

基于 β -环糊精包合作用的防蚊真丝织物研制

许宏聪^a, 陈瑞玉^a, 沈林^a, 李超^a, 刘建华^a, 余志成^{a,b,c}

(浙江理工大学 a.材料与纺织学院; b.生态染整技术教育部工程研究中心; c.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以丁烷四羧酸(BTCA)为交联剂, 次亚磷酸钠(SHP)为催化剂, 将 β -环糊精(β -CD)接枝到真丝织物上, 再经天然香茅草提取物整理, 赋予真丝织物驱蚊效果。通过正交试验确定 β -CD最佳接枝工艺为: BTCA质量浓度110 g/L、 β -CD质量浓度70 g/L、SHP质量浓度4 g/L、焙烘条件170 °C、3 min, 此工艺下真丝织物增重率可达16.04 %。扫描电镜(SEM)测试表明: β -CD已成功接枝到真丝织物上; β -CD接枝后真丝织物阳离子染料染色的K/S值明显提高, 而酸性染料和活性染料染色的K/S值明显下降。经香茅草提取物整理的接枝真丝织物, 放置一周后, 对淡色库蚊驱避率仍可保持在75 %以上。

关键词: 香茅草提取物; β -环糊精; 接枝; 防蚊; 真丝织物

中图分类号: TS195.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-7003(2012)11-0006-05

Preparation of mosquito repellence silk fabric based on the clathration of β -cyclodextrin

XU Hong-cong^a, CHEN Rui-yu^a, SHEN Lin^a, LI Chao^a, LIU Jian-hua^a, YU Zhi-cheng^{a,b,c}

(a. College of Materials and Textiles; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; c. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The β -CD was grafted onto silk fabric with BTCA as cross-linking agent and SHP as catalytic agent, then was treated with citronella essential oil to make mosquito repellent fabric. Determine the optimum grafting process of β -CD through orthogonal experiment as: mass concentration of BTCA is 110 g/L, mass concentration of β -CD is 70 g/L, and mass concentration of SHP is 40 g/L, and curing temperature is 170 °C for 3 min, and weight gain rate of real silk fabric under this process could reach 16.04 %. SEM test indicates that: β -CD had grafted onto silk fabric successfully; after that, K/S value of β -CD grafted silk fabric dyed with cationic dyeing is increased significantly, while K/S value of acid dyes and reactive dyes are significantly lowered. After placing grafted silk fabric dyed with citronella essential oil for once week, the repellent rate of the silk fabric against culex pipiens pallens could still stay higher than 75 %.

Key Words: Citronella essential oil; β -CD; Graft; Anti-mosquito; Silk fabric

蚊子是夏天常见的害虫, 不但吸血, 而且还传播疟疾、乙型脑炎等疾病, 给人类健康带来很大危害。真丝织物质地轻薄, 穿着舒适, 广泛作为夏装面料使用, 但极易被蚊虫叮咬。对织物进行防蚊整理可有效预防蚊子传播的疾病^[1-4]。Shahba等^[5]采用氯菊酯为驱避剂制备防蚊织物, 但氯菊酯毒性较大, 对人体有一定危害且不易环境降解。Harbach等^[6]将避蚊胺(DEET)

整理到织物上, 但DEET对儿童存在着过敏反应^[7]。所以开发对人体无害又不影响生态环境的防蚊织物, 符合当今绿色环保的发展趋势。

香茅精油不但广泛应用于芳香理疗, 而且具有良好的驱蚊功效。因其极易挥发, 直接应用于纺织品制备防蚊织物, 驱蚊效果仅能维持很短时间。为克服这一缺点, 本研究利用 β -环糊精对香茅精油的包合、缓释作用^[8], 将 β -环糊精整理到真丝织物上, 包合天然香茅精油, 制得长效、环保的驱蚊真丝织物。

收稿日期: 2012-06-21; 修回日期: 2012-09-28

基金项目: 浙江省新苗人才计划资助项目(14530032661151)

