

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017100080906

羊毛角蛋白相变微胶囊的制备及其在棉织物上的应用

张涛¹ 李宏伟^{1,2} 张梅¹ 王建明¹

(1. 北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 为了扩展角蛋白的应用范围, 在羊毛角蛋白溶液中用界面聚合的方法制备了含羊毛角蛋白的相变微胶囊。借助激光粒度仪、扫描电镜(SEM)、红外光谱仪(FT-IR)、热分析仪(DSC和TG)等方式研究了微胶囊的粒度及其分布、表面形貌、分子结构、相变潜热和热稳定性。用微胶囊乳液对棉织物进行浸轧整理, 并对其性能进行测试。结果表明: 所制备的含羊毛角蛋白相变微胶囊平均粒径为8 μm, 表面光滑圆整、分散良好无粘连; 热分析显示包覆率为46.45%, 相变潜热为121.13 J/g, 微胶囊耐热温度为182 °C。经浸轧处理后微胶囊形态基本保持完整, 可以较好地整理到棉织物表面, 整理后的棉织物具有调温性能, 经、纬向断裂强度和断裂伸长率均提高, 但其透气性能下降18%。

关键词: 羊毛角蛋白; 相变材料微胶囊; 浸轧; 调温织物

中图分类号: TS 195.6; TB 34

文献标志码: A

Synthesis of microencapsulated phase change materials containing keratin and its application on cotton fabrics

ZHANG Tao¹, LI Hongwei^{1,2}, ZHANG Mei¹, WANG Jianming¹(1. College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to further explore the applications of keratin, phase-change microcapsules containing keratin were successfully synthesized through interfacial polymerization with keratin as emulsifier. The microcapsules were experimentally examined for their size and distribution, microscopic morphology, molecular structure, latent heat and thermal stability through laser particle sizer, scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared (FT-IR) tests, differential scanning calorimetry tests (DSC) and thermogravimetric (TG) tests. Cotton fabrics were padded and finished with microcapsule emulsion and their mechanical properties were tested. The experimental results showed that the phase change microcapsules containing keratin were prepared successfully with an average particle size of 8 μm. The SEM micrographs demonstrated that the microcapsules have regular spherical shapes with good dispersion and no adhesion between each other. The thermal properties indicated that the covering rate of the microcapsules is 46.45%, the phase change enthalpy was 121.13 J/g and could withstand heat up to 182 °C. The morphology of microcapsules remained intact and could be treated to the fabric surface through padding. Additionally, the finished cotton fabrics exhibited thermal controllable performance, their breaking strength and elongation at break in both warp and weft were improved, but their air permeability decreased by 18%.

Keywords: keratin; microencapsulated phase change material; padding; thermo-regulating fabrics

相变微胶囊 (Microencapsulated Phase Change

Materials, MicroPCM) 指的是应用微胶囊技术在相变材料表面包覆一层性能稳定的膜而形成的微细颗粒^[1]。这种固体微粒可在小温度范围内吸收或释放可观的相变潜热, 具有较显著的蓄热调温功能。将

收稿日期: 2017-10-12

第一作者简介: 张涛, 硕士生, 主要研究方向为相变微胶囊技术。通信作者: 李宏伟, E-mail: clylihongwei@bift.edu.cn。

相变微胶囊应用到纤维及纺织品,可以制备成调温织物。目前在制备相变微胶囊的过程中,常用乳化剂有苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚(Tween)、失水山梨醇脂肪酸酯(Span)等^[2],而非离子表面活性剂存在浊点限制、不耐碱、价格较高等劣势^[3]。

羊毛角蛋白是一种具有很好生物相容性和生物可降解性的天然生物质材料^[4],具有无毒、亲肤特性,并含有大量的羟基、羧基、氨基等反应性官能团^[5],且具有良好的乳化性能^[6]。我国每年有大量羊毛被废弃,不仅造成资源浪费,也对环境造成污染。可从废羊毛中提取角蛋白,作为乳化剂用于乳液聚合,利用角蛋白结构中的亲水基团和亲油基团能够在界面吸附形成膜,阻止小液滴或者气泡的聚集,有助于乳化液的稳定和实现良好的包覆率^[7],增加乳化效果;同时利用其反应性,使废弃的羊毛得到资源化利用,转化为附加值更高的化学品。

