

天然彩色棉与4-甲氧基肉桂醛的反应性

金万慧¹, 陈春梅¹, 马明波²

(1.湖北省纤维检验局, 湖北 武汉 430061; 2.武汉纺织大学 湖北省生物质纤维与生态染整重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要:简单、快速地鉴别天然彩色棉和染色棉对规范天然彩色棉市场和促进天然彩色棉产业的健康发展十分重要。依据天然彩色棉色素的多酚属性,以及4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉的色素反应,通过改变纤维的颜色来快速鉴别天然彩色棉与染色棉。研究了4-甲氧基肉桂醛浓度、pH、反应温度和时间对天然彩色棉颜色的影响。研究发现,反应效果与pH负相关,与4-甲氧基肉桂醛的浓度、反应时间和温度正相关;在温度为50℃,pH为2,4-甲氧基肉桂醛的质量分数为0.5%的条件下反应30 min,即可有效鉴别天然彩色棉纤维与染色棉。

关键词:天然纤维; 彩色棉; 4-甲氧基肉桂醛; 化学反应; 定性鉴别

中图分类号: TS101.921; TS117

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)04-0043-03

Reaction characteristics of 4-methoxycinnamaldehyde with naturally colored cotton fiber

JIN Wanhui¹, CHEN Chunmei¹, MA Mingbo²

(1.Hubei Fiber Inspection Bureau, Wuhan 430061, China)

(2.Hubei Key Laboratory of Biomass Fibers and Eco-dyeing & Finishing, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract: It is important to identify the naturally colored cotton (NCC) and the dyed cotton with synthetic dye for the development of NCC industry. Based on the chemical characteristics of the pigments of NCC, 4-methoxycinnamaldehyde aromatic aldehyde is used to react with the polyphenolic pigments of NCC to change the color of NCC to identify the NCC and phoney NCC. The effects of the concentration of 4-methoxycinnamaldehyde, pH value, reaction temperature and time on the color of NCC are investigated. It is showed that the results are positively related with concentration of 4-methoxycinnamaldehyde, reaction temperature and time and negatively related with reaction pH value. When the reaction temperature is 50℃, pH value is 2 and the concentration of 4-methoxycinnamaldehyde is 0.5%, and the reaction time is 30 min, the NCC and dyed cotton could be accurately identified.

Key words: natural fiber; colored cotton; 4-methoxycinnamaldehyde; chemical reaction; qualitative identification

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.04.013

天然彩色棉具有天然色彩,不需经染色工序,既节约了生产成本也避免了对环境和人体的危害,还拥有抗菌性和抗氧化性等性能,是一种市场潜力广阔的自然纺织原料^[1-3]。天然彩色棉原料和产品的价格约为普通白棉的30%,种植、生产和销售天然彩色棉原料和产品具有较高的利润^[4-5]。利用合成染料染色普通白棉可轻易地模仿天然彩色棉,造成了天然彩色棉产品生产、经营企业的经济损失。所以,快速、有效地对天然彩色棉产品进行定性鉴别十分重要。

到目前为止,对天然彩色棉进行鉴别的方法主要有显微镜观察法^[6]、纤维中黄酮类测量法^[7]、核磁共振法^[8]、紫外-可见漫反射法^[9]等。这些方法均有可取之处,但是有些易受纺织后加工的影响,有些测试仪器昂贵,因此实用性较差。

天然彩色棉纤维中的色素物质是具有较高反应活性的天然多酚化合物,可在特定条件下与芳香醛类发

生酚醛缩合反应^[10]。本研究选用一种芳香醛-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉纤维中的多酚类色素反应,改变色素的生色结构,从而改变天然彩色棉的颜色来鉴别天然彩色棉与染色棉。通过探讨4-甲氧基肉桂醛的浓度、pH、反应温度和时间对反应效果的影响,为本方法应用于天然彩色棉与染色棉的鉴别奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料与仪器

材料:天然彩色棉,由浙江省农业科学院提供;合成染料染色棉,市售;4-甲氧基肉桂醛,AR,购自湖北摆渡化学有限公司;无水乙醇,AR,购自武汉欣如意化工有限公司。

仪器:Datacolor 600型测色配色仪(美国Datacolor公司)、布鲁克Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司)、LGJ-10N型台式冷冻干燥机(北京亚星仪科科技发展有限公司)、HH-4型数显恒温水浴锅(郑州南北仪器设备有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 反应试剂的配制及其与纤维的反应

