

β 环糊精修饰纤维素纤维的制备

陈海相 余志成 陈文兴 胡智文

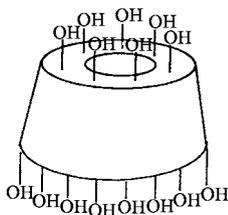
(浙江工程学院材料与纺织学院,杭州,310033)

摘要:纤维素纤维用环氧氯丙烷作交联剂进行活化,然后在纤维素纤维上固载 β 环糊精,所制备的 β 环糊精修饰纤维素纤维具有较好的包结性能,为开发功能性纤维提供一条有效的途径。

关键词: β 环糊精 纤维素纤维 包结性 修饰

中图法分类号:TS 102.511 文献标识码:A

β 环糊精(CD)是由七个葡萄糖分子通过 α -1,4-糖苷键形成的环状低聚糖,其最显著的特征是具有一定的环外亲水,环内疏水且有一定尺寸的立体手性空腔微环境。它的分子表面分布众多化学反应性相同的羟基,具有锥形筒状结构,其结构如图1所示^[1]。



桶状外形,顶部表示伯羟基,底部表示仲羟基

图1 β 环糊精的分子结构

由于环糊精具有一个疏水空腔和表面分布着众多反应性羟基使它具有很多特别的性能,比如能与相匹配的底物(或称为客体)分子包结形成包合物^[2],对底物有屏蔽、控制释放、活性保护等功能,即“分子胶囊”而广泛应用到医药、食品、化妆品、卫生用品、新型材料等领域。制备具有包结性能的 β 环糊精修饰新型纤维材料,可望利用该新纤维制备各种功能性纤维材料,如用于清除工业废水中的酚污染物;结合杀菌剂或药物活性成分制备药用纤维;结合香精可得到芳香纤维^[3];结合紫外线吸收剂或驱虫剂可做功能性服装;也可以结合适宜成分加工专用纤维。本研究则采用环氧氯丙烷环氧化改性纤维素纤维,然后把 β 环糊精固载到纤维上,制备具有包结性能的 β 环糊精修饰纤维素纤维。

1 实验部分

1.1 试剂材料

β 环糊精(AR);环氧氯丙烷(AR);30%氢氧化钠溶液;酚酞指示剂;无水乙醇(AR);硫代硫酸钠(AR);碳酸钠(AR);盐酸标准溶液(0.0653 N);粘胶短纤维(市售)。

1.2 实验仪器

78HW1型恒温磁力搅拌器;BS110S型电子天平;PHS-3C精密pH计(上海雷磁仪器厂);THZ-82型恒温水浴振荡器;U-3010紫外可见分光光度计(日立);SHB-III循环水式真空泵;PE.Instrument Spectrum one FT-IR红外光谱分析仪。

1.3 纤维素纤维的活化

称取1g纤维素纤维,放入250 mL的锥形瓶中,并加入25 mL的蒸馏水,溶胀一定时间,再加入55 mL的蒸馏水、一定量环氧氯丙烷和一定量NaOH溶液(30%)。然后将锥形瓶置于恒温水浴振荡器中,于恒温振荡器中反应一定时间。取出纤维反应产物,抽滤,蒸馏水反复洗涤,直至洗出液呈中性,并以硫代硫酸钠溶液和酚酞指示剂检测流出液中无环氧氯丙烷,然后置于烘箱中烘干。样品经红外光谱分析,环氧特征峰为 856 cm^{-1} 、 902 cm^{-1} 、 1265 cm^{-1} 。活化纤维素纤维载体中环氧基含量采用滴定法测定^[4]。

1.4 纤维素纤维固载 β 环糊精

将计量的 β 环糊精溶解在NaOH溶液(30%)中,投入1.3制备的环氧化纤维素纤维。然后,把锥形瓶置于恒温水浴振荡器中反应。于 $45\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下反应2.5 h。停止振荡,向锥形瓶加入适量蒸馏水,结束反应。产品进行抽滤,洗涤至中性,烘干,经红外光谱分析,上述环氧特征峰消失。样品中环糊精含量按文献[5]和[6]的方法测定。

