

环糊精作为纺织工业上的表面改良剂

简要介绍 CAVASOL®W7 MCT

摘要：

CAVASOL®W7 MCT (一氯三嗪- β -环糊精) 是工业生产领域的第一个合成环糊精衍生物。大家知道，这个环糊精衍生物具有一个一氯三嗪官能团可以作为定向固定反应基，而这个官能团可以从很多合成染料中得到。这种衍生物可以跟亲核基团形成稳定的共价键，它可以用氰尿酸氯和 β -环糊精在水中通过一步合成法很容易地制备。以三嗪基计算，产率为 90%。每个取代度为 0.4 的葡萄糖基确保了该衍生物在表面处理（例如纺织品）上有很好的固着能力。在环糊精衍生物的环上有 2-3 个反应基团作为交联剂或者是优秀的表面处理剂，构造新的环糊精衍生物。

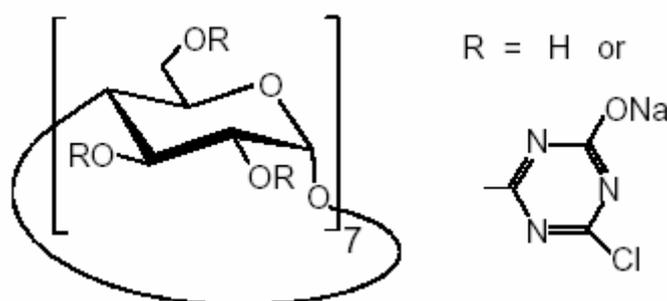


图 1 CAVASOL®W7 MCT 的结构

1. 介绍：

环糊精及其衍生物在各个领域有多种多样的用途。例如：可用作亲油性物质的稳定剂、掩饰剂和控释剂。拥有反应活性官能团的环糊精 CAVASOL®W7 MCT 也同时将这些产品优点永久的链接在纺织品的表面（例如棉花、纸张、天然或人造丝），他们通过最稳定的共价键形式牢固地结合起来，仍然具备和亲油分子形成主客体复合物的表面活性。通过环糊精衍生物中间体 CAVASOL®W7 MCT，我们可以合成新的衍生物，选择性基团是一氯三嗪官能团，大家知道，这种官能团可以从很多合成染料得到，它们的固化能力就是通过稳定的共价键形式和亲核基团结合起来。

2. 材料和方法：

β -环糊精是 WACKER 公司的 CAVAMAX®W7，氰尿酸氯是 SKW 公司的产品，合成 CAVASOL®W7 MCT 的工艺由 WACKER 泰龙公司进行研究和开发。CAVASOL®W7 MCT 和乙氨在水中反应后，通过 $^1\text{H-NMR}$ 来计算三嗪基团氯化反应的取代度。毒理学数据根据

OECD 体系的方法得到。测量不同取代度的 CAVASOL®W7 MCT 的溶解度是从大家都知道的文献中查到的方法。

3. 结果和讨论

3.1 合成

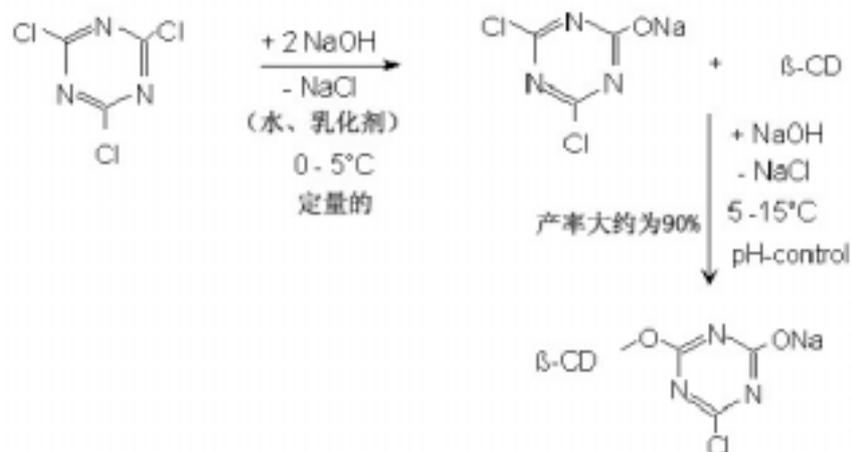


图 2 CAVASOL®W7 MCT 的一步法合成

一步法合成（如图 2）：

第一：在低温下（0~5 °），在水中分散氰尿酸氯制备得到透明的二氯三嗪钠盐溶液。氰尿酸氯是很便宜的可以大量使用于农业化工产品或合成染料的商品，它包含三个氯原子，可以和不同的亲核物质起反应。选择控制适当的反应条件，就得到一个氯原子和氢氧化钠的选择性反应。