使用无水乙醇配制一定质量浓度的4-甲氧基肉

收稿日期:2017-07-18

基金项目:湖北省质量技术监督局科技计划项目

作者简介:金万慧(1986—),女,湖北宜昌人,工程师,主要从事纺织材料鉴别新方法研究。

通信作者:马明波。E-mail:mamingbo05@163.com。

桂醛溶液,再加入一定体积的浓盐酸调节溶液 pH,最终配制成 4-甲氧基肉桂醛反应液。向试管中加入 7 mL 的处理液,再将试管置于一定温度的水浴锅中。待溶液温度稳定后,取 0.05 g 的纤维浸没于溶液中,反应一定时间后取出,充分水洗后晾干。研究单因素反应条件的影响时,所采用的反应参数如下:

(1)4-甲氧基肉桂醛的质量分数:控制 pH 为 2 左右,反应温度在 50℃,反应时间在 5 min,4-甲氧基肉桂醛的质量分数为变量。

(2)反应时间:控制 4-甲氧基肉桂醛质量分数在 0.05%,反应温度在 50℃,pH 为 2 左右,反应时间为变量。

(3)反应温度:控制 4-甲氧基肉桂醛质量分数在 0.05%,反应时间在 5 min,pH 为 2 左右,反应温度为变量。

(4)pH:控制 4-甲氧基肉桂醛质量分数在 0.05%,反应温度在 50℃,反应时间在 5 min,pH 为变量。

1.2.2 反应液与色素提取物的反应

天然彩色棉色素的提取方法参照之前的报道,用去离子水配制 10 mg/mL 的色素提取物溶液。将色素溶液与上述反应液按体积比 1:1 混合,常温放置 1 h。再将混合液在 10 000 r/min 转速下离心,收集沉淀物,用 2 mL 的去离子水洗涤沉淀物,再离心。反复 3 次后,将沉淀物冷冻干燥。

1.2.3 反应产物的红外光谱测试

取 1.2.2 中所述的沉淀物与 KBr 混合均匀后压片,测试其红外吸收光谱。

1.2.4 纤维颜色值测定

利用 Datacolor 600 型测色配色仪测试 1.2.1 中的纤维样品的 K/S 值,每个样品于不同位置测试 5 次后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱测试

芳香醛在酸性条件下可与天然多酚类化合物发生酚醛缩合反应,在多酚类化合物的邻苯二酚相邻的位置加成,并脱去一个水分子^[10]。4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉多酚类色素物质的反应产物的红外吸收光谱图见图 1。天然彩色棉色素在 1 614 cm⁻¹和 1 438 cm⁻¹的吸收峰分别为苯环骨架的振动吸收带,在 1 116 cm⁻¹的吸收峰为酚羟基的面内弯曲振动峰。对比天然彩色棉色素的红外吸收光谱,色素与 4-甲氧基肉桂醛反应产物的甲基与亚甲基吸收峰(1 919 cm⁻¹

和 1 850 cm⁻¹)显著增强,这是因为反应后原 4-甲氧基肉桂醛的甲基引入导致的。另外,反应产物在 1 724 cm⁻¹处显示出了新的、中等强度的吸收峰,这归属于原 4-甲氧基肉桂醛苯环结构重排形成的特征吸收带^[10]。红外吸收光谱测试结果表明,在酸性条件下,4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉色素发生了化学反应。