本文通过在羊毛角蛋白溶液中进行界面聚合,利用羊毛角蛋白的反应性,制备以石蜡为囊芯,聚氨酯为囊壁的含羊毛角蛋白相变微胶囊,并采用浸轧工艺将其整理到棉织物上。然后运用激光粒度仪、SEM、FT-IR、DSC和TG等方式对微胶囊进行分析表征,同时研究了整理后织物的形貌、调温性能、透气性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

六亚甲基二异氰酸酯(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司),端羟基聚丁二烯(相对分子量3 200,羟值0.68 mmol/g,洛阳黎明化工研究院),正十八烷、正十六烷(分析纯,天津市光复精细化工研究所),聚氧乙烯月桂醚(高纯级,上海麦克林生化科技有限公司),透析袋(分子量8 000~14 000,国药集团化学试剂有限公司),水性聚氨酯(Dispercoll U54,上海源禾化工有限公司),石油醚(分析纯,北京市通广精细化工公司),十二烷基硫酸钠、二月桂酸二丁基锡(化学纯,天津市福晨化学试剂厂),丙三醇、尿素、氯化铵、丙酮(分析纯,北京化工厂)。市售平纹棉布,其规格见表1。

表1 织物规格参数

纤维组成/%	纱线线密度/tex		密度/(根·(10 cm) ⁻¹)		厚度/mm	面密度/(g·m ⁻²)
	经纱	纬纱	经向	纬向		
					棉100	14.75

1.2 实验方法

1.2.1 相变微胶囊的制备

羊毛角蛋白溶液的制备:称取适量尿素、氯化铵于锥形瓶中,加入去离子水,搅拌均匀后放入120℃恒温油浴锅中,尿素全部熔融后加入碎羊毛,恒温溶胀20 min,升温至150℃恒温90 min,期间不断搅拌;取出时加入去离子水并不断搅拌溶解,减压抽滤,加入去离子水洗涤得到滤液。将滤液放入透析袋中,在去离子水中透析48 h,每隔12 h更换一次去离子水,即得到羊毛角蛋白溶液。

含羊毛角蛋白相变微胶囊的制备:将少量乳化剂聚氧乙烯月桂醚、十二烷基硫酸钠溶解在200 mL羊毛角蛋白溶液(质量分数0.7%)里;把石蜡与1.714 g端羟基聚丁二烯聚氨酯预聚体在45℃、剪切速率10 000 r/min条件下加入水相乳化体系中,在角蛋白的乳化作用下,形成水包油型乳液;控制搅拌速率在750 r/min左右,加入催化剂,使混合物在60℃下反应1 h,此时预聚体残留的异氰酸酯基与羊毛角蛋白上的氨基、羟基发生反应,将角蛋白引入聚氨酯链上,然后加入丙三醇,升温到70℃进一步固化2 h得到微胶囊乳液。离心分离出固体产物,用石油醚、热水各洗3次,真空干燥得到产物。

1.2.2 调温织物的制备工艺

配制相变微胶囊整理液,其基本配方为:相变微胶囊47 g/L,黏合剂60 g/L,浴比1:25。

棉织物整理工艺流程:配整理液→浸轧(轧余率82%,二浸二轧,室温)→预烘(80℃,20 min)→焙烘(110℃,1 min)→待测。

1.3 表征与测试

1.3.1 相变微胶囊的表征

微观形貌与粒径分布:将微胶囊乳液滴到无水乙醇中,超声分散后滴到洁净的硅片上,自然晾干后用导电胶将负载微胶囊样品的硅片固定于样品台上,喷金处理后用SEM电镜(JSM-7500F,日本电子株式会社,下同)观察样品形貌。取微胶囊悬浮液加入样品池,用激光粒度仪(Mastersizer2000,马尔文仪器有限公司)测量,可得到颗粒粒径及其分布。

化学结构:对所制得的相变微胶囊进行FT-IR(NICOLET iS10,赛默飞世尔科技公司)分析。衰减全反射法(ATR)模式,以分辨精度为4 cm⁻¹扫描32次,得到样品的红外谱图。

热分析:利用DSC(Q2000,美国TA仪器公司)表征微胶囊的相变温度范围和相变焓,进而计算其包覆率,计算公式为:

$$C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_p} \times 100\%$$

式中: C 为包覆率, %; ΔH_m 、 ΔH_p 分别为微胶囊、芯材的熔融焓值。

测试温度为 $-10 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气、参比物 Al_2O_3 。利用 TG (TG209F1, 德国 Netzsch 公司) 分析相变材料、聚氨酯和微胶囊的热稳定性, 测试温度范围 $30 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气、参比物 Al_2O_3 。

