

棉织物羟丙基-β-环糊精接枝整理工艺研究

蔡红芹,王春梅*

(南通大学 纺织服装学院,江苏 南通 226019)

摘要:以无甲醛树脂 Arkofix NZF 为交联剂, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为催化剂,采用轧-烘-焙工艺,用羟丙基-β-环糊精(HP-β-CD)整理棉织物。研究了 HP-β-CD 的质量浓度、树脂质量浓度、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 质量浓度、pH 值、焙烘温度和时间等因素对织物性能的影响,确定最佳接枝工艺为:HP-β-CD 质量浓度 50 g/L,树脂质量浓度 60 g/L, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 质量浓度 10 g/L, pH 值 5.5,焙烘温度 170 °C,焙烘时间 3 min。结果表明,经 HP-β-CD 整理的织物折皱回复角和接枝率比经 β-CD 整理后的高。

关键词:羟丙基-β-环糊精;接枝工艺;防皱整理

中图分类号:TS195.2

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2014)03-0041-04

环糊精(cyclodextrin,简称 CD)拥有独特的“内疏水,外亲水”的锥筒状结构^[1],比较常见的有 α-CD,β-CD 和 γ-CD,β-CD 的空腔形状和大小较适宜,可包含一些疏水性客体^[2-3],是目前应用较广的一类环糊精产品,在国内外已广泛应用于医药、化工、农业、日用消费品及生物技术领域中。但由于 β-CD 可形成分子内氢键,影响了其在水中的溶解度,限制了其应用^[4]。近年来研究者对 β-CD 的结构进行了化学修饰,制备了多种 β-环糊精衍生物。羟丙基-β-环糊精(hydroxypropyl-β-cyclodextrin,简称 HP-β-CD)是由 β-CD 和环氧丙烷缩合而成的一类羟烷基化亲水性衍生物。羟丙基的引入不仅使水溶性大大提高,且打开了 β-CD 的 C₁ 和 C₂ 上的羟基形成的分子内的氢键,改变了 β-CD 紧密的结晶性结构,使疏水性空腔变大^[5]。HP-β-CD 作为一种新型的功能分子,由于其高水溶性和安全性,在医药、食品、环境方面的研究和应用越来越多^[6-8],在纺织染整方面的应用也越来越受到研究者的重视^[9-10]。

本文以无甲醛树脂为交联剂,将 HP-β-CD 接枝整理到棉织物上,研究了整理工艺对织物折皱回复角、撕破强力、白度和接枝率的影响。

1 试验部分

1.1 材料、药品与仪器

材料:经退浆、煮练、漂白和丝光的纯棉织物(20

tex×20 tex,268 根/10 cm×268 根/10 cm)。

药品:羟丙基-β-环糊精(化学纯,广州市泰龙生化科技有限公司),β-环糊精(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),Arkofix NZF 树脂(科莱恩公司), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (分析纯,广东汕头市西陇化工厂)。

仪器:横式压染机,自动定型烘干机(厦门瑞比精密机械有限公司),EL303 电子天平[梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司],101AB-1 电热恒温鼓风干燥机(海门市恒昌仪器厂),723 可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司),PHS-3C 酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司),WSB-3A d/o 智能式数字白度仪,YG(B)026H-250 型织物强力机(温州大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 织物整理方法

浸轧(二浸二轧,轧余率约 80%,HP-β-CD 10~90 g/L,树脂 20~100 g/L,催化剂 5~25 g/L,pH 值 3~7)→预烘(85 °C,3 min)→焙烘(140~200 °C,1~5 min)→水洗→烘干。

1.3 性能测试

1.3.1 白度

试样叠成 8 层,在 WSB-3A d/o 智能式数字白度仪上按 ISO 视亮度(白度)R₄₅₇测 5 次,取平均值。

1.3.2 折皱回复角

参照 GB/T 3819-1997《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》,采用水平法测定干态折皱回复角,以缓弹计,每种试样测经纬各测 5 次,分别取平均值,折皱回复角(°)为织物经向和纬向的折皱回复角之和。