作者简介: 许宏聪(1989—), 男, 2008级轻化工程专业本科生。通讯作者: 余志成, 教授, yuzhicheng8@yahoo.com.cn。

1 试验

1.1 材料与药剂

材料: 03真丝双绉。

主要试剂：香茅草提取物(自制)， β -环糊精(β -CD，生化试剂，上海笛柏化学品技术有限公司)，1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA，分析纯)、次亚磷酸钠(SHP，分析纯)、阳离子染料、酸性染料、活性染料(亨斯曼公司)。

1.2 仪器

AR2130/C电子分析天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司)，DHG-9140A型均匀轧车(上海一恒科学仪器有限公司)，M-6连续式定形烘干机(杭州三锦科技有限公司)，DZF 6020型烘箱(深圳市爱特电子科技发展有限公司)，Data Color SF600-PLUS测色配色仪(美国Data Color公司)，JSM-5610LV型扫描电子显微镜(日本JEOL公司)。

1.3 试验部分

1.3.1 β -CD接枝真丝织物

将一定量的 β -CD在60℃热水中溶解，加入BTCA和SHP，搅拌使其完全溶解，经二浸二轧(轧液率100%)，170℃焙烘3 min，然后60℃水洗10 min，冷水洗，测试增重率。

设计3因素3水平正交试验，优化接枝工艺，考察 β -CD质量浓度、BTCA质量浓度、SHP质量浓度3个因素对接枝效果的影响。正交试验设计见表1。

表1 β -CD接枝真丝织物正交试验因素水平表

Tab.1 Table of factor level of orthogonal experiment on silk fabric grafted with β -CD

水平	各因素质量浓度/(g·L ⁻¹)		
	β -CD	BTCA	SHP
1	30	70	20
2	50	90	40
3	70	110	60

1.3.2 增重率测试

将处理后的试样置于105℃的恒温烘箱中烘90 min，然后趁热放入干燥器，冷却后用称量瓶称重。按式(1)计算真丝织物的增重率：

$$\text{增重率}/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中： m_1 为接枝前织物质量(接枝前按回潮率换算成干质量)； m_2 为接枝后织物质量。

1.3.3 接枝真丝织物表面形貌

将接枝前后的真丝织物固定在导电铜台，对其进行镀金，采用扫描电镜观察接枝前后真丝织物的表面形貌变化。

1.3.4 接枝真丝织物的染色性能

接枝前后的真丝织物分别用阳离子、酸性、活性染料染色，在测色配色仪上测试其K/S值，条件为D65光源，10°视角。

1)阳离子染料染色：染料质量浓度0.2 g/L，缓染剂1227质量浓度1 g/L，醋酸(98%)质量浓度1 g/L，醋酸钠质量浓度0.5 g/L，浴比1:50。升温曲线见图1。

