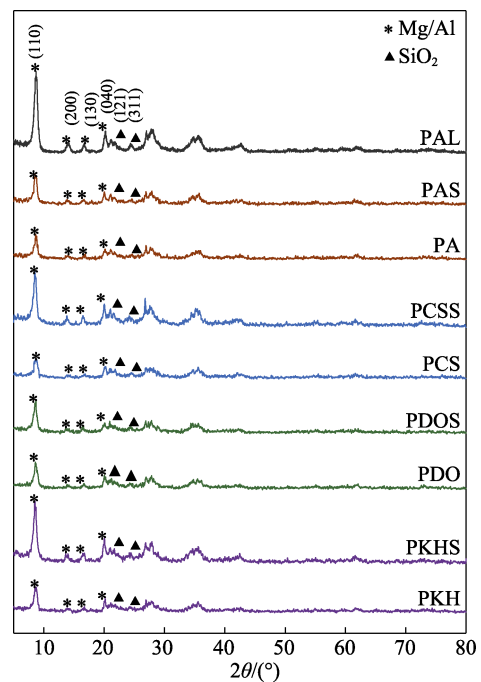
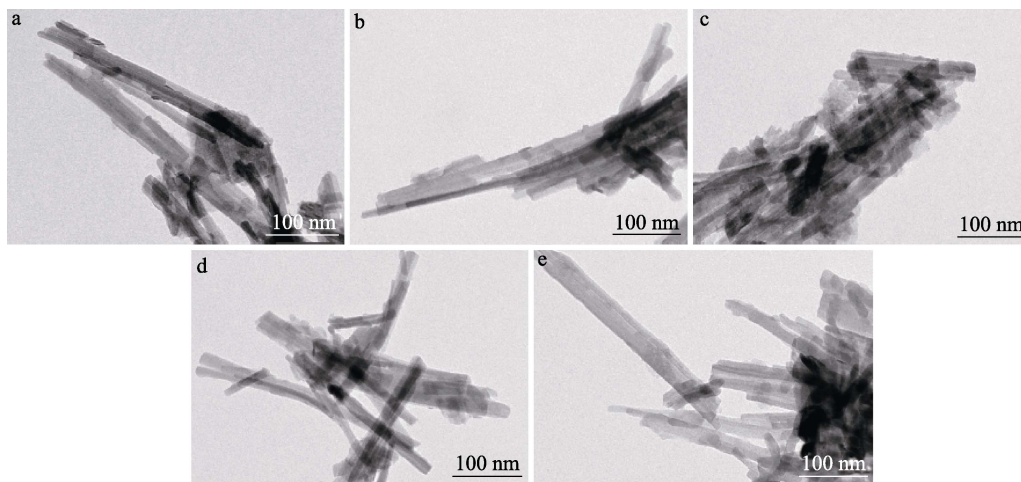


图 3 PAL、改性 PAL 及复合颜料的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of PAL, modified PAL and hybrid pigments

2.2.3 TEM 分析

图 4 为 PAL 与复合颜料的 TEM 图。可以看出, PAL 与复合颜料均显示出相似的一维纤维形态, 基本结构包括单元棒晶、棒晶束以及各种聚集体, 这种独特的结构能提高 PAL 的吸附性能, 提高对改性剂和色素分子的负载。说明经酸化处理和有机改性处理 PAL 制备的复合颜料并未改变 PAL 纳米棒晶的聚集形态。



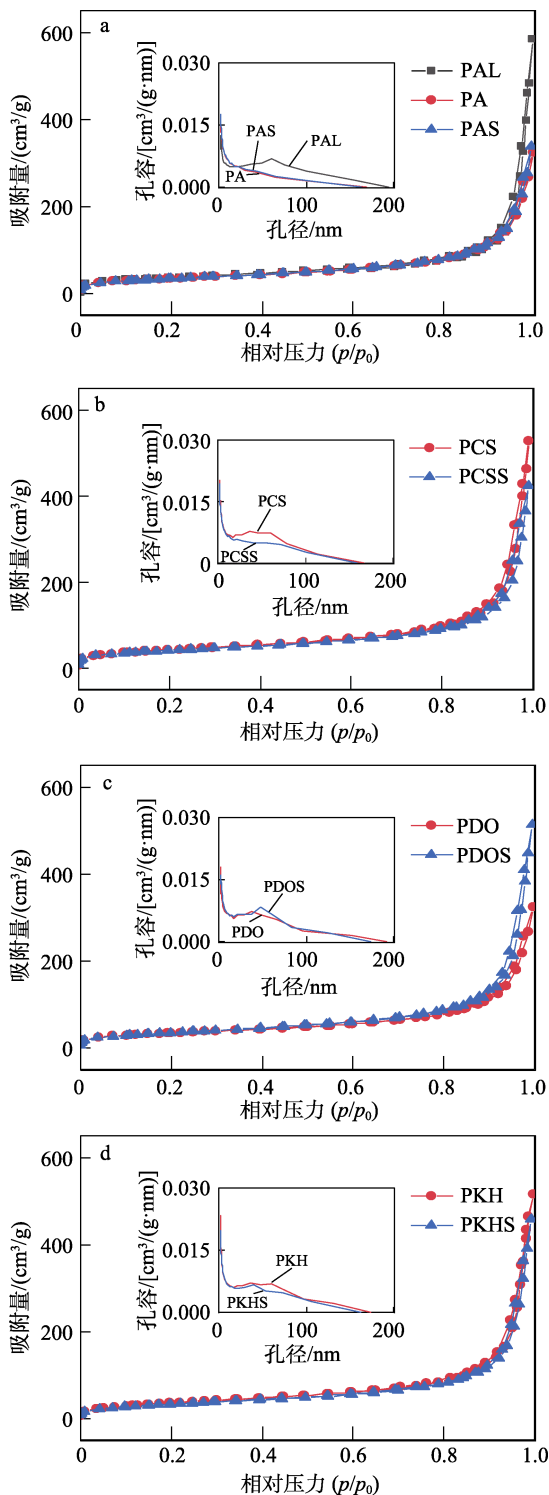
a—PAL; b—PAS; c—PCSS; d—PDOS; e—PKHS

图 4 PAL 与复合颜料的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of PAL and hybrid pigment