1.3.3 撕破强力

参照 GB/T 3917.2-2009《纺织品 织物撕破性

收稿日期:2014-03-12;修回日期:2014-03-28

基金项目:南通大学研究生科技创新基金项目(YKC13009)

作者简介:蔡红芹(1989-),女,江苏南通人,在读硕士研究生,研究方向为纺织品功能整理。

*通信作者:王春梅(1967-),女,江苏南通人,博士,教授,研究方向:纺织化学品及纺织品功能整理,E-mail:w.cmei@ntu.edu.cn。

能 第2部分:裤形试样(单缝)撕破强力的测定》测定撕破强力,每种试样沿经向测定3次,取平均值。

撕破强力保留率(%)=

$$\frac{\text{整理后织物的撕破强力(N)}}{\text{整理前织物的撕破强力(N)}} \times 100$$

1.3.4 HP-β-CD 接枝率

采用酚酞法测定。配制一系列不同质量浓度的HP-β-CD标准溶液,分别加入2 ml 酚酞标准溶液、2 ml Na₂CO₃-NaHCO₃缓冲液,在酚酞碱溶液的最大吸收波长553 nm处测吸光度,测得的吸光度值与不加HP-β-CD的空白溶液吸光度值求差,得出吸光度下降值。以HP-β-CD质量浓度为横坐标,吸光度下降值为纵坐标,绘制HP-β-CD质量浓度/吸光度下降值标准曲线^[1],如图1所示。曲线方程为 $\Delta A = 0.2482C + 0.2896$, $R^2 = 0.9998$,其中C为HP-β-CD的质量浓度, ΔA 为吸光度下降值, R^2 为曲线相关系数。由图1可见,HP-β-CD的用量在0.40~0.70 g/L时线性相关度好。在测接枝率时,若浓度超出此范围,需将其稀释后再测定。

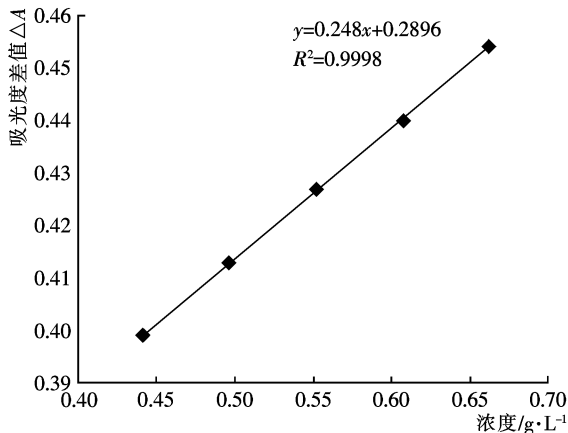


图1 HP-β-CD质量浓度与吸光度下降关系曲线

将一定质量接枝HP-β-CD的棉织物,加入到含酚酞和Na₂CO₃-NaHCO₃缓冲液的溶液中,间隙振荡,放置一段时间后,测其吸光度。根据绘制的标准曲线,棉织物上的HP-β-CD的接枝率公式为:

$$\text{HP-}\beta\text{-CD 接枝率(\%)} = \frac{\Delta A - 0.2896}{0.2482 \times M} \times V \times 100$$

式中 ΔA 为吸光度下降值, V 为溶液体积(L), M 为布样质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 HP-β-CD 质量浓度对织物性能的影响

在树脂质量浓度为60 g/L、MgCl₂·6H₂O质量浓

度为20 g/L、pH值为4.5、焙烘温度为150℃、焙烘时间为3 min的相同工艺条件下,改变HP-β-CD的质量浓度对棉织物进行接枝整理,结果如表1所示。

表1 HP-β-CD浓度对织物性能的影响

HP-β-CD浓度 /g·L ⁻¹	白度	撕破强力保留率/%	折皱回复角/(°)	接枝率/%
10	82.5	78.54	181	4.90
30	83.1	79.10	186	6.16
50	83.9	79.46	205	7.33
70	83.8	75.14	194	7.42
90	83.4	72.95	189	7.60