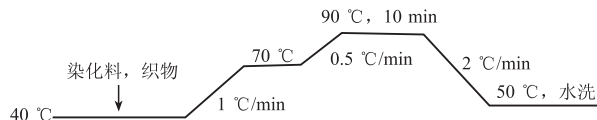


图1 阳离子染料染色升温曲线

Fig.1 Temperature rising curve of cationic dyes dyeing

2)酸性染料染色：染料质量浓度0.2 g/L，平平加O 0.5 g/L，醋酸(36%)1 g/L，浴比1:50。升温曲线见图2。

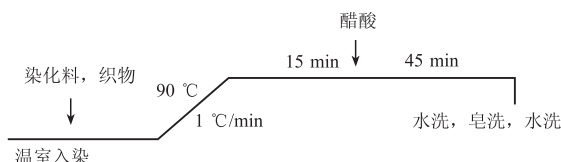


图2 酸性染料染色升温曲线

Fig.2 Temperature rising curve of acidic dye dyeing

3)活性染料染色：染料质量浓度0.2 g/L，元明粉50 g/L，碳酸钠2 g/L，浴比1:50。升温曲线见图3。

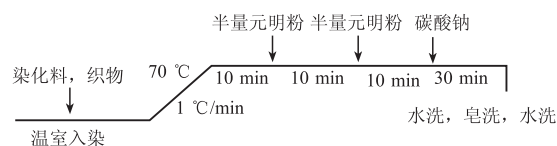


图3 活性染料染色升温曲线

Fig.3 Temperature rising curve of reactive dyes dyeing

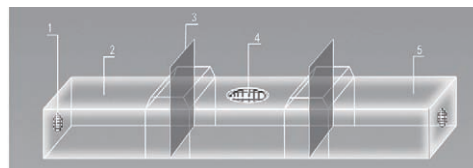
4)皂洗工艺：标准皂片5 g/L，碳酸钠1 g/L，浴比1:50，温度95℃，时间10 min。

1.3.5 防蚊真丝绸的制备

将1 g香茅草提取物溶于100 mL乙醇(95%)溶液中，取一定量接枝 β -CD真丝绸放入锥形瓶中，密封，30℃恒温振荡2 h，然后轧至带液率为100%，室温下晾干即可。

1.3.6 防蚊效果测试

设计驱蚊实验装置如图4所示，规格为15 cm × 15 cm × 60 cm。整理后的织物放入A腔中，空白织物放入C腔中。然后将30只蚊子由4口放入B腔中，抽掉



1-纱网，2-A腔，3-隔板，4-B腔，5-C腔

图4 驱蚊试验装置示意

Fig.4 Schematic diagram of detection device of mosquito repellence

隔板, 10 min后观察A腔和C腔中的蚊子数, 以式(2)计算真丝织物的驱避率:

$$\text{驱避率}/\% = \frac{N_C - N_A}{N_C + N_A} \times 100 \quad (2)$$

式(2)中: N_C 为C腔中的蚊子数; N_A 为A腔中的蚊子数。

2 结果与讨论

2.1 β -CD接枝真丝织物及工艺优化

试验采用BTCA为交联剂, 在催化剂SHP的作用下将 β -CD接枝到真丝织物上, 固定焙烘条件为170 °C、3min, 改变 β -CD、BTCA和SHP质量浓度3个因素, 以增重率为指标, 按表1试验设计进行3因素3水平正交试验, 结果如表2所示。

表2 正交试验结果
Tab.2 Results of orthogonal experimen

试验序号	因素			试验结果 增重率/%
	A	B	C	
①	1	1	1	9.04
②	1	2	2	10.23
③	1	3	3	11.96
④	2	1	2	11.30
⑤	2	2	3	12.48
⑥	2	3	1	14.53
⑦	3	1	3	11.81
⑧	3	2	1	12.20
⑨	3	3	2	16.04
均值1	10.410	10.717	11.923	
均值2	12.770	11.637	12.523	
均值3	13.350	14.177	12.083	
极差	2.940	3.460	0.600	

从表2可知, 影响真丝织物增重率最显著的工艺因素是BTCA的质量浓度, 当 β -CD和SHP质量浓度较低时, 增加BTCA质量浓度, 真丝织物增重率缓慢增大, 这是因为真丝纤维上反应基团数目有限, 单独增加BTCA的质量浓度, 对增重率增加影响不明显; 当 β -CD和SHP质量浓度较高时, 增加BTCA的质量浓度, 真丝织物增重率增幅较大, 这是因为越来越多的 β -CD接枝到真丝织物上。

其次是 β -CD的质量浓度, 当BTCA和SHP质量浓度较小, β -CD质量浓度相对较大的情况下, 随着 β -CD质量浓度增加, 织物增重率增加幅度也较小。这是因为 β -CD与真丝纤维没有直接性, 当BTCA的质量浓度较低时, 可与 β -CD反应的酸酐数目有限, 所以增重率增加不明显; 当BTCA和SHP的质量浓度较大时, 酸酐数目增加, 随着 β -CD质量浓度的增加, 织物增重率增加的幅度较大。