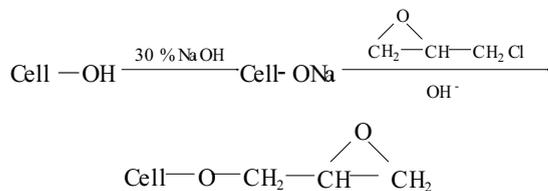
1.5 红外光谱分析

以KBr压片法在PE.Instrument Spectrum one FT-IR红外光谱分析仪上进行。

2 实验结果与讨论

2.1 纤维素纤维的环氧化

纤维素纤维环氧化的原理如下:



为了得到较高的环氧基含量,通过一系列实验来获得该反应的最佳环氧化工工艺条件。

2.1.1 环氧氯丙烷用量对纤维上环氧基含量的影响

纤维素纤维上的环氧基含量,开始随着环氧氯丙烷用量的增加而增加,但当环氧氯丙烷投料量达到 7 mL 后,环氧基含量不再增加,甚至还有一定的下降,结果见图 2。由于环氧氯丙烷在碱性条件下要发生醇解反应: $-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{NaOH} = -\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaCl}$ 。环氧氯丙烷的用量越大,消耗掉的碱也越多,使体系的有效碱浓度下降,从而影响纤维的环氧化。

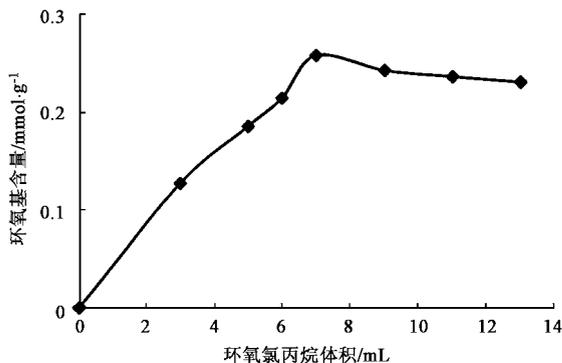
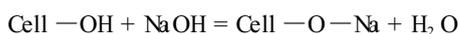


图 2 环氧氯丙烷用量对环氧值的影响

2.1.2 氢氧化钠溶液用量对纤维上环氧基含量的影响

取 1 g 左右的若干份纤维素纤维置于三角烧瓶中,分别加入 7 mL 环氧氯丙烷和不同用量的氢氧化钠溶液(30%),用手振荡使溶液均匀。然后再将三角烧瓶放入 40 °C 恒温水浴中振荡反应 2.5 h。反应完毕,对产品进行洗涤、抽滤和烘干。

结果发现,当氢氧化钠溶液用量在 0~4 mL 时,纤维素纤维上的环氧基含量随着氢氧化钠溶液用量的增加而显著增加;当氢氧化钠溶液用量在 4~6 mL,随着氢氧化钠溶液用量的增加,纤维素纤维上的环氧基含量增加趋缓,这可能是由于纤维素纤维在碱性条件下会发生部分降解,即纤维素纤维的碱化反应:



消耗反应体系中部分碱,使实际有效碱浓度下降;当氢氧化钠溶液用量超过 6 mL 时,碱用量足够,再增加氢氧化钠溶液用量,因受环氧氯丙烷等其它投料量的限制,环氧基含量基本达到最大值而不再增加,结果见图 3。

