

環糊精作為紡織工業上的表面改良劑

簡要介紹 CAVASOL®W7 MCT

摘要：

CAVASOL®W7 MCT（一氯三嗪-β-環糊精）是工業生產領域的第一個合成環糊精衍生物。大家知道，這個環糊精衍生物具有一個一氯三嗪官能團可以作為定向固定反應基，而這個官能團可以從很多合成染料中得到。這種衍生物可以跟親核基團形成穩定的共價鍵，它可以用氰尿酸氯和β-環糊精在水中通過一步合成法很容易地製備。以三嗪基計算，產率為90%。每個取代度為0.4的葡萄糖基確保了該衍生物在表面處理（例如紡織品）上有很好的固著能力。在環糊精衍生物的環上有2-3個反應基團作為交聯劑或者是優秀的表面處理劑，構造新的環糊精衍生物。

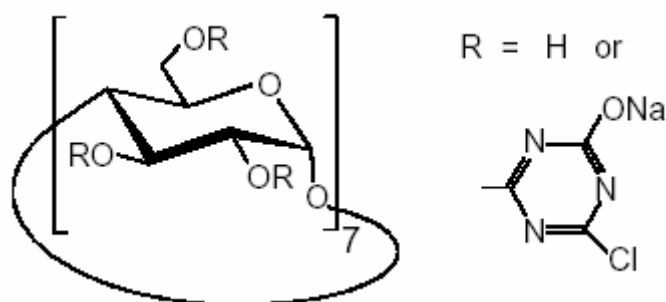


圖 1 CAVASOL®W7 MCT 的結構

1. 介紹：

環糊精及其衍生物在各個領域有多種多樣的用途。例如：可用作親油性物質的穩定劑、掩飾劑和控釋劑。擁有反應活性官能團的環糊精 CAVASOL®W7 MCT 也同時將這些產品優點永久的鏈結在紡織品的表面（例如棉花、紙張、天然或人造絲），他們通過最穩定的共價鍵形式牢固地結合起來，仍然具備和親油分子形成主客體複合物的表面活性。通過環糊精衍生物中間體 CAVASOL®W7 MCT，我們可以合成新的衍生物，選擇性基團是一氯三嗪官能團，大家知道，這種官能團可以從很多合成染料得到，它們的固化能力就是通過穩定的共價鍵形式和親核基團結合起來。

2 · 材料和方法：

β -環糊精是 WACKER 公司的 CAVAMAX®W7，氰尿酸氯是 SKW 公司的產品，合成 CAVASOL®W7 MCT 的工藝由 WACKER 泰龍公司進行研究和開發。CAVASOL®W7 MCT 和乙氨在水中反應後，通過 $^1\text{H-NMR}$ 來計算三嗪基團氯化反應的取代度。毒理學資料根據 OECD 體系的方法得到。測量不同取代度的 CAVASOL®W7 MCT 的溶解度是從大家都知道的文獻中查到的方法。

3 · 結果和討論

3.1 合成

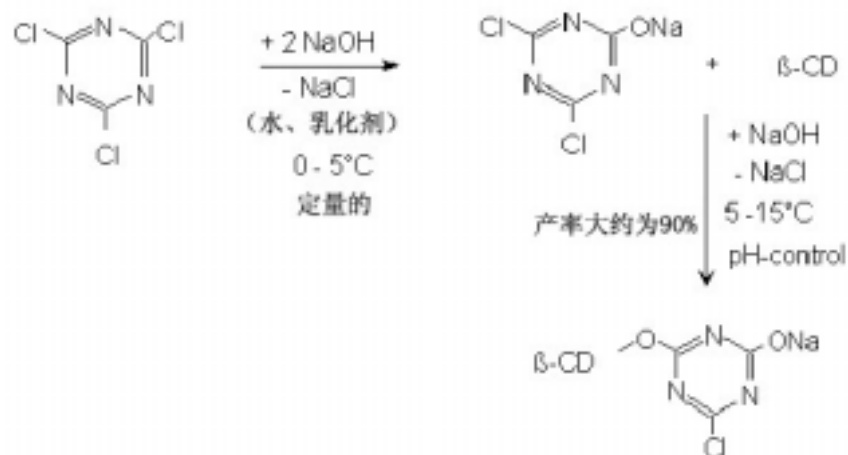


圖 2 CAVASOL®W7 MCT 的一步法合成

一步法合成（如圖 2）：

第一：在低溫下（0~5°），在水中分散氰尿酸氯製備得到透明的二氯三嗪鈉鹽溶液。氰尿酸氯是很便宜的可以大量使用於農業化工產品或合成染料的商品，它包含三個氯原子，可以和不同的親核物質起反應。選擇控制適當的反應條件，就得到一個氯原子和氫氧化鈉的選擇性反應。