对织物增重率影响最小的因素是SHP质量浓度。初时织物增重率随SHP质量浓度的增加而显著增大,

因为SHP促进了BTCA分子脱水形成酸酐, 加快了反应进程; 随着SHP质量浓度渐渐升高, 织物增重率增加并不明显, 这是因为催化BTCA脱水成酸酐所需的催化剂已经足量, 多余的SHP基本不起作用。

β -环糊精接枝真丝织物反应如图5所示, 在SHP作用下, BTCA上相邻羧基脱水成酐, 一侧与真丝纤维侧链上的酚羟基和氨基发生反应, 另一侧与 β -CD上羟基反应, 使 β -CD接枝至真丝纤维上。

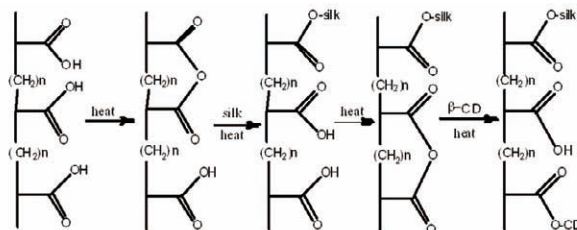


图5 β -环糊精接枝真丝织物反应示意

Fig.5 Reaction scheme of silk fabric grafted with β -CD

2.2 β -CD接枝真丝织物接枝前后表面形貌

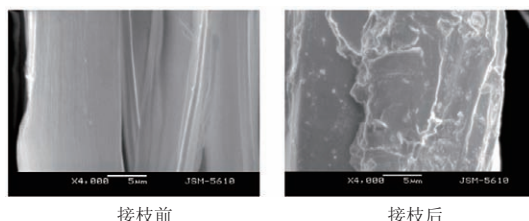


图6 接枝前后真丝织物的电镜照片

Fig.6 SEM images of silk fiber before and after grafting

从图6可以看出, 未经接枝的真丝表面可观察到互相交织的纵线, 很可能是隐约暴露在纤维表面的巨原纤^[9], 接枝后真丝纤维表面被一层糊状物覆盖, 从而观测不到原来的纵线, 糊状物就是接枝在真丝纤维上的 β -CD。

2.3 β -CD接枝真丝织物的染色性能

2.3.1 对阳离子染料染色性能的影响

β -CD接枝前后的真丝织物经阳离子染料染色后K/S值如表3所示, 可以看出, 接枝后真丝织物阳离子染料染色K/S值大大提高。这是因为接枝后真丝织物含有大量羧基, 为阳离子染料提供了大量染座。

表3 接枝前后真丝织物阳离子染料染色K/S值

Tab.3 The K/S value of the silk fabric dyed with cationic dye before and after grafting

染料名称	K/S值	
	直接染色	接枝后染色
阳离子翠蓝G-13	0.74	6.36
阳离子红X-GTL	0.48	6.63
阳离子黄X-5GL	0.34	1.79

2.3.2 对酸性染料染色性能的影响

β -CD接枝前后真丝织物酸性染料染色K/S值和增

重率如表4所示,可以看出,接枝后酸性染料染色K/S值大幅下降。这一方面是因为真丝纤维上大多数氨基已与BTCA反应,致使真丝纤维染色座数目减少;另一方面是因为接枝后真丝纤维上含有大量羧基,染料与纤维之间斥力增大。

表4 接枝前后真丝织物酸性染料染色K/S值和增重率
Tab.4 The K/S value and weight gain rate of silk fabric dyed with acid dye before and after grafting

染料名称	K/S值			增重率/%	
	直接染色	接枝后染色	染色后接枝	直接接枝	染色后接枝
酸性红36X	3.42	1.05	4.82	16.04	14.53
酸性黄RXL	5.84	2.28	7.57	16.04	15.79
酸性蓝RL	3.44	1.10	4.10	16.04	15.85