1.3.2 调温织物性能测试

表面形貌: 用导电胶将调温织物与对照织物固定在样品台上, 喷金处理后用 SEM 观察织物的表面形貌。

调温性能: 将对照织物和调温织物在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下放置 2 h, 然后分别放置在预设温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的平板式织物保温仪 (YG606D 型, 宁波纺织仪器厂) 上升温, 在升温期间利用红外测温仪记录织物表面温度, 并依据所得数据绘制升温曲线。

透气性能: 参照 GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测定》, 在试验面积 20 cm^2 , 压降 (织物两面的压力差) 100 Pa 条件下, 利用全自动透气性能测试仪 (YG461Z 型, 莱州市电子仪器有限公司) 进行测试, 取每种织物的不同部位各测 10 次, 结果取其平均值。

力学性能: 参照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能》, 将对照织物、调温织物在经向和纬向分别取 $5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 的样条 5 块, 将其置于标准大气环境 (温度 $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(65\% \pm 2\%)$) 中调温调湿 24 h, 利用电子织物强力仪 (HD026 N 型, 南通宏大实验仪器有限公司) 测量织物的断裂强力和断裂伸长率, 设置参数为: 预加张力 2 N , 隔距 200 mm , 拉伸速度 $100 \text{ mm}/\text{min}$, 测试结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊性能分析

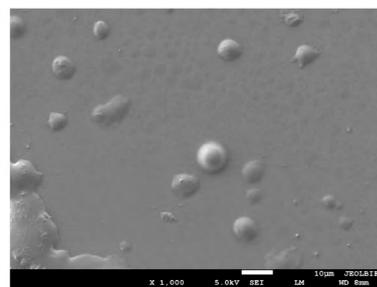
2.1.1 微观形貌与粒径分布

相变微胶囊的电镜照片与粒径分布图见图 1。从图 1(a) 可以看出, 微胶囊颗粒的外观近似圆球状, 表面光滑, 分散性良好, 颗粒间无黏附、团聚现象, 可明显区分单个颗粒。微胶囊平均粒径为 $8 \mu\text{m}$ 。从图 1(b) 可以看出, 大多数微胶囊的粒径分布在 $1 \sim 19 \mu\text{m}$ 之间, 其中约 83% 的微胶囊粒径集中分布在 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间, 分布比较均匀。