第二：在較高溫度下，二氯三嗪化合物和 β -環糊精（鹼性條件，控制好 PH 值）在水中進行製備。當反應基團的取代度從 1 降到 0.4 的時候，反應就完成，得率根據三嗪從 78% 增加到 88%。提純和噴霧乾燥後，得到穩定的白色粉末狀 CAVASOL®W7 MCT。同樣的 α -環

糊精或 γ 環糊精的一氯三嗪衍生物也是這樣製備。

3.2 特性：

CAVASOL®W7 MCT 具有較好的水溶性(>30%(g/g))，粉末產品可以保質穩定儲存 1 年以上。在水中會水解，水解的反應速度主要取決於溫度和酸鹼度。一氯三嗪- β -環糊精水溶液體系在 PH=8-9，在室溫下最少可以保存 2 個月，提高溫度或降低 PH 值，水解速度會加快，原因是氯化氫釋放的自催化作用。CAVASOL®W7 MCT 溶解度的大小取決於取代度，降低取代值，溶解量就會增加。另一方面，取代度越高產率就越高。

表 1 CAVASOL®W7 MCT 的普通特性

| 特性 | 優點 |
|---------------|-------------------|
| 反應官能團 | 穩定的共價鍵 |
| 取代度為 0.4 | 保證高的產率 保證高的固含量 |
| 良好的水溶性 (>30%) | 容易操作 |

表 2 簡要介紹了根據 OECD 系統測試，到目前已知的 CAVASOL®W7 MCT 的毒理學資料，是無刺激，不會導致過敏，而無刺激或不會導致過敏是紡織工業進行改性表面的優勢。

表 2 CAVASOL®W7 MCT 的毒理學數據

| 測試項目 | 主體 | 結果 |
|---------------------|------|----------------|
| 口服毒性 (OECD No 401) | 鼠 | LD50>2000mg/kg |
| 皮膚刺激性 (OECD No 404) | 野兔 | 無刺激 |
| 皮膚過敏性 (OECD No 406) | 幾內亞豬 | 不過敏 |
| 埃姆斯測驗 (OECD No 471) | 沙門氏菌 | 無變異 |

3.3 CAVASOL®W7 MCT 的應用

3.3.1 構建

CAVASOL®W7 MCT 在弱鹼性條件和親核官能團（例如 OH-,NH-,SH-）反應，這個多功能的中間體很容易使用于形成新的環糊精衍生物，。圖 3 是 CAVASOL®W7 MCT 和胺反應的圖例，表明環糊精和親油表面通過共價鍵高度地固合起來。應用的前景：用於合成纖維、合成紡織品（例如：聚脂、聚酰胺、聚丙烯晴綸）的表面處理。

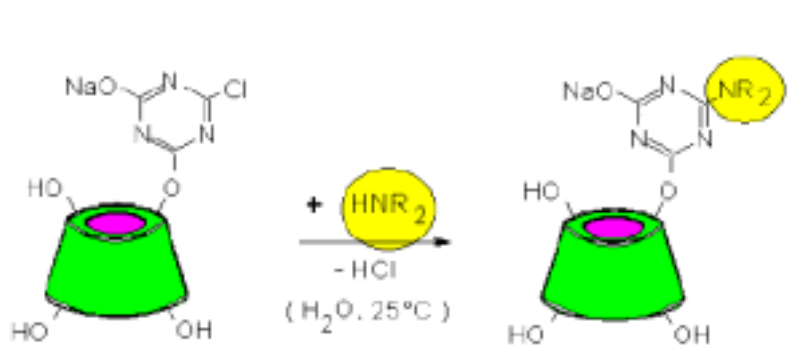


圖3 CAVASOL®W7 MCT-構建新的衍生物

3.3.2 交聯劑：

由於 CAVASOL®W7 MCT 取代度為 0.4，在每個環糊精分子上包含了 2-3 個活性三嗪官能團，這就是環糊精衍生物可以像甲醛一樣作為一種交聯劑來使用的原因。例如跟合成物質、天然物質或合成聚合物（例如：澱粉、纖維素、聚丙烯胺或明膠）進行複合。高取代度的 CAVASOL®W7 MCT 由於它本身的自我聚合反應，可以製造不溶于水的環糊精聚合物，可用於新的套色物質或萃聚隔膜。

