

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017110051004

相变调温羊毛蛋白膜的制备及其热性能表征

马玉单

(中国纺织建设规划院, 北京 100125)

摘要: 采用界面聚合的方法, 通过乳化的方式直接把含有反应物质的石蜡混合液混入到羊毛蛋白改性腈纶混合液中, 使含有反应物质的石蜡形成相变微胶囊, 制备出了相变调温羊毛蛋白膜。通过对微胶囊的形态以及羊毛蛋白膜的热性能分析发现: 采用界面聚合法制备的微胶囊结构完整, 微胶囊与羊毛蛋白纺丝液相容性较好, 用其制备的羊毛蛋白膜具有一定的调温功能; 以硫氰酸钠为溶液制备的羊毛蛋白膜的热性能优于以氯化锌溶液制备的羊毛蛋白膜。

关键词: 界面聚合; 微胶囊; 羊毛蛋白膜; 相变调温

中图分类号: TS 101 文献标志码: A

Preparation and thermal properties characterization of phase change wool protein membrane

MA Yudan

(China Textile Planning Institute of Construction, Beijing 100125, China)

Abstract: Interfacial polymerization method was adopted to mix paraffin liquid containing reaction material with wool protein modified acrylic mixture by emulsion method, and wool protein membrane with microcapsule were developed, which can adjust temperature by phase change. Surface morphology of microcapsules and thermal property of wool protein membranes were analyzed, it was found that the structure of microcapsule was complete, and the compatibility with wool protein spinning solution was good, the wool protein membranes prepared by the microcapsules and protein spinning had temperature regulating function. The thermal performance of the wool protein film prepared with sodium thiocyanate solution was better than that prepared with zinc chloride solution.

Keywords: interfacial polymerization; microcapsule; wool protein membranes; phase change temperature regulation

随着人们生活水平的提高,人们对服装面料的舒适性、健康性以及安全环保性等要求也越来越高,而这些要求也必然加快产业化功能纤维的开发^[1]。相变调温纤维是指具有一定储能、放热功能的纤维,即具有在环境温度低于相变点时放热、高于相变点时吸热的特性,在调温纺织品及储能建筑材料等领域都具有良好的应用前景^[2-4]。目前,相变调温纤维的开发研究已经进入一个新的阶段。

改性蛋白纤维具有良好的亲肤性和透水性^[5],

但是市场调研发现,更需要研制具有调温性能的改性羊毛蛋白纤维。为开发具有调温功能的改性羊毛蛋白纤维,开展了制备以及分析相变调温羊毛蛋白膜的工作。

1 实验

1.1 材料及仪器

粗羊毛,自备;六亚甲基二异氰酸酯(HDI,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);端羟基聚丁二烯(HTPB,天元精细化工研究所);尿素(北京兴通精细化工有限公司,分析纯);氯化锌(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);硫氰酸钠(北京化工厂,分析纯);相变石蜡(中国石化中原石油勘探局)。

收稿日期: 2017-11-08

作者简介: 马玉单, 硕士, 主要研究方向为新材料、新纤维改性。E-mail: neildan@163.com。

HH.S型精密恒温水浴锅(武汉格莱莫检测设备有限公司),pH值试纸,GZZ50型烘干机(泰州市海狮机械设备有限公司),光学显微镜,透析袋(截留分子量8~14 kD,上海华壹物生科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 羊毛蛋白的提取

将20 g尿素倒入装有10 g水的烧杯中,放入120 °C烘箱中恒温一段时间后,搅动至尿素全部溶解。将剪碎的2.5 g羊毛均匀分散在尿素溶液中,120 °C恒温20 min后搅动5 min,再恒温60 min后向其中加入10 g水,继续恒温30 min,发现羊毛全部溶解至果酱凝胶状黏稠的液体。取出羊毛混合液并过滤,滤液常温放置12 h后发现表面有大量的尿素析出,将尿素晶体回收再用于羊毛溶解,剩下的液体倒入透析袋中。将透析袋放入去离子水中浸泡,每3 h换一次去离子水,48 h后取出,悬挂一段时间,水通过透析袋流出,最终透析袋内为羊毛蛋白胶体。

1.2.2 相变微胶囊的制备

相变材料微胶囊是指具有核壳结构和相变功能的微胶囊^[6]。根据制备方法以及工艺的不同,制备的微胶囊性能也有差异。液-液相变材料的微胶囊能够有效解决相变材料在使用过程中存在的泄漏问题,同时还能保护相变材料不受外界环境的影响,提高相变材料的耐酸、耐碱、耐腐蚀性等^[7]。目前,相变材料微胶囊已在纺织纤维、节能建筑、军事防伪、功能性热流体等^[8-11]方面有所应用。