2.2.4 BET 分析

图 5 为 PAL、改性 PAL 及复合颜料的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线, 经 BET 计算的比表面积与孔径数据列于表 1。



a—PAL、PA 和 PAS; b—PCS、PCSS; c—PDO、PDOS; d—PKH、PKHS

图 5 复合颜料的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线 (内插图)

Fig. 5 N₂ sorption-desorption isotherms and pore size distribution curves (inserts) of hybrid pigments

表 1 PAL、改性 PAL 及复合颜料的比表面积、孔径及 Zeta 电位

Table 1 Specific surface area, pore size and Zeta potential of PAL, modified PAL and hybrid pigments

样品	比表面积/(m ² /g)	平均孔径/nm	Zeta 电位/mV
PAL	192.50	11.16	-32.90
PA	205.42	15.79	-17.09
PAS	119.76	0.48	-23.18
PCS	147.67	0.78	31.73
PCSS	140.87	0.63	4.89
PDO	124.80	0.73	-17.67
PDOS	118.28	0.69	-22.13
PKH	129.34	0.73	5.22
PKHS	119.95	0.66	-3.37

从图 5 可以看出, 当相对压力>0.8 后, 所有样品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (IV 型) 中均存在 H4 滞后环, 表明存在颗粒团聚产生的介孔。

从表 1 可以看出, 酸化处理去除了 PAL 内的碳酸盐, 使其比表面积和孔径增加; 与未改性的 PA 相比, PCS、PDO、PKH 3 种改性 PAL 的比表面积与孔径均显著降低, 表明 3 种有机改性剂覆盖了 PAL 的表面和通道; 负载 SE 后, PAS、PCSS、PDOS、PKHS 相比 PA、PCS、PDO、PKH 的比表面积和孔径进一步下降, 表明 SE 也被成功负载^[12]。对样品的 Zeta 电位测定 (pH = 5.4) 结果中, PAL 的 Zeta 电位为 -32.90 mV, 经酸处理后 PA 的 Zeta 电位升至 -17.09 mV, 这是因为, PAL 本身表面带负电荷, 虽然文献^[25]报道, 酸处理后 PAL 的八面体层部分溶解, Mg²⁺、Al³⁺等含量降低, 导致 Zeta 电位下降, 但本文中可能是处理 PAL 的盐酸浓度低, 只溶解了碳酸盐, 并未破坏八面体层结构^[28]; PCS 和 PKH 呈现正 Zeta 电位 (31.73 和 5.22 mV), 可能是因为壳聚糖与 KH550 中的 -NH₂ 基团可部分抵消 PAL 的负电荷^[26,29]; 而阳离子表面活性剂 DODMAC 通过离子交换负载在 PAL 上, PDO 的 Zeta 电位较 PA 无显著变化。PAS、PCSS、PDOS、PKHS 4 种复合颜料的 Zeta 电位均比其载体 (PA、PCS、PDO、PKH) 低, 原因可能在于其负载的 SE 带负电荷。

2.3 不同 PAL 改性方法对复合颜料性能的影响

2.3.1 颜色性能分析

图 6 和表 2 为不同改性 PAL 负载 SE 制得的复合颜料的颜色参数。

从图 6 和表 2 可以看出, 与 PAL 直接负载 SE 制得的颜料 PS 相比, 改性 PAL 制备的复合颜料的 K/S 值显著提高, C*值均增加, 颜色饱和度更高。PS 的 K/S 值小, 视觉上颜色呈浅红色; PAS 和 PDOS 的 K/S 值增大, 视觉上呈较深的粉红色, PAS 的 h

在 0.2°左右,与 PS 相比稍偏红色,PDOS 的 h 在 358°左右,与 PS 相比更偏赭红色;PCSS 和 PKHS 的 K/S 值增幅最大,视觉上颜色更深;PCSS 与 PDOS 更偏赭红色;PKHS 的 h 在 320°左右,在紫色和赭红色之间更偏紫色。PAS、PCSS、PDOS 的吸收峰在 510~540 nm 之间,PKHS 的吸收峰在 550~580 nm 之间,PKHS 的 L^* 值与 b^* 值最低,即亮度和黄度最低, a^* 值与其他复合颜料相差不大,呈现深紫红色。

不同改性 PAL 复合颜料颜色不同是由于 SE 的成分与不同改性剂之间的结合机制不同,导致了颜料 K/S 值和视觉色彩的差异^[30]。PAS 是因为酸化处理使孔道扩大吸附色素分子;PDOS 是因为阳离子表面活性剂通过静电作用与 SE 结合^[31];PCSS、

PKHS 是因为壳聚糖、KH550 通过接枝分子的一NH₂ 基团与 SE 结合^[32]。

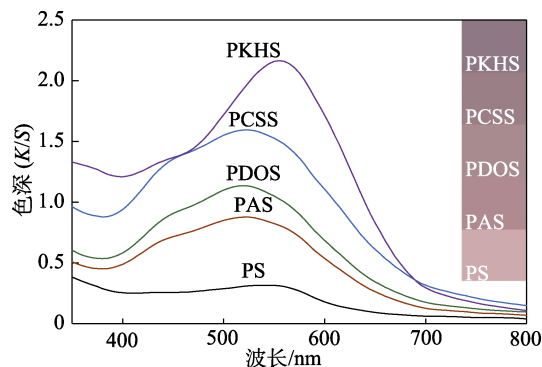


图 6 复合颜料的 K/S 及颜色仿真图(插图)
Fig. 6 K/S and digital pictures of hybrid pigments

表 2 不同复合颜料的 Lab 值
Table 2 Lab values of different hybrid pigments

复合颜料	L^*	a^*	b^*	C^*	$h/(^\circ)$	ΔE
PS	75.84±0.16	8.27±0.04	0.40±0.08	8.28±0.04	2.74±0.57	—
PAS	63.64±0.31	11.10±0.08	0.04±0.18	11.10±0.08	0.20±0.93	12.53±0.29
PCSS	54.44±0.09	9.88±0.09	-0.30±0.11	9.88±0.09	358.25±0.64	21.47±0.09
PDOS	60.27±0.15	11.95±0.11	-0.30±0.14	11.96±0.11	358.56±0.70	16.02±0.15
PKHS	49.99±0.09	8.67±0.03	-6.87±0.05	11.06±0.01	321.61±0.29	26.85±0.10