由表1可知,随着HP-β-CD质量浓度的增加,HP-β-CD在棉织物上的接枝率增加,当HP-β-CD的浓度增加到50 g/L以上,接枝率增加缓慢;织物的折皱回复角随着HP-β-CD浓度的增加呈先增加后下降的趋势;织物的白度和撕破强力变化不大。由于当HP-β-CD质量浓度较低时,随着其浓度增加,树脂交联剂与HP-β-CD及织物之间发生交联反应增加,固着到棉织物上的HP-β-CD增多,同时提高了织物抵抗外力作用产生形变的能力,使织物的折皱回复角提高。继续增加HP-β-CD质量浓度,HP-β-CD会与棉纤维争夺交联剂,使棉纤维与树脂交联剂之间进行交联的概率减少,接枝到织物上的HP-β-CD增加不明显,织物的折皱回复角减小。故HP-β-CD的质量浓度定为50 g/L较宜。

2.2 树脂质量浓度对织物性能的影响

在HP-β-CD质量浓度为50 g/L、MgCl₂·6H₂O质量浓度为20 g/L、pH值为4.5、焙烘温度为150℃、焙烘时间为3 min的相同工艺条件下,改变树脂浓度对棉织物进行接枝整理,结果如表2所示。

由表2可知,随着树脂质量浓度的增加,HP-β-CD在棉织物上的接枝率呈先增加后减小的趋势,织物的折皱回复角也呈先增加后减小的趋势。当树脂质量浓度较低时,随着其浓度的增加,树脂交联剂与HP-β-CD及织物之间发生交联反应增加,固着到织物上的HP-β-CD增多,同时提高了织物抵抗外力作用产生形变的能力,使织物的折皱回复角提高。当树脂浓度达到40 g/L后,随着浓度增加,树脂上的羟基越来越多的与HP-β-CD上的羟基进行反应,与纤维进行交联反应的羟基数减少,织物的折皱回复角减小;当树脂浓度达到60 g/L后,随着其浓度的增加,树脂上绝大多数羟基与HP-β-CD上的羟基进行反应,沉积在纤维表面,经水洗后易从织物表面去除,接枝到纤维上的HP-β-CD减少。综合考虑到织物的白度和撕破强力,树脂的质量

浓度定为 60 g/L 较宜。

表 2 树脂浓度对织物性能的影响

树脂浓度 /g · L ⁻¹	白 度	撕破强力 保留率/%	折皱回 复角/°	接枝率 /%
20	82.8	69.47	194	6.79
40	83.2	71.32	210	7.32
60	83.8	78.65	206	7.55
80	83.7	74.31	197	7.34
100	83.6	72.27	194	7.21

2.3 催化剂质量浓度对织物性能的影响

在 HP-β-CD 质量浓度为 50 g/L、树脂浓度为 60g/L、pH 值为 4.5、焙烘温度为 150 °C、焙烘时间为 3 min 工艺不变的情况条件下,改变 MgCl₂ · 6H₂O 的质量浓度对棉织物进行接枝整理,结果如表 3 所示。

表 3 MgCl₂ · 6H₂O 浓度对织物性能的影响

MgCl ₂ · 6H ₂ O /g · L ⁻¹	白 度	撕破强力 保留率/%	折皱回 复角/(°)	接枝率 /%
5	82.5	83.05	210	6.93
10	83.2	81.23	212	7.82
15	83.1	78.84	208	7.63
20	83.0	78.24	202	7.28
25	82.6	76.43	200	6.94

由表 3 可知,随着 MgCl₂ · 6H₂O 的质量浓度增加,HP-β-CD 在棉织物上的接枝率和折皱回复角呈先增加后减小的趋势。因为催化剂的量越多,发生交联反应的速率越快,更多的树脂交联剂与 HP-β-CD 进行反应,与棉纤维进行交联反应的树脂量减少,交联不充分,织物的折皱回复角减小,HP-β-CD 在棉织物上的接枝率减少。考虑到织物的白度和撕破强力,MgCl₂ · 6H₂O 的质量浓度定为 10 g/L 较宜。