本文研究采用界面聚合法制备液-液相变微胶囊,首先按照 $m(\text{HDI})/m(\text{HTPB})=0.175$ 制备异氰酸酯预聚物。在通风橱中将异氰酸酯和端羟基聚丁二烯混合均匀,密封保存。取5 g异氰酸酯预聚物和12 g石蜡,在60 °C恒温水浴中,于1 000 r/min搅拌条件下使其完全溶解后继续搅拌30 min,即得到微胶囊相变液,之后放置于60 °C的恒温水浴中待用。

1.2.3 相变调温羊毛蛋白膜的制备

1.2.3.1 硫氰酸钠为溶剂制备相变羊毛蛋白膜

取32 g硫氰酸钠倒入39 g去离子水中,放置于60 °C的恒温水浴中搅拌,使硫氰酸钠完全溶解,之后加入1.8 g羊毛蛋白胶体、4.2 g酪蛋白改性腈纶聚合物,搅拌至腈纶纤维完全溶解。

取1 g相变液于烧杯中,在55 °C恒温水浴中搅拌并缓慢地向其中加入50 g羊毛蛋白改性腈纶纺丝液,使之混合均匀,之后继续搅拌30 min后静止放置12 h,刮3张膜:第1张膜放入水中浸泡一段时间,膜性能稳定后取出,再放入100 °C水中浸泡10 min左右取出风干;第2张膜放入水中浸泡一段

时间,膜性能稳定后取出自然风干;第3张膜放入水中浸泡一段时间,膜性能稳定后取出自然风干后,再放入开水中浸泡10 min后取出风干,测试3张膜的相变焓值。

1.2.3.2 氯化锌为溶剂制备相变羊毛蛋白膜

取21 g氯化锌倒入14 g去离子水中,置于60 °C恒温水浴中搅拌,使氯化锌完全溶解,之后加入0.9 g羊毛蛋白胶体、2.1 g酪蛋白改性腈纶聚合物,搅拌至腈纶纤维完全溶解。取0.5 g相变液于烧杯中,在55 °C的恒温水浴中搅拌并缓慢向其中加入25 g羊毛蛋白改性腈纶纺丝液,使之混合均匀,之后继续搅拌30 min静止放置12 h,刮3张膜:第1张膜放入水中浸泡一段时间,膜性能稳定后取出,再放入100 °C水中浸泡10 min左右后自然风干;第2张膜放入水中浸泡一段时间,膜性能稳定后取出自然风干;第3张膜放入水中浸泡一段时间,膜性能稳定后取出自然风干,再放入开水中浸泡10 min后风干,测试3张膜的相变焓值。

1.3 微胶囊成壳原理

异氰酸酯与含羟基化合物的反应是聚氨酯合成中最常见的反应,微胶囊壳的合成原理如图1所示。

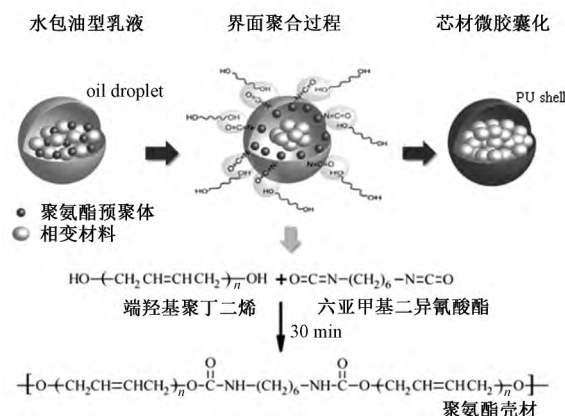


图1 微胶囊壳的合成原理

从图1可以看出:HDI中的一N=C=O与HPTB中的一OH反应,生成聚氨酯,作为微胶囊的壳材。同时异氰酸酯与水反应生成胺和二氧化碳,然后所形成的胺与残余的异氰酸酯基团进一步反应生成微胶囊囊膜。