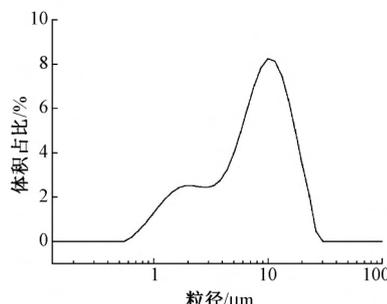
2.1.2 红外谱图分析

相变微胶囊、角蛋白、聚氨酯壁材、芯材的 FT-IR 谱图见图 2。

从图 2(b) 可以看出, 微胶囊的谱图中同时包含

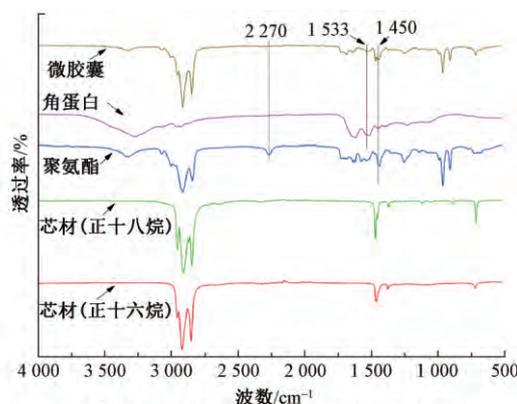


(a) 电镜照片

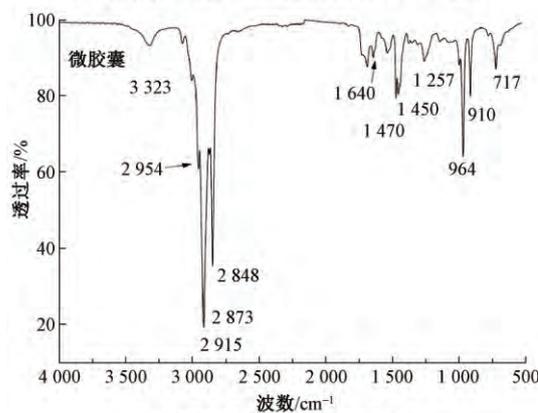


(b) 粒径分布图

图 1 相变微胶囊的电镜照片与粒径分布图



(a) 微胶囊、角蛋白、聚氨酯及芯材的 FT-IR 谱图



(b) 微胶囊的 FT-IR 谱图放大图

图 2 微胶囊、角蛋白、聚氨酯以及芯材的 FT-IR 谱图

了石蜡芯材、聚氨酯壁材以及角蛋白的特征吸收峰。石蜡在 $2954, 2873 \text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动及对称伸缩振动, 在 $2915, 2848 \text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动, 在 1470 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的不对称变形振动, 在

717 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的水平摇摆振动,以上特征峰在微胶囊的谱图中均有出现,说明合成的微胶囊中含有石蜡相变材料。羊毛角蛋白在 1533 cm^{-1} 处为 N—H 的面内变形振动,在 1450 cm^{-1} 处为 O—H 的面内变形振动,在微胶囊的谱图中也有所体现;聚氨酯在 3323 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动,在 1640 cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动,在 1257 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动,在 964 cm^{-1} 处为 =C—H 的面外摇摆振动等特征峰在微胶囊的谱图中均有出现,而在 2270 cm^{-1} 处为 —NCO 的不对称伸缩振动峰没有出现,证明合成微胶囊中有聚氨酯壁材的特征分子结构且反应完全。综上所述:制备的微胶囊含有羊毛角蛋白,且以石蜡为芯材,以聚氨酯为壁材。

2.1.3 热分析

石蜡与微胶囊的 DSC 曲线见图 3。可以看出,石蜡的熔点、相变焓分别为 22.65 $^{\circ}\text{C}$ 、260.80 J/g;微胶囊熔点、相变焓分别为 23.03 $^{\circ}\text{C}$ 、121.13 J/g。根据 1.3.1 中芯材包覆率计算公式计算,得到微胶囊的包覆率为 46.45%,与颜超等^[8](45.07%)、Kwon 等^[9](50%),Barlak 等^[10](45%)制备的聚氨酯类微胶囊的包覆率相当。

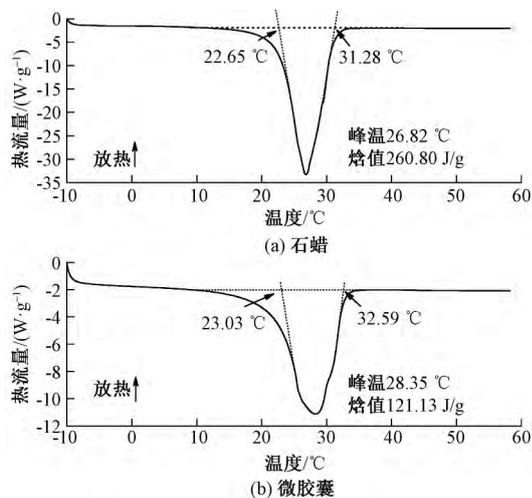


图3 石蜡与微胶囊的 DSC 曲线

图4是利用TG考察相变微胶囊热稳定性的实验结果。耐热温度(T_d)是指在等速升温过程中微胶囊失重5%时对应的温度。可以看出,石蜡的 T_d 为153 $^{\circ}\text{C}$,而微胶囊的 T_d 却达到182 $^{\circ}\text{C}$,提升了29 $^{\circ}\text{C}$,表明微胶囊囊壁具有一定的致密性,对石蜡的分解失重有明显阻滞作用。从图4还可看出微胶囊质量损失可分为3个阶段:182~260 $^{\circ}\text{C}$ 区间,质量损失较快,对比芯材(石蜡)的失重曲线可知,这是由于石蜡的热分解所致,经计算可知,这部分损失的质量为总质量的42%左右,大约为相变微胶囊的有效载量,进一步证明了相变微胶囊中石蜡的含量;