注：“—”代表无数据。

2.3.2 粉体学性能分析

表 3 为 PAL、改性 PAL 及复合颜料的粉体学性能测定结果。卡尔指数反映粉体的流动性和可压度。对于流动性良好的粉末,粒子间相互作用相对较小,松密度和振实密度相差较小,则卡尔指数小,粉末流动

性较好,可压性较差。对于流动性较差的粉末,粒子间通常存在较强的相互作用,松密度和振实密度的差异也较大,则卡尔指数大,粉末可压性较好,流动性较差。从表 3 可以看出,PAL、改性 PAL 及复合颜料的卡尔指数均高于 45%,说明粉体的可压性较好。

表 3 PAL、处理或改性 PAL 及复合颜料的粉体学性质
Table 3 Powder properties of PAL, treated or modified PAL and hybrid pigments

样品	松密度/(g/mL)	振实密度/(g/mL)	卡尔指数/%	豪斯纳比	休止角/(°)	遮盖力/(g/m ²)
PAL	0.100±0.001	0.223±0.014	55.0±3.3	2.227±0.165	47.300±1.460	530.67±8.67
PA	0.160±0.008	0.336±0.005	52.3±3.2	2.010±0.141	45.363±1.158	—
PAS	0.124±0.003	0.280±0.008	55.6±2.5	2.256±0.126	41.933±2.090	201.91±8.18
PCS	0.206±0.013	0.418±0.017	50.7±0.1	2.028±0.039	47.592±0.752	—
PCSS	0.186±0.002	0.364±0.014	48.7±1.8	1.951±0.069	42.298±1.303	151.70±8.67
PDO	0.142±0.003	0.273±0.021	47.9±2.9	1.923±0.109	47.251±0.867	—
PDOS	0.146±0.002	0.300±0.006	51.3±1.8	2.054±0.076	44.733±3.264	185.54±9.95
PKH	0.144±0.007	0.297±0.007	51.6±1.2	2.065±0.050	45.455±0.761	—
PKHS	0.143±0.003	0.290±0.008	50.7±2.4	2.030±0.099	45.495±1.674	141.01±7.97

注：“—”代表未经过遮盖力测试。

豪斯纳比同样反映粉体的流动性,其数值越接近于 1,流动性越好。休止角体现了固体粉末的流动性,休止角越小,粉体的流动性越好。它们都与

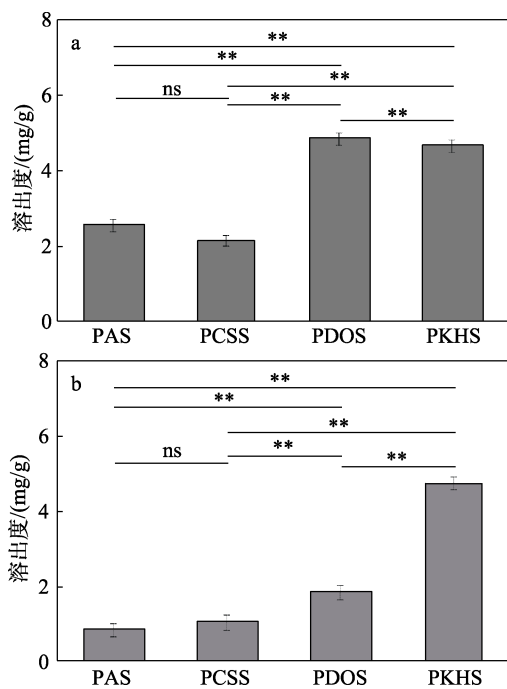
粉体密度、颗粒的比表面积、形状及摩擦系数相关。从表 3 可以看出,改性 PAL 及复合颜料的豪斯纳比 (1.923±0.109~2.256±0.126) 接近或小于 PAL 的豪

斯纳比 (2.227 ± 0.165), 更接近于 1, 休止角 ($41.933^\circ \pm 2.090^\circ \sim 47.592^\circ \pm 0.752^\circ$) 接近或小于 PAL 的休止角 ($47.300^\circ \pm 1.460^\circ$), 表明改性 PAL 及其复合颜料的流动性优于 PAL。

颜料的堆积密度是影响遮盖性能的因素之一, 相同质量下, 堆积越紧实的粉体遮盖性能越好^[33]。遮盖性能优异的颜料应用到彩妆产品中, 可以遮盖毛孔、斑点、红血丝等皮肤瑕疵, 起到均匀肤色的作用。从表 3 可以看出, PAL 的遮盖力较大 [530.67 ± 8.67 g/m²], 说明其遮盖性能较差, PAL 经酸洗处理后孔容扩大, 壳聚糖通过与 PAL 形成氢键以及两者的相互静电作用对 PAL 改性^[29], DODMAC 通过离子交换作用留在 PAL 的内部及表面^[17], 硅烷偶联剂 KH550 通过与硅相连的水解基团和可水解的短链烷氧基、水解后产生的羟基与 PAL 表面羟基发生缩合反应^[26], 对 PAL 进行酸洗及 3 种有机改性均提高了 PAL 对有机物的吸附能力, 增大了粉体的堆积密度, 使复合颜料的遮盖性能提升约 2~3 倍 [$(141.01 \pm 7.97) \sim (201.91 \pm 8.18)$ g/m²]。其中, 经有机改性制备的复合颜料 PCSS、PDOS、PKHS 的遮盖性能均优于 PAS。