2.4 pH 值对织物性能的影响

在 HP-β-CD 质量浓度为 50 g/L、树脂浓度为 60 g/L、MgCl₂ · 6H₂O 浓度为 10 g/L、焙烘温度为 150 °C、焙烘时间为 3 min 工艺不变的情况条件下,改变 pH 值对棉织物进行接枝整理,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,随着 pH 值的增大,HP-β-CD 在棉织物上的接枝率和折皱回复角呈先增加后减小的趋势。随着 pH 的增大,树脂交联剂与 HP-β-CD 和棉纤维之间的交联反应越充分,织物的折皱回复角增大,HP-β-CD 在棉织物上的接枝率增大,但当 pH 值增大到 6.0 后,整理液偏中性,交联反应不易进行,织物的折皱回复角减小,HP-β-CD 在棉织物上的接枝率也减小。整理液酸性越强,织物损伤越大,故 pH 值定为 6.0 较宜。

表 4 pH 值对棉织物性能的影响

pH 值	白 度	撕破强力 保留率/%	折皱回 复角/(°)	接枝率 /%
3.0	82.7	47.50	170	5.77
3.5	83.0	61.08	181	6.84
4.0	83.5	70.58	188	6.98
4.5	83.7	76.00	193	7.17
5.0	83.9	78.28	204	7.27
5.5	84.0	79.26	206	7.51
6.0	84.1	82.40	207	7.71
6.5	83.9	82.67	195	7.70
7.0	83.4	82.74	194	7.66

2.5 焙烘温度对织物性能的影响

在 HP-β-CD 质量浓度为 50 g/L、树脂浓度为 60 g/L、MgCl₂ · 6H₂O 浓度为 10 g/L、pH 值为 6.0、焙烘时间为 3 min 工艺条件不变的情况下,改变焙烘温度对棉织物进行接枝整理,结果如表 5 所示。

表 5 焙烘温度对织物性能的影响

焙烘温度 /°C	白 度	撕破强力 保留率/%	折皱回 复角/(°)	接枝率 /%
140	84.0	83.46	187	6.40
150	83.7	83.04	202	7.72
160	83.4	82.78	208	7.82
170	82.8	78.25	211	7.87
180	81.7	77.83	215	7.96
190	79.7	65.49	220	8.06
200	76.9	62.01	226	8.15

由表 5 可知,随着焙烘温度的升高,HP-β-CD 在棉织物上的接枝率和织物的折皱回复角均呈现增大趋势。因为焙烘温度越高,树脂交联剂与 HP-β-CD 和棉纤维发生交联反应越充分,接枝到棉织物上的 HP-β-CD 越多,织物的折皱回复角也越大,但考虑到温度过高,织物的白度和撕破强力明显下降,故焙烘温度定为 160 °C 较宜。

2.6 焙烘时间对织物性能的影响

在 HP-β-CD 质量浓度为 50 g/L、树脂质量浓度为 60 g/L、MgCl₂ · 6H₂O 质量浓度为 10 g/L、pH 值为 6.0、焙烘温度为 160 °C 的工艺条件不变的情况下,改变焙烘时间对棉织物进行接枝整理,结果如表 6 所示。

表 6 焙烘时间对织物性能的影响

焙烘时间 /min	白 度	撕破强力 保留率/%	折皱回 复角/(°)	接枝率 /%
1	84.3	83.12	201	7.37
2	84.2	82.87	203	7.46
3	83.8	82.50	210	7.76
4	83.7	78.95	212	7.78
5	82.9	75.97	215	7.79

由表 6 可知,随着焙烘时间的延长,HP-β-CD 在棉

织物上的接枝率和织物的折皱回复角均呈现增大趋势,因为延长焙烘时间,有利于树脂交联剂与 HP-β-CD 和棉纤维发生充分交联,但随着时间的延长,织物的白度和撕破强力都下降明显。在焙烘时间达到 3 min 后,织物的折皱回复角和 HP-β-CD 在棉织物上的接枝率变化不大,且此时织物的白度和强力相对较好,故焙烘时间定为 3 min。