260~500 $^{\circ}\text{C}$ 区间为壁材聚氨酯的热失重阶段,此阶段可分为2个阶段,在260~435 $^{\circ}\text{C}$ 区间,聚氨酯逐渐分解成小分子,435 $^{\circ}\text{C}$ 以后小分子逐渐裂解直至质量趋近于零,其失重趋势也同该阶段聚氨酯壁材的失重趋势一致。微胶囊的耐热性能受到芯材和壁材热性质的共同影响,聚氨酯壁材对相变石蜡分解逸出有明显的抑制作用,所得的相变微胶囊可以在182 $^{\circ}\text{C}$ 下保持很好的热稳定性。

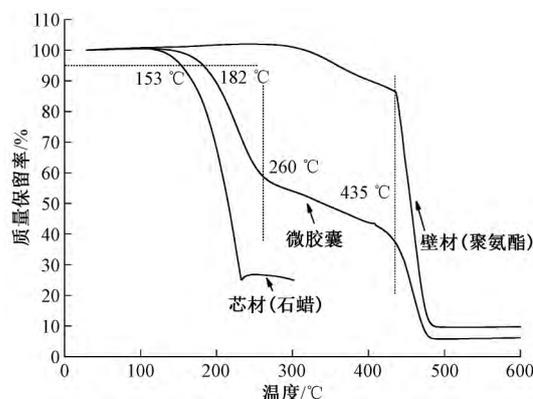


图4 微胶囊的 TG 曲线图

2.2 调温织物性能分析

2.2.1 表面形态

对照织物和整理后织物表面形貌的电镜照片见图5。可以看出:对照织物纤维表面光滑洁净,整理后织物纤维表面变得粗糙,通过聚氨酯黏合剂黏附了相变微胶囊颗粒,微胶囊处于棉纤维表面或纤网之间,分布比较均匀,其形态基本保持完整,这表明经浸轧处理后微胶囊可以被较好地整理到棉织物的表面,从而赋予织物蓄热调温功能。

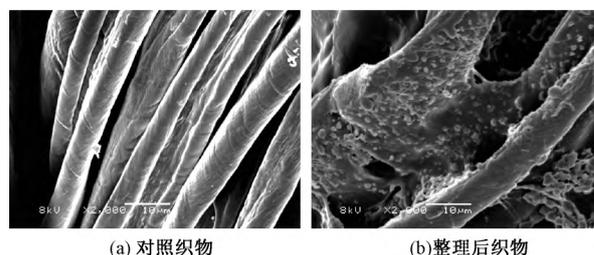


图5 整理前后织物的表面形貌照片

2.2.2 调温性能

对照织物与调温织物在升温过程中的温度变化曲线图见图6。

从图6可以看出,在升温的初始阶段,对照织物相比调温织物的升温速率相对较慢,这可能是由于整理后织物变得紧密,导致升温速率略低于对照织物^[11]。由微胶囊的DSC测试结果可知其相变起始温度为23.03 $^{\circ}\text{C}$,当温度升至23 $^{\circ}\text{C}$ 左右后,调温织物的升温速率变缓,这是因为在升温过程中,当温

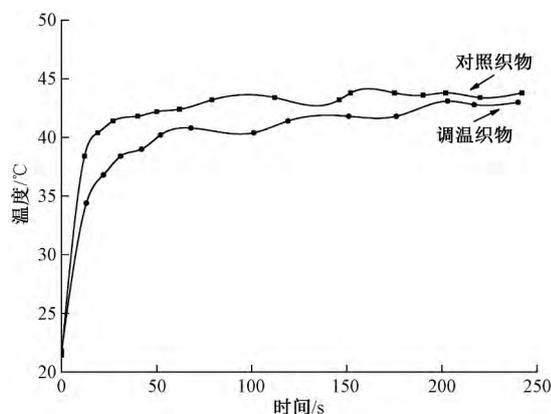


图6 整理前后织物的温度变化曲线

度高于相变微胶囊的相变起始温度后,附着在织物上的微胶囊芯材发生相变,吸收热量由固态变为液态,从而减缓织物的升温速率。之后随着加热时间的延长,芯材逐渐完成相变转化,吸收热量减少,故2种织物的温度趋于一致。由此可得,经相变微胶囊整理后的织物在升温过程中有调温的功能。