2.3.3 水/醇溶出度分析

图 7 为 4 种复合颜料分别在水和乙醇中的溶出度。



“**”表示差异极显著 ($P < 0.01$); “ns”表示无显著性差异 ($P > 0.05$)

图 7 复合颜料中色素在蒸馏水 (a) 和无水乙醇 (b) 中的溶出度

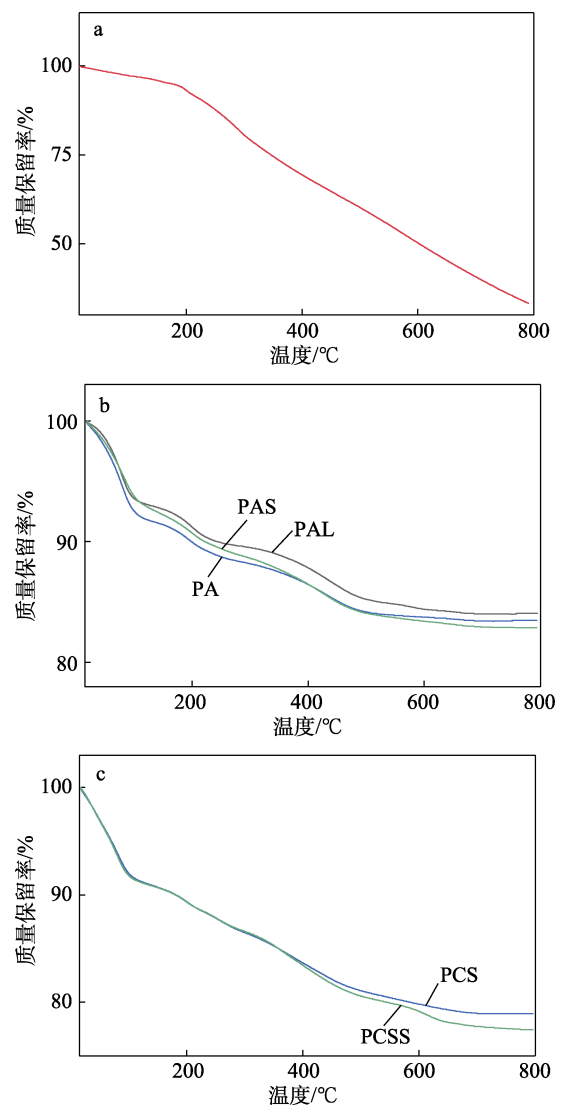
Fig. 7 Dissolution degree of dyes in hybrid pigments in distilled water (a) and anhydrous ethanol (b)

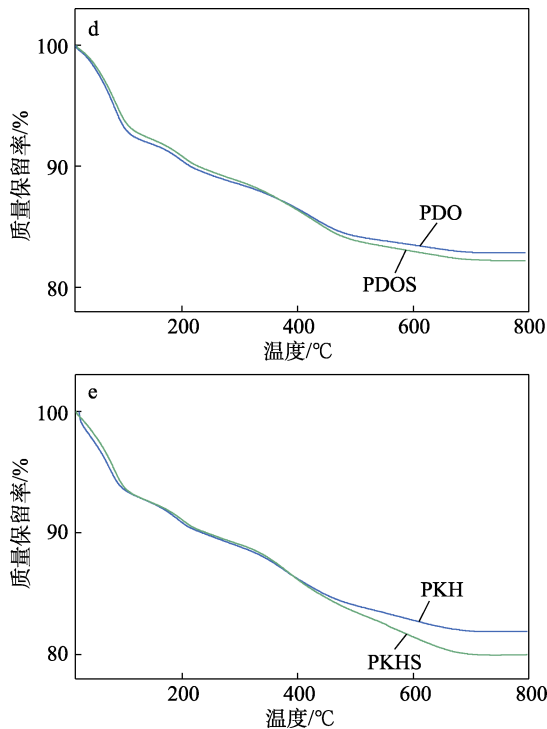
在 PAL/苏木复合颜料的制备过程中, 溶解在水/醇中的色素通过与改性 PAL 吸附结合, 最后用溶剂彻底洗涤颜料以除去未吸附上的色素。水/醇溶出度可以反映复合颜料对水/醇溶剂的耐受性。从图 7 可以看出, 4 种复合颜料的蒸馏水、乙醇溶出度均低于 5 mg/g, 与文献[14]报道的 PAL/胭脂红酸复合颜料类似。SE 经 PAL 包埋后, 色素向溶剂的迁移较低, 可以归因于 PAL 中纳米级通道对天然染料保护作用。在 3 种有机改性 PAL 制备的复合颜料中, PCSS 在蒸馏水 (2.13 mg/g) 和无水乙醇 (1.02 mg/g) 中的溶出度最低, 与 PAS 无显著性差异 ($P > 0.05$), 表明壳聚糖改性制备的 PAL 是使天然 SE 色淀化的优良无机载体。

2.3.4 热稳定性分析

图 8 为 SE、PAL、改性 PAL 及复合颜料的 TG 曲线。

从图 8 可以看出, 由于晶体中水分子 (吸附水、沸石 H₂O、结合 H₂O 和—OH) 的去除, 原始 PAL 表现出典型的热分解过程^[9]。





a—SE; b—PAL、PA 和 PAS; c—PCS、PCSS; d—PDO、PDOS; e—PKH、PKHS

图 8 SE、PAL、改性 PAL 及复合颜料的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of SE, PAL, modified PAL and hybrid pigments