1.4 性能测试

1.4.1 光学显微镜观察

取少量微胶囊相变液用玻璃棒将其薄薄的涂覆在玻璃板上,放置一段时间后使相变液风干,使用石油醚将风干后的液体分散均匀,用显微镜观察微胶囊的状态。

1.4.2 DSC热稳定性测试

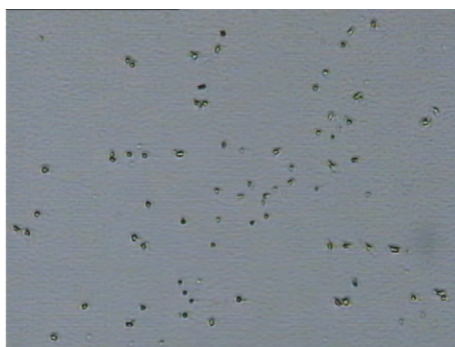
采用DSC-6200型差示扫描量热仪进行热稳定

性测试,对分别以硫氰酸钠和氯化锌为溶剂的不同状态下羊毛蛋白膜进行热性能测试。

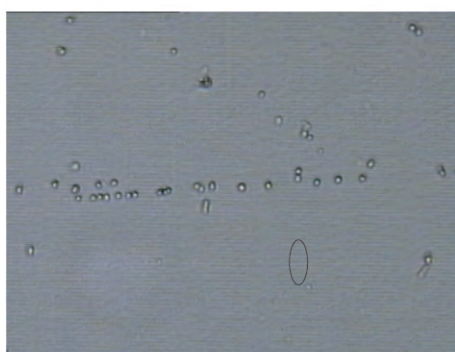
2 实验结果与分析

2.1 微胶囊状态

使用显微镜在不同放大倍率下观察微胶囊的状态,不同放大倍率下的微胶囊状态如图 2 所示。可以看出:从放大 500 倍到 2 000 倍,微胶囊的结构均完整。微胶囊的中间亮点为石蜡,选择 2 个微胶囊放大 1 000 倍与 2 000 倍进行对比发现,微胶囊外壳没有裂隙痕迹,即该方法制备的微胶囊结构较完整、圆整度好。



(a) 500倍



(b) 1 000倍



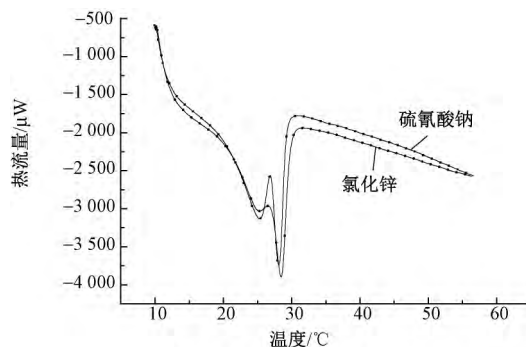
(c) 2 000倍

图 2 不同放大倍率下的微胶囊状态

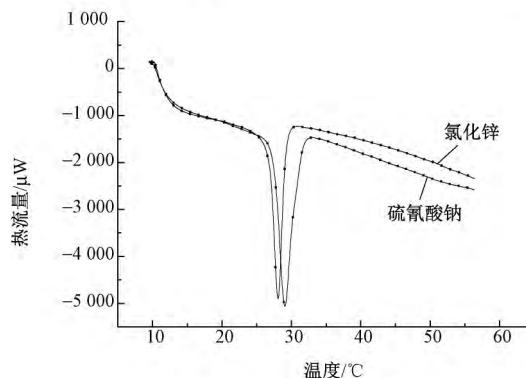
2.2 DSC 热稳定性分析

将以氯化锌和硫氰酸钠为溶剂制备的羊毛蛋白膜进行不同的处理后,不同状态下的羊毛蛋白膜

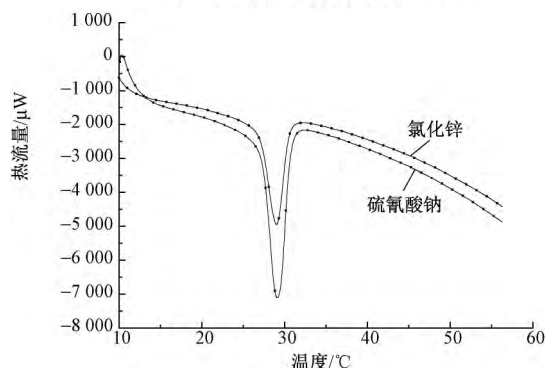
DSC 曲线如图 3 所示。



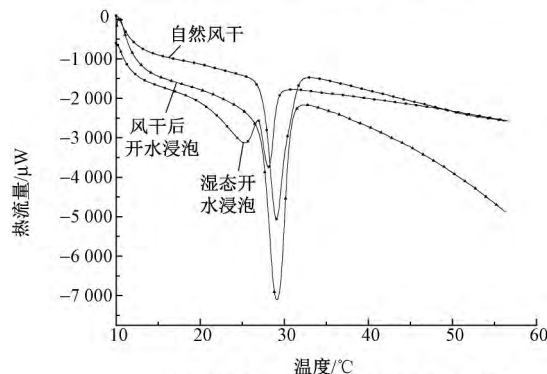
(a) 聚合成膜后湿态开水浸泡后的膜DSC曲线



(b) 聚合成膜后风干后的膜DSC曲线



(c) 膜风干后继续开水浸泡后膜的DSC曲线



(d) 以硫氰酸钠为溶剂羊毛蛋白膜的DSC曲线

图 3 不同状态下的羊毛蛋白膜 DSC 曲线

观察图 3 的 DSC 曲线可以得出:相同条件下以硫氰酸钠为溶剂的羊毛蛋白膜的相变焓值比氯化锌的高,这是因为氯化锌是一种强酸弱碱盐,对聚氨酯有一定的溶胀作用,因此,高温时对微胶囊