由于真丝织物接枝 β -CD对酸性染料染色K/S值造成较大影响,所以改变接枝工序,采用先染色后接枝的方法,从表4可以看出,酸性染料染色后接枝 β -CD的真丝织物K/S值略有增加,这是因为接枝后真丝纤维表面有一层糊状物,大大减小了织物表面的反射率,致使K/S值增加。染色后接枝 β -CD,真丝织物增重率略有下降,但影响不大,这是因为虽然真丝上可以反应的氨基数目减少,但 β -CD和BTCA发生了如图7所示的反应,反应后交联缠绕在真丝纤维上,所以仍能保持较高的增重率。

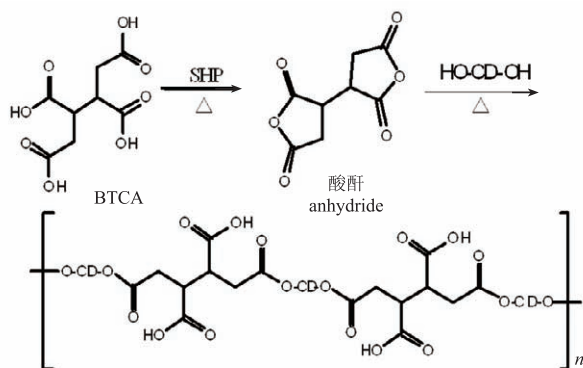


图7 β -环糊精与1,2,3,4-丁烷四羧酸的交联反应

Fig.7 Cross-linking reaction between β -CD and 1,2,3,4-BTCA

2.3.3 对活性染料染色性能的影响

β -CD接枝前后真丝织物活性染料染色K/S值和增重率如表5所示,可以看出,接枝后真丝织物几乎丧失了活性染料染色的能力。这一方面是因为BTCA整理后真丝纤维含有大量羧基,纤维有大量的负电荷,活性染料上染斥力大大增加;另一方面是因为活性染料主要通过真丝纤维上的氨基和酚羟基发生反应而固色,而BTCA的羧基也与蚕丝纤维的氨基

和酚羟基发生了反应,因此经BTCA整理后,真丝纤维上氨基和酚羟基的数目大大减少,从而导致真丝织物几乎丧失活性染料染色性能,同时这也验证了的观点。

由于真丝织物接枝 β -CD对活性染料染色K/S值造成很大影响,所以改变接枝工序,采用先染色后接枝的方法,染色后接枝对K/S值和增重率的影响如表5所示,从表5可以看出,先染色后接枝真丝织物K/S值提高幅度较大,其原因一部分是织物表面反射率降低造成,但就K/S值增大幅度来看,这仅是其中一部分原因,具体原因有待于进一步研究。染色后接枝织物增重率略有下降,主要是因为真丝上部分酚羟基和氨基与活性染料发生反应所致,由于真丝纤维上只有部分酚羟基和氨基发生反应,加之 β -CD与BTCA发生交联后缠绕在纤维上,所以染色后接枝仍可以保持较高增重率。

表5 接枝前后真丝织物活性染料染色K/S值和增重率
Tab.5 The K/S value and weight gain rate of silk fabric dyed with reactive dye before and after grafting

染料名称	K/S值			增重率/%	
	直接染色	接枝后染色	染色后接枝	直接接枝	染色后接枝
活性红S-4BD	12.43	1.030	20.01	16.04	13.79
活性黄S-3RD	10.84	0.995	14.85	16.04	14.46
活性蓝S-2GLN	14.52	0.150	21.22	16.04	14.08

2.4 接枝真丝织物的防蚊效果

从图8可以看出,未经 β -CD接枝的真丝织物经香茅草提取物整理后,开始有很高的蚊子趋避率,但由于香茅草提取物易挥发,随着时间的延长,驱蚊效果急剧下降,3 d后几乎失去对蚊子的驱避作用;而经过 β -CD接枝的真丝织物用香茅草提取物整理时,香茅草精油分子可进入到 β -CD的空腔中, β -CD对精油分子起到了很好的缓释作用,7 d后仍可维持80 %左右的蚊子驱避率。