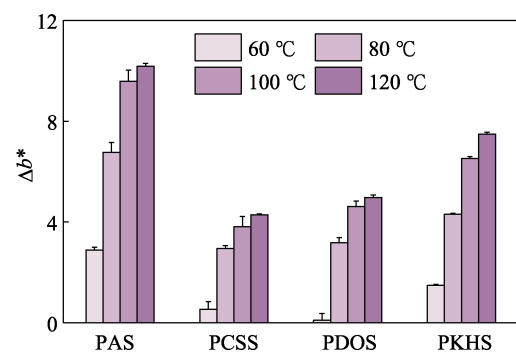
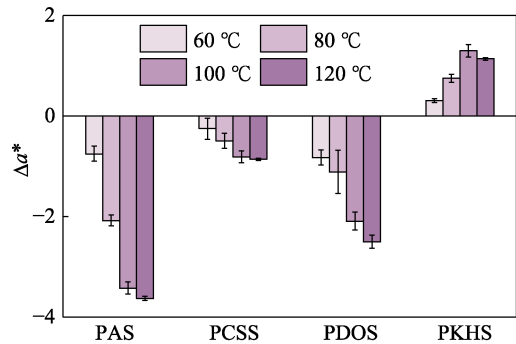
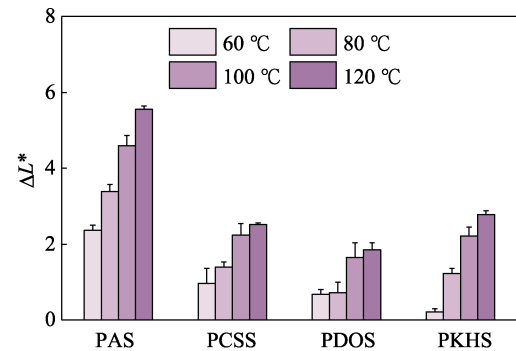
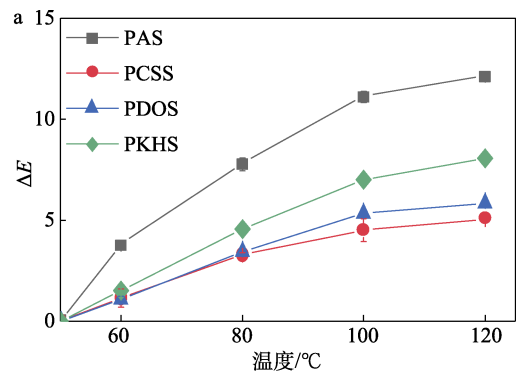
PAL 在不同温度范围内的质量损失分为 3 个阶段: 30~100 °C 的质量损失归因于表面吸附水和沸石水的脱除; 100~300 °C 的质量损失归因于残留沸石水、部分结合水或有机组分的损失; 300~530 和 530~780 °C 分别是由较强约束的结合水的损失和去羟基化现象造成的。PA、PAS、PCS、PCSS、PDO、PDOS、PKH、PKHS 的分解步骤均与 PAL 相似, 质量损失稍大。

比较 4 种复合颜料和提取的 SE 的热分解过程, 复合颜料中苏木色素在 190 °C 时表现出较低的失重率, 并且 300 °C 以上才开始明显失重; 而 SE 在约 190 °C 迅速失重。这表明 4 种改性方法均提高了 SE 的分解温度, 提高了 SE 的热稳定性。

图 9 为 4 种复合颜料的热稳定性测试结果。

由图 9a、b 可知, 随着温度的提高, 4 种复合颜料试样与标样的总色差值 (ΔE)、亮度差值 (ΔL^*)、黄蓝值差值 (Δb^*) 均逐渐增大; PAS、PCSS、PDOS 的红绿值差值 (Δa^*) 逐渐减小, 而 PKHS 的 Δa^* 随着温度的升高呈先增大后减小的趋势。通过 K/S 分析发现, 复合颜料 PKHS 的 K/S 最大吸收波长未发生明显偏移, 而另 3 种复合颜料 K/S 最大吸收波长发生了轻微蓝移。原因可能是, PKH 是在 pH=4

的条件下制备的, 苏木提取物中的酚类色素在低 pH 条件下稳定性相对较高^[34], 类似的颜料吸收蓝移现象也被发现于热处理后的海泡石/吡喃黄烷离子复合颜料, 主要由色素分子的热降解所致^[35]。从 120 °C 处理 6 h 的 ΔE 来看, 复合颜料 PAS、PDOS 和 PKHS 的 ΔE 均 >6, 其中 PAS 在热处理后的 $\Delta E > 12$, 而 PCSS 的 ΔE 最小 ($\Delta E < 6$), 表明壳聚糖改性 PAL 制备苏木复合颜料的耐高温性最好。