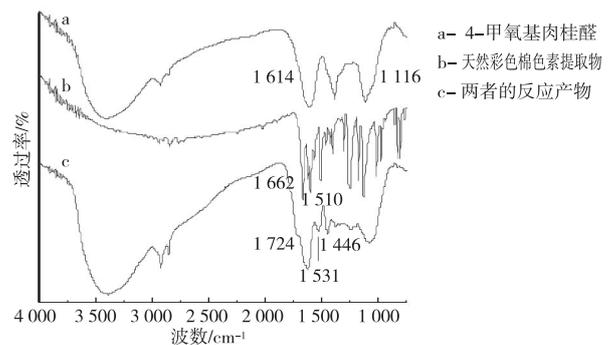


图 1 天然彩色棉色素与 4-甲氧基肉桂醛的反应产物的红外吸收光谱

2.2 纤维颜色值测定

几种棉纤维与 4-甲氧基肉桂醛反应后的颜色变化见图 2。

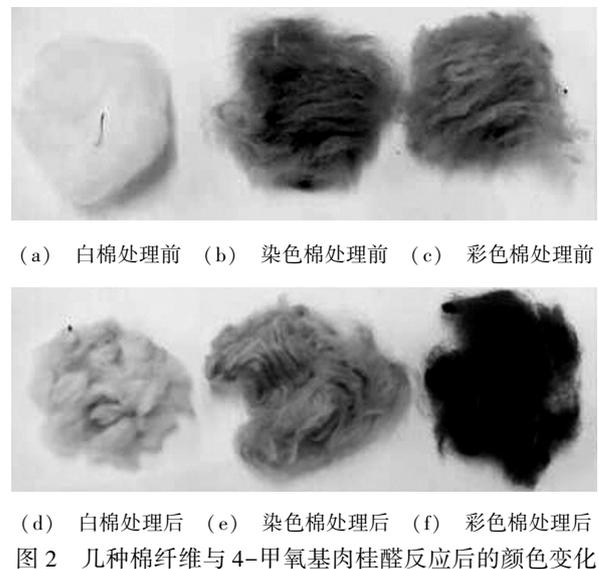


图 2 几种棉纤维与 4-甲氧基肉桂醛反应后的颜色变化

如图 2 所示,4-甲氧基肉桂醛可与天然彩色棉纤维中的色素发生明显的显色反应,反应后纤维颜色为暗紫红色,而 4-甲氧基肉桂醛本身呈现淡黄色。反应后的白棉纤维略微显现紫红色,这是因为白棉纤维中的微量酚类化合物与 4-甲氧基肉桂醛反应所致。为了验证该显色方法用于鉴别天然彩色棉与染色棉的可行性,本文收集了几种染色棉,发现这些样品与 4-甲氧基肉桂醛反应后颜色不变或者略微加深。由于合成染料基本不具备天然多酚类化合物的结构特征,因此

不会与4-甲氧基肉桂醛试剂发生酚醛缩合反应,不会明显影响染色棉的颜色。由此可见,4-甲氧基肉桂醛试剂用于鉴别天然彩色棉与染色棉纤维是可靠的。

2.3 单因子试验结果

为了优化4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉纤维的反应条件,本文研究了4-甲氧基肉桂醛质量分数、反应试剂pH、反应温度和反应时间对纤维颜色的影响,试验结果见图3。