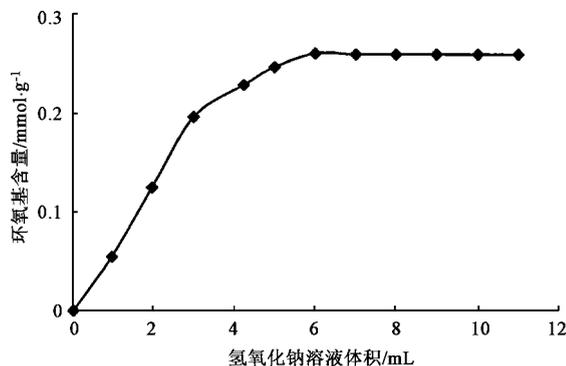


图 3 环氧基含量随氢氧化钠溶液用量变化

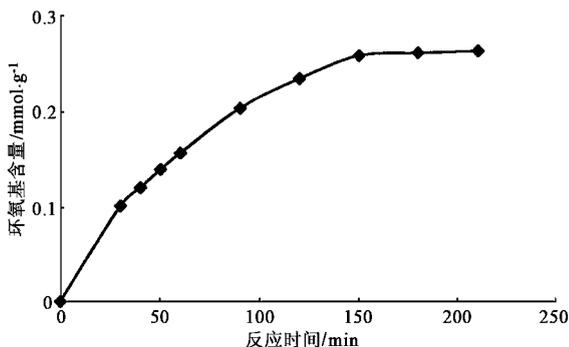


图 4 反应时间对环氧基含量的影响

2.1.3 环氧化时间对纤维上环氧基含量的影响

取若干份 1 g 左右的纤维素纤维置于三角烧瓶中,再分别向三角烧瓶中加入 6 mL 的 NaOH(30%) 和 7 mL 环氧氯丙烷。放入 40 °C 的恒温振荡仪中,分别振荡反应 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min 后,对产品进行洗涤、抽滤和烘干。结果见图 4。即当反应进行 2.5 h 后,纤维上的环氧值已基本达最大,再继续反应环氧值变化不大。

2.1.4 环氧化温度对纤维上环氧基含量的影响

取若干份 1 g 左右的纤维素纤维置于三角烧瓶中,再分别向三角烧瓶中加入 6 mL 的 NaOH(30%) 和 7 mL 环氧氯丙烷。放入恒温振荡仪中,分别于 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C 的温度下反应 2.5 h,对产品进行洗涤、抽滤和烘干。结果见图 5。

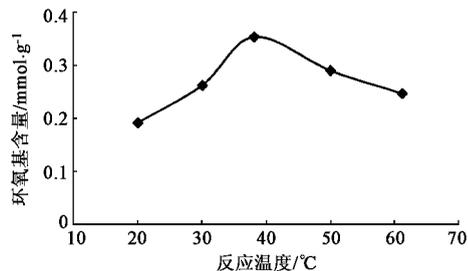


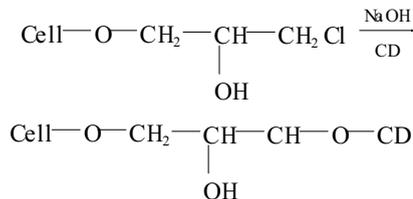
图 5 反应温度对环氧基含量的影响

由图 5 可知,环氧化反应在 40 °C 左右较好,温度降低,反应速度慢,反应时间长;温度升高,环氧氯丙烷水解、自身聚合等副反应增大,使得环氧值降

低。

2.2 环氧纤维素固载 β -环糊精

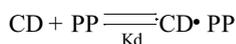
环氧纤维素纤维与 β -环糊素在碱性条件下反应,使 β -环糊精固载到纤维素纤维上,其固载反应原理^[7]为:



根据 1.3 制备的两个环氧纤维素纤维试样(环氧基含量分别为 0.261 和 0.407 mmol/g),加入已溶解有 β -环糊精的 NaOH 溶液(30%)中。摇匀后,把锥形瓶置于 45~50℃ 的恒温水浴振荡器中反应 2.5 h。停止振荡,向锥形瓶加入适量的蒸馏水,结束反应。产品进行抽滤,洗涤至中性,烘干。测试得两个固载化纤维素纤维试样上的环糊精含量分别为 5.91% 和 10.28%。这说明纤维素纤维的环氧基含量越高,环糊精的含量也高,固载效果越好。计算可知每克纤维只有效固载 β -环糊精 0.0520 mol 和 0.0940 mol。亦即纤维中每固载 1 mol 的 β -环糊精需要 4.5~5.0 mol 的环氧基。