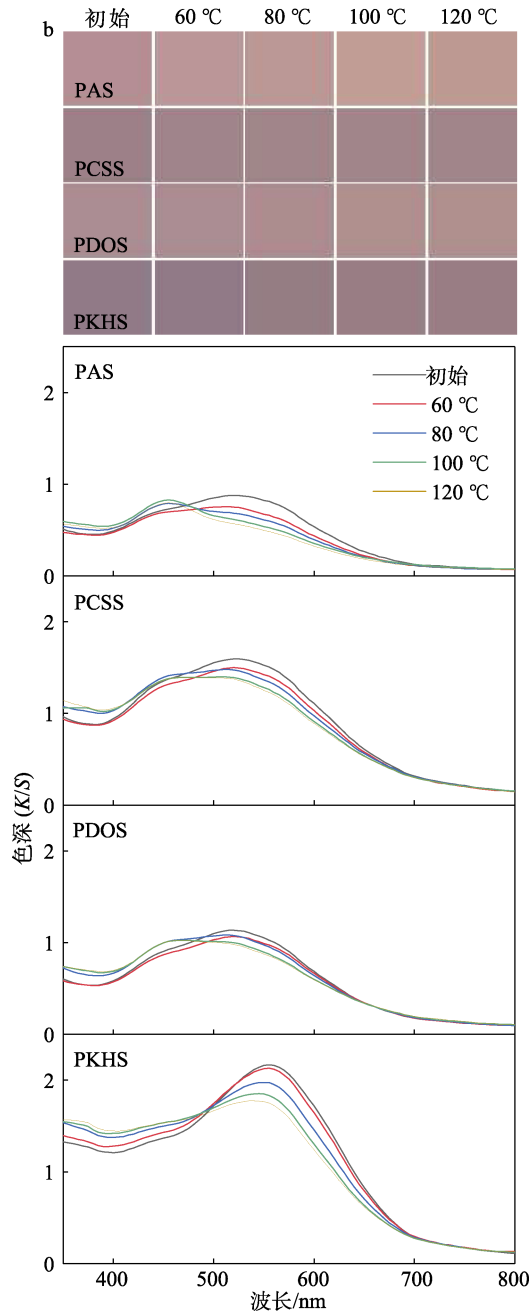


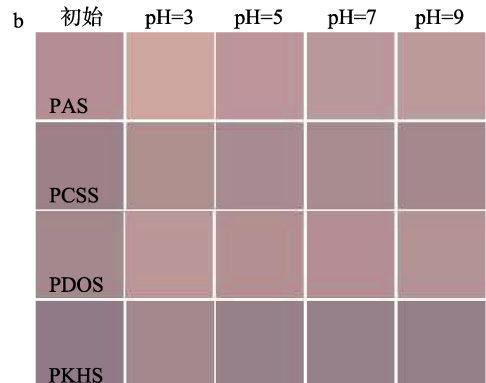
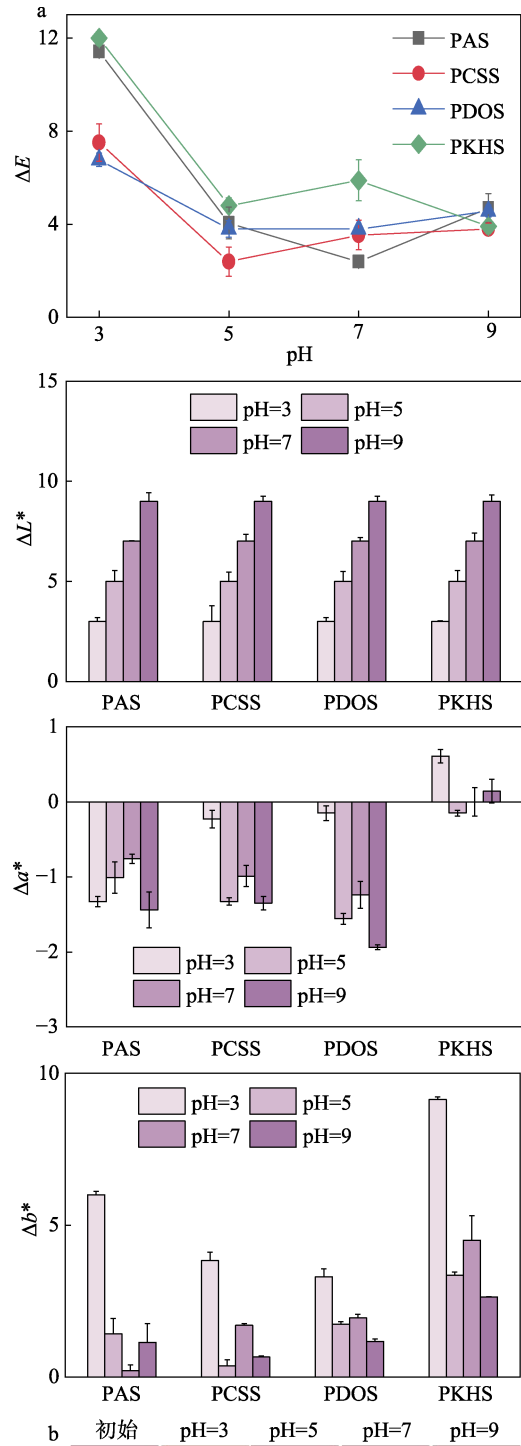
图 9 复合颜料的 ΔE 、 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* (a)、颜色仿真图及其 K/S 随温度变化曲线 (b)

Fig. 9 ΔE , ΔL^* , Δa^* , Δb^* of hybrid pigments (a) as well as their color simulation diagram and change curves of K/S with temperature (b)

2.3.5 酸碱稳定性分析

图 10 为 4 种复合颜料的酸碱稳定性测试结果。从图 10 可以看出, 复合颜料在 pH=5~7 (皮肤生理环境) 均有较高的稳定性, 仅 PCSS 始终 $\Delta E < 4$ 。随着 pH 的增大, 4 种颜料的亮度差值 (ΔL^*) 均增大; 当 pH=5~7 时, PAS、PCSS、PDOS 的黄蓝值差值 (Δb^*) 和红绿值差值 (Δa^*) 变化不大; 随着 pH 的增大, 4 种颜料的 K/S 最大吸收波长发生轻微蓝移, 其中 PKHS 偏移最明显。当 pH=3 时, 4 种复合

颜料的 ΔE 均较大, 表现出不稳定性。



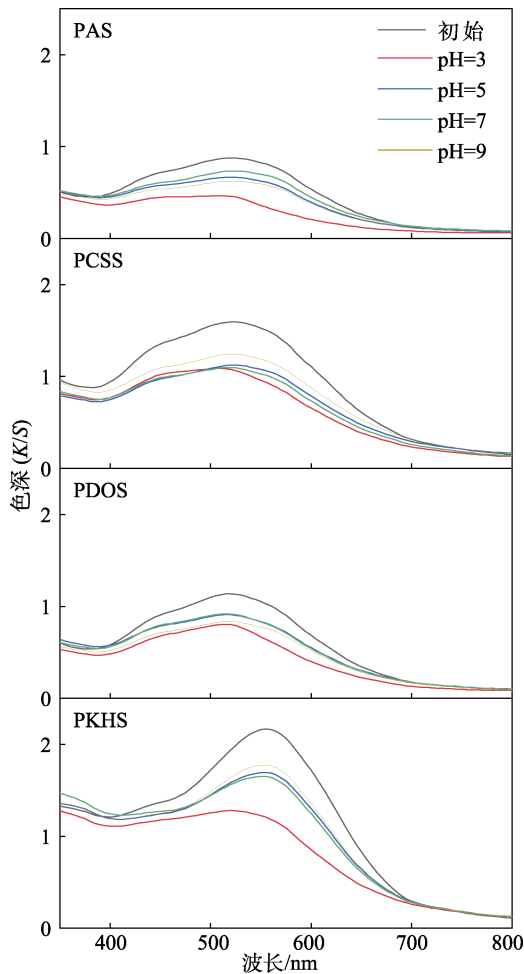


图 10 4 种复合颜料的 ΔE 、 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* (a)、颜色仿真图及其 K/S 随 pH 变化曲线 (b)