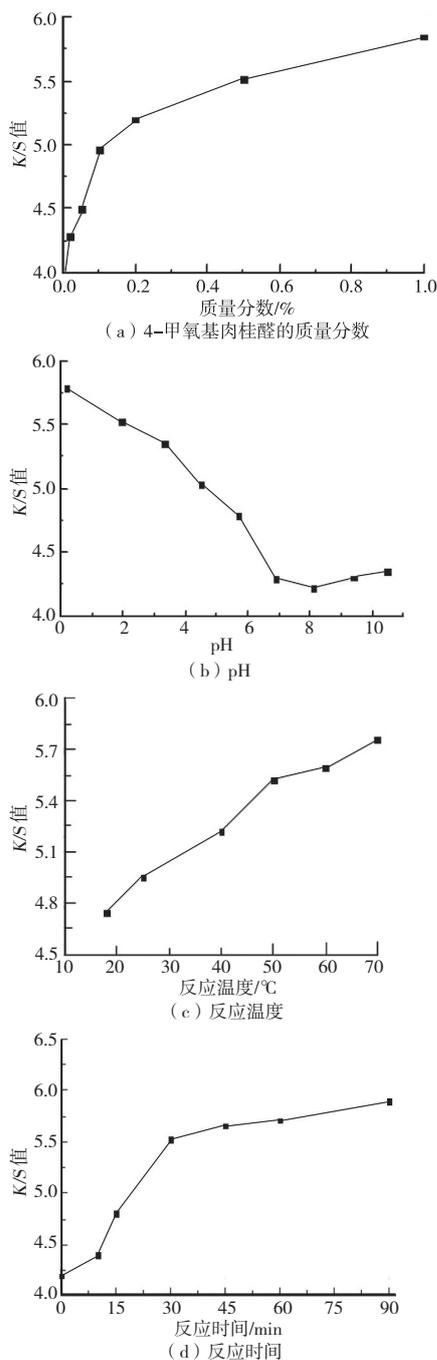


图3 反应条件对天然彩色棉纤维颜色深度的影响

如图3(a)所示,随着4-甲氧基肉桂醛质量分数的增加,纤维的K/S值急剧增加,即纤维颜色急剧加深。当4-甲氧基肉桂醛的质量分数超过0.2%后,再增加4-甲氧基肉桂醛的质量分数,纤维颜色变化较为缓慢。

反应液的酸碱度对4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉色素反应的影响很大。在酸性条件下,酸的浓度对反应后彩色棉纤维的颜色影响十分明显,如图3(b)所示,随着pH的增加,纤维颜色越来越浅。在中性条件下,纤维的颜色基本不发生变化。而在碱性条件下,纤维颜色略有加深,这并不是4-甲氧基肉桂醛与色素反应所致,因为碱原本就可使纤维颜色稍微加深。由此可见,在中性或者碱性条件下,4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉色素难以发生化学反应。

如图3(c)所示,随着反应温度的升高,纤维的颜色显著加深。在15℃~70℃时,随着反应温度的提高,纤维的K/S值几乎呈线性增加。之后再提高反应温度,反应试剂蒸发损失严重,反应难以进行。很显然,提高反应温度在一定程度上有助于使纤维加速显色。

由图3(d)所示,反应时间对彩色棉纤维颜色的影响十分显著。在50℃下,随着反应时间的增加,纤维K/S值越来越大,纤维颜色越来越深;反应时间超过30 min后,再延长反应时间,纤维颜色变化缓慢。

从以上单因素影响规律来看,天然彩色棉纤维的鉴别反应在以下条件下进行较为合适,即4-甲氧基肉桂醛的质量分数为0.5%,pH为2,反应时间为30 min,反应温度约为50℃。在该反应条件下,可轻易区别彩色棉与染色棉。

3 结语

(1)4-甲氧基肉桂醛可与天然彩色棉的色素发生化学反应,反应使纤维颜色变为暗紫红色,而染色棉纤维的颜色变化较小。

(2)4-甲氧基肉桂醛与天然彩色棉纤维的反应效果与反应液pH呈负相关,pH越低,反应效果越好;反应效果与4-甲氧基肉桂醛的质量分数、反应温度和反应时间呈正相关。

(3)在较为合适的反应条件下,即反应温度为50℃,pH为2,4-甲氧基肉桂醛的质量分数为0.5%的条件下反应30 min,即可有效鉴别天然彩色棉与染色棉。

$\xi_3 = [\xi_3(1), \xi_3(2), \xi_3(3), \xi_3(4), \xi_3(5)] = (0.60, 0.60, 0.62, 0.61, 0.62, 0.64)$ 。

因为关联系数多且分散,不便于比较,所以最后计算出平均硬挺度与手感值的关联度 $R_1 = 0.81$,平均柔软度与手感值的关联度 $R_2 = 0.64$,平均光滑度与手感值的关联度 $R_3 = 0.62$ 。由 $R_1 > R_2 > R_3$ 可知,这6块牛仔织物的硬挺度与手感值的关系最密切,柔软度、光滑度与手感值的关系依次减小。因此,设计牛仔织物时首先因考虑硬挺度对手感风格的影响,选择合适的工艺参数。

4 结 语

(1)根据 PhabrOmeter 织物风格仪的测试结果表明:竹纤维、天丝纤维分别和棉纤维混纺能改善纯棉牛仔织物的硬挺性能。含有麻纤维的牛仔织物硬挺度明显大于纯天然丝牛仔织物和天丝/莫代尔纤维牛仔织物。在条件基本相同的情况下,棉/竹混纺牛仔织物的光滑性能要好于棉/天丝牛仔织物。天丝/莫代尔纤维牛仔织物比天丝/麻混纺的牛仔织物的光滑性要好,但是比纯天然丝牛仔织物差。而棉/竹混纺织物的相对手感最好,其次为棉/天丝混纺织物,天丝/亚麻混纺织物的手感最差。