2.7 正交实验

在单因素实验的基础上,选择 HP-β-CD 质量浓度、树脂质量浓度、pH 值和焙烘温度 4 个因素对棉织物整理工艺进行正交实验,MgCl₂·6H₂O 质量浓度为 10 g/L,焙烘时间为 3 min。正交实验方案及分析如表

7 所示。

由表 7 可知,对折皱回复角而言,各因素影响大小程度依次是焙烘温度、HP-β-CD 质量浓度、树脂质量浓度和 pH 值,最优工艺是 A₂B₂C₂D₃。对于提高 HP-β-CD 在棉织物上的接枝率而言,各因素影响大小程度依次是 HP-β-CD 质量浓度、焙烘温度、树脂质量浓度和 pH 值,最优工艺是 A₂B₂C₁D₂。就折皱回复角而言,C₁ 与 C₂ 差别不是很大;就接枝率而言,D₂ 与 D₃ 差别不很大。综合考虑,选择最佳整理工艺条件为 A₂B₂C₁D₃,即 HP-β-CD 质量浓度为 50 g/L、树脂质量浓度为 60 g/L、pH 值为 5.5、焙烘温度为 170 °C。

表 7 HP-β-CD 接枝整理棉织物的正交实验方案及结果分析

	A HP-β-CD 用量/g·L ⁻¹	B 树脂用量/g·L ⁻¹	C pH 值	D 焙烘温度/°C	折皱回复角 /(°)	接枝率 /%
1	40	50	5.5	150	192	7.56
2	40	60	6.0	160	204	7.61
3	40	70	6.5	170	212	7.37
4	50	50	6.0	170	214	7.66
5	50	60	6.5	150	199	7.85
6	50	70	5.5	160	206	7.90
7	60	50	6.5	160	202	7.61
8	60	60	5.5	170	213	7.56
9	60	70	6.0	150	196	7.51
K ₁	203	203	204	196	主次因素顺序:D>A>B>C	
K ₂	206	205	205	204	最佳工艺:A ₂ B ₂ C ₂ D ₃	
K ₃	204	205	204	213		
R	3	2	1	17		
K' ₁	7.51	7.61	7.67	7.64	主次因素顺序:A>D>B=C	
K' ₂	7.80	7.67	7.59	7.71	最佳工艺:A ₂ B ₂ C ₁ D ₂	
K' ₃	7.56	7.59	7.61	7.53		
R'	0.29	0.08	0.08	0.18		

采用优化后的工艺对棉织物进行接枝整理,与空白样、只用树脂整理及加 β-CD 整理的试样作比较,结果如表 8 所示。

表 8 不同整理剂对整理织物性能的影响

整理剂	折皱回 复角/(°)	接枝率 /%	白 度	撕破强力 保留率/%
空 白	146		84.5	100
树 脂	178		83.5	79.31
β-CD+树脂	185	7.57	83.6	80.48
HP-β-CD+树脂	209	8.19	83.9	79.72

由表 8 可知,添加 HP-β-CD 的折皱回复角、接枝率均高于 β-CD,由于 HP-β-CD 中羟丙基的引入打开了 β-CD 分子内的氢键,使其具有更多的自由羟基与树脂交联剂和棉纤维发生交联反应,交联反应更充分,织物

的折皱回复性更好,且固着到织物上的 HP-β-CD 越多。未添加 HP-β-CD 和 β-CD、添加 β-CD 和添加 HP-β-CD 这三者整理后的织物的白度和强力变化都不大。

3 结论

(1)以树脂为交联剂,HP-β-CD 与棉织物的最佳接枝工艺为 HP-β-CD 质量浓度 50 g/L,树脂质量浓度 60 g/L,MgCl₂·6H₂O 质量浓度 10 g/L,pH 值 5.5,焙烘温度 170 °C,焙烘时间 3 min。

(2)棉织物接枝 HP-β-CD 后,织物的折皱回复角提高了 63°,撕破强力保留率达到 75%以上,白度比未整理的略有下降,总体整理效果比接枝 β-CD 和经树脂整理的效果要好。
(下转第 48 页)

- [J]. 中国纺织大学学报, 1990, 16(1): 105—110. 1994, 2(2): 4—6.
 [17] 张怀珠, 王章明. 缝纫阻力的测试方法探讨[J]. 丝绸技术, [18] GB/T6529—1986, 纺织品的调湿和试验用标准大气[S].