Fig. 10 ΔE , ΔL^* , Δa^* , Δb^* of 4 kinds of hybrid pigments (a) as well as their color simulation diagram and change curves of K/S with temperature (b)

色素的稳定性与其分子结构有关, 对于酚类色素, pH 的变化通常会引起羟基的质子化或者去质子化^[36], 4 种复合颜料载体在酸处理时, 会使负载在 PAL 上的酚类物质质子化, 导致复合颜料的颜色强度降低。总体而言, 在改性 PAL 复合颜料中, PCSS 的酸碱色稳定性最优 ($\Delta E < 4$, pH=5~7)。

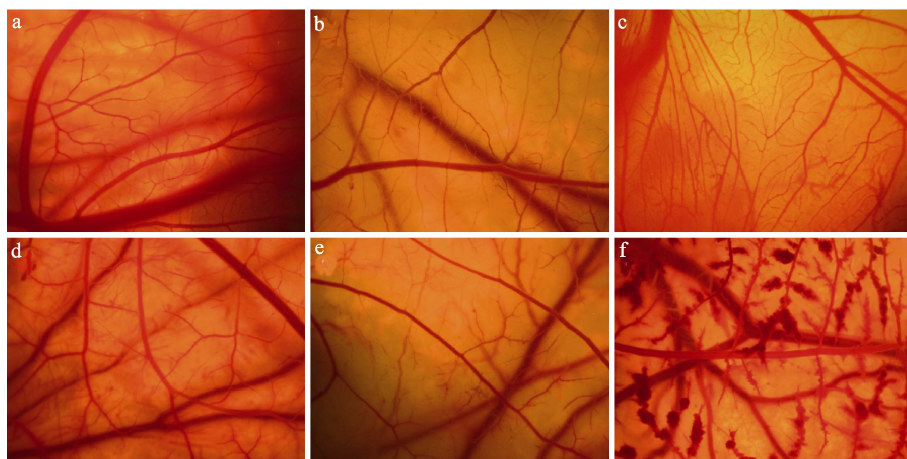
2.4 复合颜料的生物安全性

图 11 和表 4 为复合颜料的生物安全性测试结果。

表 4 眼刺激性评分结果
Table 4 Eye irritation score results

样品	出血	凝血	血管溶解	S 值	血管刺激性分级
阴性对照	0	0	0	0	无刺激性
阳性对照	18	10	15	18	重度刺激性
PAS	0	1	0	1	无刺激性
PCSS	1	0	5	5	无刺激性
PDOS	0	0	7	7	轻度刺激性
PKHS	0	0	5	5	无刺激性

从图 11 和表 4 可以看出, 阴性对照 (生理盐水) 评分 $S=0$, 为无刺激性, 阳性对照 (浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液) 评分 $S=18$ 为重度刺激性, 因此, 判断测试结果可信。复合颜料 PAS、PCSS、PKHS 的 $S < 6$, 均为无刺激性, PDOS 的 $S=7$, 属于轻度刺激性。PDOS 的刺激性可能是由于阳离子表面活性剂 DODMAC 本身具有一定刺激性。与之相比, 壳聚糖是一种阳离子多糖, 主要从甲壳类动物的外骨骼中提取, 具有较好的生物相容性, 因而其改性的复合颜料也具有高的生物安全性。



a—阴性对照; b—PAS; c—PCSS; d—PKHS; e—PDOS; f—阳性对照

图 11 不同样品处理后鸡胚绒毛尿囊膜的代表性血管反应

Fig. 11 Characteristic vascular responses of chick chorioallantoic membrane after different sample treatments

因此, 从产品的应用安全性考虑, DODMAC 改性制备的复合颜料不适用于与皮肤和黏膜直接接触的彩妆。

3 结论

本文探讨了不同改性 PAL 作为载体制备改性

PAL/苏木复合颜料对其应用于化妆品彩妆性能的影响。结论如下:

(1) 酸洗处理和3种有机改性(壳聚糖、阳离子表面活性剂DODMAC和硅烷偶联剂KH550)均未改变PAL的晶相结构与微观形貌。

(2) 改性PAL/苏木复合颜料显著提高了SE的热稳定性和酸碱稳定性,使SE稳定化和色淀化;改性PAL/苏木复合颜料比PAL直接负载苏木色素的色深值高, $\Delta E > 12$ 。

(3) 壳聚糖改性PAL制备的复合颜料PCSS遮盖力为 $(151.70 \pm 8.67) \text{ g/m}^2$, PAL遮盖力为 $(530.67 \pm 8.67) \text{ g/m}^2$, 其遮盖性能约是PAL的3倍,水、醇溶出度(2.13和1.02 mg/g)最小,热稳定性最优($\Delta E < 6$),受酸碱度影响最小,生物安全性高(无血管刺激性)。

酸洗和壳聚糖改性PAL是制备化妆品用改性PAL/苏木复合颜料的优选基料。在回归自然、重视环保的今天,利用改性PAL固定天然植物色素有望替代彩妆及个人护理用品中的人工合成色素,使美妆更环保,使用更健康。

参考文献:

- [1] RAJPUT M S, NIRMAL N P, NIRMAL S J, *et al.* Bio-actives from *Caesalpinia sappan* L.: Recent advancements in phytochemistry and pharmacology[J]. South African Journal of Botany, 2022, 151: 60-74.
- [2] DENG C J (邓成杰), LIU S (刘爽), XU X Y (徐晓云), *et al.* Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Sappan lignum*[J]. Modern Chinese Medicine (中国现代中药), 2020, 22(5): 810-826.
- [3] YANG L J, CHANG Q, ZHOU S Y, *et al.* Host-guest interaction between brazilin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Preparation, inclusion mode, molecular modelling and characterization[J]. Dyes and Pigments, 2018, 150: 193-201.
- [4] PHANYAWONG S, SIENGCHIN S, PARAMESWARANPILLAI J, *et al.* Melamine-formaldehyde microcapsules filled sappan dye modified polypropylene composites: Encapsulation and thermal properties[J]. Materials Research Express, 2018, 5(1): 015505.
- [5] JIMTAISONG A, SARAKONSRI T. Chitosan intercalated bentonite as natural adsorbent matrix for water-soluble sappanwood dye[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 737-743.
- [6] TANG Y (唐颖), ZHANG Z L (张兆伦), CAO L H (曹力化), *et al.* Research progress on application of fiber-type clays in daily chemical industrial products[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2022, 52(3): 302-308.
- [7] CAO L H, XIE W J, CUI H Y, *et al.* Fibrous clays in dermopharmaceutical and cosmetic applications: Traditional and emerging perspectives[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2022, 625: 122097.
- [8] CARTECHINI L, MILIANI C, NODARI L, *et al.* The chemistry of making color in art[J]. Journal of Cultural Heritage, 2021, 50: 188-210.
- [9] ZHUANG G Z, LI L, LI M Y, *et al.* Influences of micropores and water molecules in the palygorskite structure on the color and stability of Maya blue pigment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 330: 111615.
- [10] LI S E, MU B, YAN P J, *et al.* Incorporation of different metal ion for tuning color and enhancing antioxidant activity of curcumin/palygorskite hybrid materials[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 760941.
- [11] LI S E, DING J J, MU B, *et al.* Acid/base reversible allochroic anthocyanin/palygorskite hybrid pigments: Preparation, stability and potential applications[J]. Dyes and Pigments, 2019, 171: 107738.
- [12] LI S E, MU B, WANG X W, *et al.* Fabrication of eco-friendly betanin hybrid materials based on palygorskite and halloysite[J]. Materials, 2020, 13(20): 4649.
- [13] SZADKOWSKI B, JACEK R B, MANIUKIEWICZ W B, *et al.* New natural organic-inorganic pH indicators: Synthesis and characterization of pro-ecological hybrid pigments based on anthraquinone dyes and mineral supports[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 105: 446-462.
- [14] SZADKOWSKI B, MANIUKIEWICZ W B, RYBIŃSKI P, *et al.* Bio-friendly stable organic-inorganic hybrid pigments based on carminic acid and porous minerals: Acid/base allochroic behavior and UV-stabilizing effects on ethylene-norbornene copolymer matrix[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108268.
- [15] TANG Y, HE W D, WU Y P, *et al.* Assessing the dyeing efficiency and irritation potentials of plant hair dyes: A multi-analytical *in vitro* approach[J]. Journal of Cosmetic Dermatology, 2019, 18(5): 1564-1574.
- [16] PENG Y G, CHEN D J, JI J L, *et al.* Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal[J]. Applied Clay Science, 2013, 74: 81-86.
- [17] DE BRITO B D B M A, BARSOSA M E, DA SILVA B J, *et al.* Modification of palygorskite with cationic and nonionic surfactants for use in oil-based drilling fluids[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 147(4): 2935-2945.
- [18] LI G X (李贵贤), LI Y Z (李亚珍), MU R N (穆瑞娜), *et al.* Heteropolyacid cobalt salt immobilized on silylated acid-activated palygorskite for the preparation of acetophenone[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(11): 1056-1060.
- [19] ZHANG T Q (张天庆), DU J J (杜健军), CHEN P (陈鹏), *et al.* Synthesis and application of 1,4-diamino-2,3-phthalimide-anthraquinone dyes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(9): 1949-1955.
- [20] MARQUARDT C, MATUSCHEK C, BOLKE E, *et al.* Evaluation of the tissue toxicity of antiseptics by the Hen's egg test on the chorioallantoic membrane (HETCAM)[J]. European Journal of Medical Research, 2010, 15(5): 204-209.
- [21] WEI L (魏乐), WANG F (王方), WANG Y L (王允丽), *et al.* Towards the photodegradation mechanism of sappanwood dye[J]. Sciences of Conservation and Archaeology (文物保护与考古科学), 2023, 35(3): 53-64.
- [22] LECH K, FORNAL E. A mass spectrometry-based approach for characterization of red, blue, and purple natural dyes[J]. Molecules, 2020, 25(14): 3223.
- [23] SUÁREZ M, GARCÍA-ROMERO E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet[J]. Applied Clay Science, 2006, 31(1/2): 154-163.
- [24] BUKHARI M N, WANI M A, FATIMA M, *et al.* Dyeing of wool with sappan wood natural dye using metal salts for enhancement in color and fastness properties[J]. Journal of Natural Fibers, 2023, 20(2): 2208890.
- [25] ZHANG Y (张媛), YIN J J (尹建军), WANG W B (王文波), *et al.* Effects of acid activation on the microstructure and adsorption capacity for methylene blue of attapulgite clay from Huining of Gansu[J]. Non-Metallic Mines (非金属矿), 2014, 37(2): 58-62.
- [26] AGHZZAF A A, RHOUTA B, ROCCA E, *et al.* Heptanoic acid adsorption on grafted palygorskite and its application as controlled-release corrosion inhibitor of steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(1/2): 335-342.
- [27] ZHANG X, CAO L H, LI H Y, *et al.* Construction of tea tree oil/salicylic acid/palygorskite hybrids for advanced antibacterial and anti-inflammatory performance[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2023, 11(19): 4260-4273.
- [28] ZHANG Z H (张智宏), ZHANG S Y (张少瑜), LIU X D (刘雪东), *et al.* Effects of different treatments on the structure and characteristic of attapulgite clay[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2010, 27(8): 733-737.