2.2.3 透气性能

对照织物、整理后织物的透气性能变化见表2。经整理后织物的透气性能下降18%,从整理前的 $103.142 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 下降到整理后的 $83.993 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。织物的结构、厚度和表面特性(孔径大小和孔隙率)都会对织物的透气性产生影响^[12],从图5(b)可看出,织物经相变微胶囊整理后,微胶囊颗粒固着、填充在织物的表面和孔隙中,使得织物的孔径减小、孔隙率降低,同时黏合剂在织物表面形成聚合物膜,改变织物表面形态,增加其厚度,增大了气体通过织物时的阻力,在一定程度上减少了单位时间内的气流量,从而造成织物透气性能的下降。

表2 织物整理前后的透气量 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

不同部位	对照织物	整理后织物
1	90.725	74.077
2	98.546	83.599
3	101.580	85.444
4	110.120	88.928
5	110.920	93.523
6	108.480	81.565
7	92.871	84.965
8	97.335	81.066
9	107.680	80.716
10	113.160	86.044
平均值	103.142	83.993

2.2.4 力学性能

平纹棉织物整理前后的力学性能测试结果见

表3。可以看出:由相变微胶囊整理过的织物在断裂强力与断裂伸长率上和原织物相比均有一定程度的提高,这是因为整理液中的聚氨酯黏合剂干燥固化后覆盖在纤网表面形成聚合物薄膜,对纱线和织物均可起到保护作用,在一定程度上提高了织物的延展性;黏合剂填充在纤维与纤维之间形成固结点,使织物拉伸时经纬纱间的切向滑移阻力增大,宏观上则表现为断裂强力和断裂伸长率的增加。

表3 织物整理前后的力学性能

织物	断裂强力/N		断裂伸长率/%	
	经向	纬向	经向	纬向
原样	728.75	212.70	12.96	13.28
整理后织物	821.70	242.75	19.34	13.44

3 结论

①采用界面聚合法成功合成了含羊毛角蛋白的聚氨酯相变微胶囊,其体积平均粒径为 $8 \mu\text{m}$,粒径分布集中在 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间;微胶囊颗粒表面光滑,分散性良好,颗粒间无黏附、团聚现象,微胶囊的包覆率为46.45%,可以在 $182 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持很好的热稳定性。

②SEM照片显示,经浸轧处理后微胶囊形态基本保持完整,可以被较好地整理到棉织物的表面。经过相变微胶囊整理后的棉织物可以吸收一定的热量,具有调温性能;但其透气性能下降18%;整理后棉织物的经、纬向断裂强力和断裂伸长率均有提高。

参考文献:

- [1] 庞方丽,王瑞,刘星.相变微胶囊及其在蓄热调温织物上应用的研究进展[J].天津工业大学学报,2014(3):24-28.
- [2] 阎若思,王瑞,刘星.相变材料微胶囊在蓄热调温智能纺织品中的应用[J].纺织学报,2014,35(9):155-164.
- [3] 刘贺.浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J].皮革与化工,2012,29(2):20-26.
- [4] MCKITTICK J, CHEN P Y, BODDE S G, et al. The structure, functions and mechanical properties of keratin[J]. JOM, 2012, 64(4):449-468.
- [5] 王江波,刘建勇,王洁.羊毛角蛋白的提取[J].毛纺科技,2012,40(4):44-47.
- [6] KARACA A C, LOW N H, NICKERSON M T. Potential use of plant proteins in the microencapsulation of lipophilic materials in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 42(1):5-12.
- [7] 马铁铮,朱红广,王静.制备微胶囊壁材用蛋白质改

- 性的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2016, 37(17): 376-380.
- [8] 颜超, 李俊玲, 余志成. 聚氨酯型相变微胶囊的制备及在蚕丝织物上的应用 [J]. 蚕业科学, 2009, 35(3): 588-593.
- [9] KWON J Y, KIM H D. Preparation and application of polyurethane-urea microcapsules containing phase change materials [J]. *Fibers and Polymers* 2006, 7(1): 12-19.
- [10] BARLAK S, KARAIPEKLI A, SARA O N, et al. Preparation and characterization of nanoencapsulated n-nonadecane for convective heat transfer [M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2015: 403-411.
- [11] 史汝琨, 王瑞, 刘星, 等. 相变微胶囊/SMS智能调温织物的制备及性能研究 [J]. 材料导报, 2015, 29(14): 26-30.
- [12] TÖZÜM M S, AKSOY S A. Investigation of tactile comfort properties of the fabrics treated with microcapsules containing phase change materials (PCMs microcapsules) [J]. *Journal of the Textile Institute*, 2015, 107(9): 1-10.