3.3.3 表面修飾

眾所周知，在紡織工業上，使用 CAVASOL®W7 MCT 對具親核基團的紡織品或紙張的表面進行改良。CAVASOL®W7 MCT 對棉的親合力很小，所以跟某些紡織染料一樣，不可以使用高溫處理工藝對棉織物進行改良處理。因為這個原因，環糊精衍生物改良棉織物主要通過水來反應而不是直接對紡織品。使用 CAVASOL®W7 MCT 對紡織品表面比較可行的改良

方法俗稱為軋卷工藝。配製鹼性的 CAVASOL®W7 MCT 水溶液被軋到紡織品上（圖 4 表明普通棉質品處理工藝，在提高溫度時，環糊精發生固著和乾燥，最後洗滌除去未反應的環糊精）。

試驗室證明，在烘爐中固著時間為 3-5 分鐘，150°C 是比較合適的，調節溫度和固著時間，減為 1 分鐘，145°C 或 10~20 秒 175°C。使用此方法下，重量百分比產率大概為 80~90%。

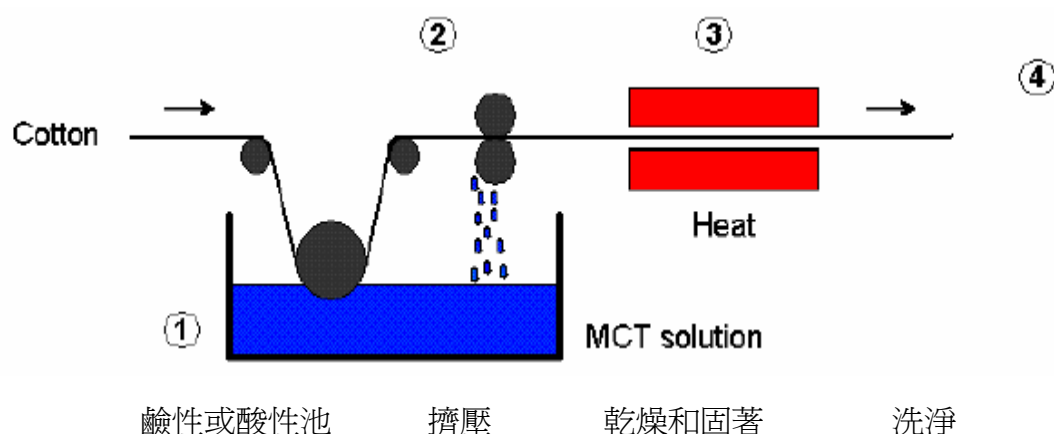


圖 4 CAVASOL®W7 MCT 的在紡織技術上的應用

通過疏水物質（如甲苯）來測試已用 CAVASOL®W7 MCT 處理的棉質表明，已鏈結織物表面環糊精的中洞仍然可以跟其他客體分子形成主客體分子複合。增加 CAVASOL®W7 MCT 在紡織品中的總量相應會增加複合客體分子的總量的能力。結果表明織物洗滌牢固，有效成分可以在洗滌之後重新組裝。

環糊精的中洞有多種用途，活性物質可以被包合進來，再進行可控制釋放。CAVASOL®W7 MCT 在紡織品上新的應用可能性列於表 3 中，紡織品通過燙洗可複合一些不同的香味進去，不斷洗滌紡織品後，此物質可以穩定釋放一個比較長的週期。穿戴這種紡織品可以起到吸汗（吸取汗中有機物質）和吸體味的作用。另外一種潛在的比較激動人心的特性是發展應用于醫療衛生的殺菌紡織品和具有療效的紡織品。

表 3 CAVASOL®W7 MCT 紡織品新的應用

| 應用 | 實例 |
|------|------|
| 釋放香味 | 燙洗 |
| 吸味 | 吸汗 |
| 控制釋放 | 抗菌 |
| 穩定性 | 活性成份 |

4. 結論

我們 WACKER 泰龍公司致力於發展這種新的環糊精衍生物 CAVASOL®W7 MCT，不但在技術上具有很高的商業價值，也將為提高人們的生活品質作出貢獻。

| CAVASOL®W7 MCT 的應用 | | |
|--------------------|-------------|----------------|
| 構建新的環糊精衍生物 | 新的聚合物的反應交聯劑 | 作為紡織品表面處理的優秀物質 |

參考資料

- [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)

廣州市泰龍生化科技有限公司
 廣州市越秀區寺右南二街 18 號廣興華大廈 305B (郵編：510600)
 Tel:86-20-87383772, 87384586,13113328971 Fax:86-20-87385602
 Email: tiger@maxdragon.com