(2)根据散点图分析可知,这6种牛仔织物的柔软度随着硬挺度的增加而减小,而硬挺度与悬垂性之间存在线性关系,呈正线性相关。

(3)根据指纹图可知不同纤维混纺牛仔织物的织物风格表现趋势,纯天然丝牛仔织物和天丝/莫代尔纤维混纺牛仔织物织物风格最接近。

(4)硬挺度、柔软度、光滑度是影响织物风格的主要手感因素。根据灰色关联方法得出的数据可知,硬挺度与这6种牛仔织物手感值的关联度最大,是影响其手感风格表现的主要因素。



参考文献:

- [1] 于伟东.纺织材料学[M].北京:中国纺织出版社,2006.
- [2] 屠吉利,刘今强.基于 PhabrOmeter 的毛巾织物手感风格评价[J].纺织学报,2013,34(8):48-51.
- [3] 谢姗姗,易长海,邹汉涛,等.牛仔布用纤维的研究现状与发展趋势[J].天津工业大学学报,2010,29(3):40-46.
- [4] 王家宏,狄剑锋.中高档牛仔产品发展趋势探讨[J].纺织导报,2008(2):46-49.
- [5] 严会.竹原纤维面料凉爽舒适性评价及新产品开发[D].江苏:苏州大学,2006.
- [6] 周建平,杨元.竹原纤维织物风格测试与分析[J].纺织学报,2012,33(9):47-49.
- [7] 潘宁.一套用于织物感官性能评价的新型测量仪器系统[J].纺织导报,2012(3):101-104.
- [8] 廖银琳,罗胜利,张宇群,等.PhabrOmeter(R)织物评价系统简介及其应用探讨[J].中国纤检,2015(13):84-86.
- [9] 苏博,刘鲁,杨方廷.基于灰色关联分析的神经网络模型[J].系统工程理论与实践,2008,28(9):98-104.
- [10] 孙芳芳.浅议灰色关联度分析方法及其应用[J].科技信息,2010(17):10364-10366.

(上接第45页)

参考文献:

- [1] MA M, HUSSAIN M, MEMON H, et al. Structure of pigment compositions and radical scavenging activity of naturally green-colored cotton fiber[J]. Cellulose, 2016, 23(1):955-963.
- [2] PARMAR M S, GIRI C C, SINGH M, et al. Development of U.V. and flame resistant fabric from natural coloured cotton[J]. Colourage, 2006, 53(7):57-60.
- [3] MA M, LI R, DU Y, et al. Analysis of antibacterial properties of naturally colored cottons[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(5):462-470.
- [4] 赵永民, 纪家华, 刘永泉, 等. 天然彩色棉产业化经营发展及展望: 中国农学会棉花分会 2016 年年会[C]. 2016.
- [5] 周文龙, 李茂松, 邱新棉. 天然彩色棉的开发现状及对策[J]. 纺织导报, 2001(5):106-108.
- [6] 顾莉琴, 张坤宝, 董建华, 等. 一种鉴定天然彩色棉的方法: 200610118615.X[P]. 2007-05-09.
- [7] 陈益人, 王克作, 曹新旺, 等. 一种彩色棉纤维中黄酮含量鉴别天然彩棉的方法: 201410263423.2[P]. 2014-09-17.
- [8] 陈英, 陈森. 一种天然彩色棉的鉴别方法: 200710098853.3[J]. 2007-10-03.
- [9] YU J, ZHANG J, ZHAO D, et al. Characteristics of UV/visible diffuse reflectance spectrum of naturally colored cotton fiber[J]. Advanced Textile Technology, 2013(3):15-20.
- [10] TREUTER D. Chemical reaction detection of catechins and proanthocyanidins with 4-dimethylaminocinnamaldehyde[J]. Journal of Chromatography A, 1989(467):185-193.

保 护 环 境 利 国 利 民