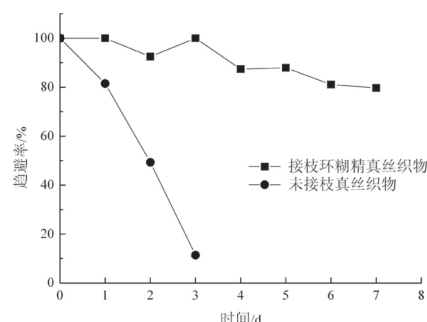


图8 防蚊真丝织物的驱蚊效果

Fig.8 Mosquito repellence effects of mosquito repellence silk fabric

3 结 论

1)真丝织物借助于BTCA的交联作用,在催化剂SHP的作用下,能有效将 β -CD接枝到真丝织物上;当BTCA质量浓度110 g/L、 β -CD质量浓度70 g/L、SHP质量浓度40 g/L、170 ℃处理3 min时,真丝织物增重可达16.04 %。SEM表明 β -CD已成功接枝到真丝织物。

2)接枝 β -CD的真丝织物,用阳离子染料染色K/S值大大增加,用酸性、活性染料染色K/S值减小;酸性、活性染料染色后再接枝 β -CD,则真丝织物K/S值增加。

3)接枝 β -CD真丝织物包含天然香茅草提取物制备防蚊织物,经测试,驱蚊真丝织物放置一周后,驱蚊率仍可保持在75 %以上。

参考文献:

- [1]HEBEISH A, HAMDYA I A, EL-SAWY S M, et al. Preparation of durable insect repellent cotton fabric through treatment with a finishing formulation containing cypermethrin[J]. Journal of the Textile Institute, 2010, 101(7): 627-634.
- [2]KARUNAMOORTHY K, SABESAN S. Field trials on the efficacy of DEET-impregnated anklets, wristbands, shoulder, and pocket strips against mosquito vectors of disease[J]. Parasitology Research, 2009, 105(3): 641-645.
- [3]FEI B, XIN J H. N, N-diethyl-m-toluamide-containing microcapsules for bio-cloth finishing[J]. Am J Trop Med Hyg, 2007, 77(1): 52-57.
- [4]王玉娟, 葛凤燕, 蔡再生, 等.防蚊微胶囊的制备及在棉针织物上的应用[J].针织工业, 2010(7): 34-37.
- WANG Yajuan, GE Fengyan, CAI Zaisheng, et al. Preparation of anti-mosquito microencapsulation and its application on knitted cotton fabric[J]. Knitting Industries, 2010(7): 34-37.
- [5]FARAG S A, OSAMA H, MOHAMED R, et al. Development of Longer-Lasting insect repellence cellulosic based curtain fabrics[J]. Materials Sciences and Applications, 2011, 2(3):200-208.
- [6]HARBACH R E, TANG D B, WIRTZ R A, et al. Relative repellency of two formulation of N,N-diethyl-3-methylbenzamide (DEET) and permethrin-treated clothing against culex sitiens and aedes vigilax in thailand[J]. Journal of the American Mosquito Control Association, 1990(6): 641-644.
- [7]郑剑, 姜志宽, 钱万红.广谱昆虫驱避剂DEET的剂型与应用及安全性[J].中华卫生杀虫药械, 2006(2): 143-147.
- ZHENG Jian, JIANG Zhikuan, QIAN Wanhong. The form of broad-spectrum insects repellent DEET, its application and safety[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2006(2): 143-147.
- [8]童林荟. 环糊精化学: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 234-235.
- TONG Linhui. Cyclodextrins Chemical: Basic and Applied[M]. Beijing: Science Publishing Company, 2001: 234-235.
- [9]郭桂云.柞蚕茧丝的扫描电镜观察[J].浙江理工大学学报, 1984, 1(4): 63-64.
- GUO Guiyun. The SEM of tussah silk[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 1984, 1(4): 63-64.