2.3 β -环糊精修饰纤维对酚酞的包结性能

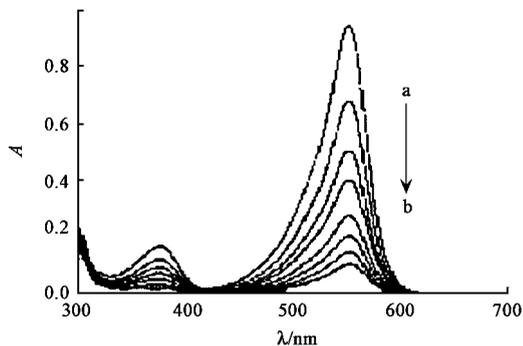
酚酞在碱性溶液中以紫红色双负离子形式存在,与 β -环糊精包结配位后,其构型转变为无色的内酯结构^[8]。酚酞可以与 β -环糊精在水溶液中形成化学计量包结物,即:



式中,CD 代表环糊精,PP 代表酚酞,CD·PP 代表包结物, K_d 代表离解常数。本研究即利用酚酞的这一光谱探针特性来考察纤维素纤维固载 β -环糊精的包结性能。

取一系列适量的 β -环糊精修饰纤维素纤维(环糊精含量 10.28%),置于加有 100 mL 酚酞-碳酸钠溶液的干燥烧杯中,摇匀,浸湿。于室温条件下保持 30 个小时,使 β -环糊精修饰纤维与酚酞充分包结后,测定包结配位后溶液的紫外-可见光谱变化,见图 6 所示。随着 β -环糊精修饰纤维素纤维的加入量的增加,酚酞溶液在波长 550 nm 处的吸光度呈规律性下降,即酚酞-碳酸钠溶液的紫红色逐渐变浅,溶液中酚酞的有效浓度下降,因此说明酚酞分子的疏水基团部分进入了纤维素纤维上 β -环糊精的疏水空

腔中形成了包结物。



(β -环糊精固载到纤维素纤维用量从 a~b=0~81.4 mg)
图 6 酚酞溶液的紫外-可见光谱变化(酚酞为 9.6 mg/L)

3 结 论

1. 纤维素纤维中的环氧基含量与环氧氯丙烷用量、氢氧化钠浓度、反应温度和时间等因素有关。
2. 环氧纤维活化载体可以固载含量高达 10% 的 β -环糊精。但环氧基的利用率低,固载 1 mol 的 β -环糊精需要 4.5~5.0 mol 的环氧基,有待进一步优化固载工艺。
3. 纤维素纤维固载的 β -环糊精仍然具有包结性能。

综上所述,纤维素纤维采用环氧氯丙烷进行环氧活化后,可以成功地固载 β -环糊精,而且, β -环糊精的固载量随着纤维素纤维中环氧基含量的提高而增加。纤维素纤维中所引入的 β -环糊精分子空腔,仍然保留识别和选择结合有机小分子或基团的性质,从而为开发新型的功能性纤维提供又一条有效的途径。

参 考 文 献

- 1 童林蓉. 环糊精化学. 北京: 科学出版社, 2001.
- 2 H. Reuser et al. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1996(1-3): 191.
- 3 U. Denter et al. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1996: 25, 197.
- 4 Sundberg L. et al. J. Chromatography, 1974(90): 87~98.
- 5 李如亮. 生物化学实验. 武汉: 武汉大学出版社, 1998: 107.
- 6 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1983: 544.
- 7 Kotta et al. Proceedings of the 1st International Symposium on Cyclodextrin. Budapest, 1981. Ed. J. Szejtli, Reidel, Dordrecht, 1982: 357.
- 8 钱峰等. 酚酞作为探针用于的分光光度法测定. 化学世界, 1992(3): 126~129.