第二：在较高温度下，二氯三嗪化合物和 β-环糊精（碱性条件，控制好 PH 值）在水中进行制备。当反应基团的取代度从 1 降到 0.4 的时候，反应就完成，得率根据三嗪从 78% 增加到 88%。提纯和喷雾干燥后，得到稳定的白色粉末状 CAVASOL®W7 MCT。同样的 β-环糊精或 γ-环糊精的一氯三嗪衍生物也是这样制备。

3.2 特性：

CAVASOL®W7 MCT 具有较好的水溶性(>30%(g/g))，粉末产品可以保质稳定储存 1 年以上。在水中会水解，水解的反应速度主要取决于温度和酸碱度。一氯三嗪-β-环糊精水溶液体系在 PH=8-9，在室温下最少可以保存 2 个月，提高温度或降低 PH 值，水解速度会加快，原因是氯化氢释放的自催化作用。CAVASOL®W7 MCT 溶解度的大小取决于取代度，降低取代值，溶解量就会增加。另一方面，取代度越高产率就越高。

表 1 CAVASOL®W7 MCT 的普通特性

特性	优点
反应官能团	稳定的共价键
取代度为 0.4	保证高的产率 保证高的固含量
良好的水溶性 (>30%)	容易操作

表 2 简要介绍了根据 OECD 系统测试,到目前已知的 CAVASOL®W7 MCT 的毒理学数据,是无刺激,不会导致过敏,而无刺激或不会导致过敏是纺织工业进行改性表面的优势。

表 2 CAVASOL®W7 MCT 的毒理学数据

测试项目	主体	结果
口服毒性 (OECD No 401)	鼠	LD50>2000mg/kg
皮肤刺激性 (OECD No 404)	野兔	无刺激
皮肤过每性 (OECD No 406)	几内亚猪	不过敏
埃姆斯测验 (OECD No 471)	沙门氏菌	无变异

3.3 CAVASOL®W7 MCT 的应用

3.3.1 构建

CAVASOL®W7 MCT 在弱碱性条件和亲核官能团 (例如 OH-,NH-,SH-) 反应,这个多功能的中间体很容易使用于形成新的环糊精衍生物。图 3 是 CAVASOL®W7 MCT 和胺反应的图例,表明环糊精和亲油表面通过共价键高度地固合起来。应用的前景:用于合成纤维、合成纺织品 (例如:聚脂、聚酰胺、聚丙烯晴纶) 的表面处理。

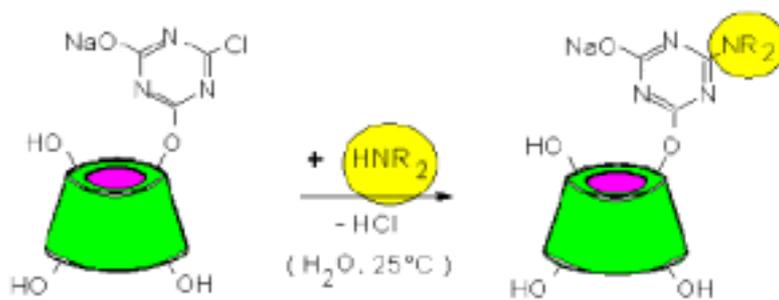


图3 CAVASOL®W7 MCT-构建新的衍生物

3.3.2 交联剂：

由于 CAVASOL®W7 MCT 取代度为 0.4，在每个环糊精分子上包含了 2-3 个活性三嗪官能团，这就是环糊精衍生物可以像甲醛一样作为一种交联剂来使用的原因。例如跟合成物质、天然物质或合成聚合物（例如：淀粉、纤维素、聚丙烯胺或明胶）进行复合。高取代度的 CAVASOL®W7 MCT 由于它本身的自我聚合反应，可以制造不溶于水的环糊精聚合物，可用于新的套色物质或萃聚隔膜。

3.3.3 表面修饰

众所周知，在纺织工业上，使用 CAVASOL®W7 MCT 对具亲核基团的纺织品或纸张的表面进行改良。CAVASOL®W7 MCT 对棉的亲合力很小，所以跟某些纺织染料一样，不可以使用高温处理工艺对棉织物进行改良处理。因为这个原因，环糊精衍生物改良棉织物主要通过水来反应而不是直接对纺织品。使用 CAVASOL®W7 MCT 对纺织品表面比较可行的改良方法俗称为轧卷工艺。配制碱性的 CAVASOL®W7 MCT 水溶液被轧到纺织品上（图 4 表明普通棉质品处理工艺，在提高温度时，环糊精发生固着和干燥，最后洗涤除去未反应的环糊精）。