的壳有一定的破坏作用,造成裂隙、石蜡外溢。将氯化锌为溶剂制备的羊毛蛋白膜在开水中浸泡时,水的表面有一层油膜,这也进一步验证了氯化锌溶液作为分散相时,对微胶囊有一定的破坏作用,会造成热焓值降低;而硫氰酸钠对聚氨酯壳无任何作用,因此,建议采用硫氰酸钠溶液未微胶囊的分散相。

同样使用硫氰酸钠作为分散相时,从图3(d)可以看出:不同条件下膜的热焓值有很大区别,风干之后再开水中浸泡的膜热焓值最大,其次是直接风干的膜,而湿态在开水中浸泡的膜热焓值最小。以硫氰酸钠为溶剂的羊毛蛋白膜的相变调温参数见表1。这是因为微胶囊相变液与纺丝进行混合后刮膜时,会有部分的微胶囊存在于羊毛蛋白膜的表面,在经开水浸泡时,部分微胶囊会出现结构不稳定的现象,因此,芯材石蜡在升温过程中分解并挥发,造成膜的热焓值降低;膜风干后,微胶囊的壳已经聚合完成,再经过开始浸泡时,多余的异氰酸酯与水反应,进一步的加固微胶囊的壳材,因此,石蜡包附的更加完整,热焓对应的温度越高、热焓值最大。

从表1可以看出:采用膜风干后再开水浸泡方式的膜的热性能最好,因此,建议采用先将刮完的膜浸泡成型后风干,再放入开水中浸泡10 min后风干方式成膜。

表1 硫氰酸钠为溶剂的羊毛蛋白膜的相变调温参数

成膜方式	相变点/℃	热焓值/(J·g ⁻¹)
湿态开水浸泡后再风干	28.07	3.9
自然风干	29.03	13.8
风干后开水浸泡再风干	29.11	16.3

3 结论

采用界面聚合法制备的微胶囊与羊毛蛋白改性腈纶纺丝液相容性较好,二者混合的羊毛蛋白膜具有一定的调温功能。以硫氰酸钠为溶剂制备的改性羊毛蛋白膜热性能优于以氯化锌为溶剂制备的羊毛

蛋白膜,同时以硫氰酸钠为溶剂制备的羊毛蛋白膜浸泡成型后风干,再放入开水中浸泡10 min后风干的热焓值最高。

参考文献:

- [1] 周杰,赵磊.相变调温纤维和吸湿排汗纤维的开发及应用[J].轻纺工业与技术,2013,4(2):30-31
- [2] 魏菊,刘玲,郑来久,等.蓄热调温聚丙烯腈纤维的制备及性能研究[J].合成纤维,2015,2(44):8-11
- [3] NELSON G. Application of microencapsulation in textiles [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242 (1-2): 55
- [4] 展义臻,朱平,赵雪,等.相变调温纺织品的应用现状[J].染整技术,2007,29(7):5-11.
- [5] 官爱华,张健飞,徐先林.牛奶蛋白改性纤维的吸湿性能[J].纺织学报,2006,27(10):35-38.
- [6] CHEN L, XU L L, SHANG H B, et al. Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system [J]. Energy Convers Manage, 2009, 50: 723-729.
- [7] YELIZ K, MURAT U, HALIME O P. Microencapsulation of caprylic acid with different wall material as phase change material for thermal energy storage [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2014, 120: 536-542.
- [8] CUI H Z, YANG S Q, SHAZIM A M. Development of carbon nanotube modified cement paste with microencapsulated phase-change material for structural-functional integrated [J]. Int J Mol Sci, 2015, 16: 8027-8039.
- [9] 林鹤鸣,司琴,杨雷,等.纳米相变胶囊及其整理棉织物的调温性能[J].纺织学报,2009,30(5):95-99.
- [10] 孙文艳,吕绪良,郑玉辉,等.微胶囊相变材料制备及其在红外隐身涂料中的应用[J].解放军理工大学学报(自然科学版),2009,10(2):156-159.
- [11] ZHANG Y L, WANG S F, RAO Z H, et al. Experiment on heat storage characteristic of microencapsulated phase change material slurry [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95: 2726-2733.