Comparison of Two Testing Methods on Sewing Breakage of Weft-knitted Fabric

LI Lan

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou 510330, China)

Abstract: The sewing breakage of weft-knitted fabric was tested and analyzed using hole method and sewing stress method. The results showed that the conclusion was consistency in sewing damage test. The comprehensive proposal was that the two methods used in combination.

Key words: weft-knitted fabric; sewing damage; hole method; sewing stress method

(上接第 44 页)

参考文献:

- [1] Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry[J]. Chem Rev 1998, 98: 1 743—1 753.
 [2] 袁超, 金征宇. 羟丙基-β-环糊精的结构[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(4): 34—36.
 [3] 史会彩, 吴赞敏, 陈丹. 基于环糊精包合技术的棉织物芳香整理测试[J]. 棉纺织技术, 2011, 39(12): 783—786.
 [4] 袁超, 金征宇, 王晨光. 改性环糊精及应用[J]. 粮食与油脂, 2006, (5): 38—40.
 [5] Xia Ge, Zheng Huang, Shilong Tian, *et al.* Complexation of carbendazim with hydroxypropyl-β-cyclodextrin to improve solubility and fungicidal activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1): 208—212.
 [6] Dan Wang, Haiyan Lia, Jingkai Gu, *et al.* Ternary system of dihydroartemisinin with hydroxypropyl-β-cyclodextrin and lecithin: simultaneous enhancement of drug solubility and stability in aqueous solutions[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2013, 83: 141—148.
 [7] Yuanfeng Wu, Jianwei Mao, Lehe Mei, *et al.* Kinetic studies of the thermal degradation of sulforaphane and its hydroxypropyl-β-cyclodextrin inclusion complex[J]. Food Research International, 2013, 53: 529—533.
 [8] 许海英, 刘学, 孔保运, 等. 可吸收苯纺织品的制备[J]. 印染, 2013, 39(9): 34—36.
 [9] Attila Bereck. Cyclodextrins in textile finishing: fixation and analysis[J]. Advanced Materials Research, 2010, 93—94: 1—4.
 [10] Jean-Baptiste E, Blanchemain N, Martel B, *et al.* Safety, healing, and efficacy of vascular prostheses coated with hydroxypropyl-β-cyclodextrin polymer: experimental in vitro and animal studies[J]. European Journal of Vascular and Endovascular Surgery, 2012, 43: 188—197.
 [11] 刘夺奎, 顾振亚. 织物中β-环糊精含量的测定[J]. 印染, 2008, 34(8): 38—40.

Study on the Grafting Process of Cotton Fabric with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin

CAI Hong-qin, WANG Chun-mei*

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The hydroxypropyl-β-cyclodextrin (HP-β-CD) was grafted onto cotton fabric using the formaldehyde-free resin Arkofix NZF as cross-linking agent and MgCl₂ · 6H₂O as catalyst by the pad-dry-cure technique. The effects of concentrations of HP-β-CD, resin and MgCl₂ · 6H₂O, pH value, curing temperature and time on the properties of finished fabric were studied. The optimum grafting conditions were as followed: HP-β-CD of 50 g/L, resin of 50 g/L, MgCl₂ · 6H₂O of 10 g/L, pH value of 5.5, cured at 170 °C for 3 min. The results showed that the wrinkle recovery angles and grafting ratio of the fabric grafted with HP-β-CD were better than those with β-CD.

Key words: hydroxypropyl-β-cyclodextrin; grafting process; wrinkle resistant