试验室证明，在烘炉中固着时间为 3-5 分钟，150 °C 是比较合适的，调节温度和固着时间，减为 1 分钟，145 °C 或 10~20 秒 175 °C。使用此方法下，重量百分比产率大概为 80~90%。

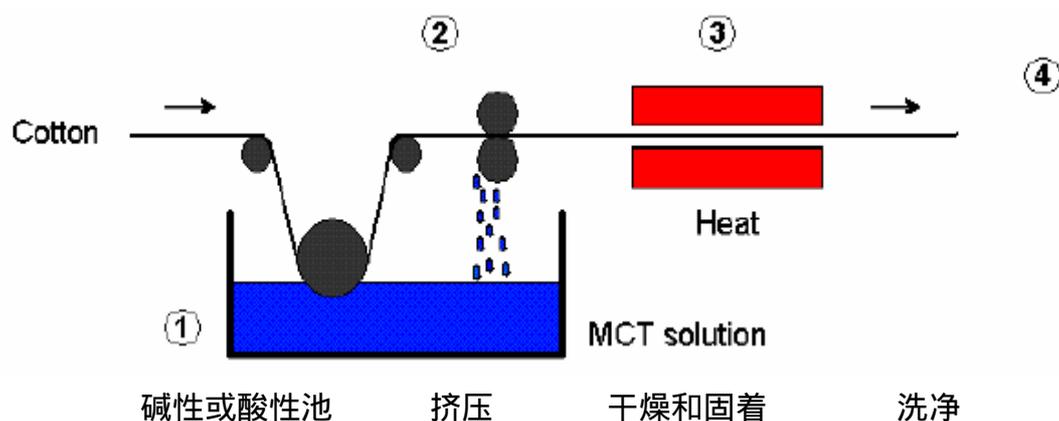


图 4 CAVASOL®W7 MCT 的在纺织技术上的应用

通过疏水物质（如甲苯）来测试已用 CAVASOL®W7 MCT 处理的棉质表明，已链结织物表面环糊精的中洞仍然可以跟其它客体分子形成主客体分子复合。增加 CAVASOL®W7 MCT 在纺织品中的总量相应会增加复合客体分子的总量的能力。结果表明织物洗涤牢固，有效成分可以在洗涤之后重新组装。

环糊精的中洞有多种用途，活性物质可以被包合进来，再进行可控制释放。CAVASOL®W7 MCT 在纺织品上新的应用可能性列于表 3 中，纺织品通过烫洗可复合一些不同的香味进去，不断洗湿纺织品后，此物质可以稳定释放一个比较长的周期。穿戴这种纺织品可以起到吸汗（吸取汗中有机物质）和吸体味的作用。另外一种潜在的比较激动人心的特性是发展应用于医疗卫生的杀菌纺织品和具有疗效的纺织品。

表 3 CAVASOL®W7 MCT 纺织品新的应用

应用	实例
释放香味	烫洗
吸味	吸汗
控制释放	抗菌
稳定性	活性成份

4. 结论

我们 WACKER 泰龙公司致力于发展这种新的环糊精衍生物 CAVASOL®W7 MCT，不但在技术上具有很高的商业价值，也将为提高人们的生活品质作出贡献。

CAVASOL®W7 MCT 的应用		
构建新的环糊精衍生物	新的聚合物的反应交联剂	作为纺织品表面处理的优秀物质

参考资料

- [1] Parrish, M.A., Cyclodextrins - a review, *Spec. Chem.* **7** 366-380, 1987
- [2] Saenger, W., *Angew. Chem.*, **92**, 343, 1980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 344, 1980
- [3] Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, Cyclodextrinderivate mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, ihre Herstellung und Verwendung, Offenlegungsschrift DE 44 29 229 A1 (1996)
- [4] Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, Cyclodextrinderivate mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, ihre Herstellung und Verwendung, Europäische Patentanmeldung EP 0 697 415 A1 (1996)

广州市泰龙生化科技有限公司

广州市越秀区寺右南二街 18 号广兴华大厦 305B (邮编：510600)

Tel:86-20-87383772 , 87384586,13113328971 Fax:86-20-87385602

Email: tiger@maxdragon.com