

壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的研发

卢亚会,张维,皇甫志杰

(河北科技大学 纺织服装学院,河北 石家庄 050018)

摘要:文中以聚氨酯为内层壁材、壳聚糖为外层壁材,采用原位聚合法制备包覆薰衣草精油的壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊,探讨了分散剂种类和用量的影响,测试合成的微胶囊粒径、表面形貌、留香效果。结果表明,壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊呈规则球形,囊壁致密而完整;用Tween80作为分散剂,可制得平均粒径为0.756 μm ,分布系数为0.623的壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊;与纯精油和聚氨酯单层壳微胶囊相比,壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊可获得较好的香味缓释效果。

关键词:聚氨酯;壳聚糖;薰衣草精油;双层壳微胶囊;原位聚合;留香效果

中图分类号:TS 195.2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2018)04-0040-04

Development of Chitosan and Polyurethane Double-shell Fragrant Microcapsule

Lu Yahui, Zhang Wei, Huangfu Zhijie

(College of Textile and Garment, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: Chitosan and polyurethane double-shell fragrant microcapsule coated with lavender essential oil was prepared with polyurethane as inner shell material and chitosan as outer shell material by in-situ polymerization method. The effects of the types and amount of dispersants were discussed and the particle size, surface morphology and fragrance release effect of the synthesized microcapsules were tested. The results show that the Double-shell fragrant microcapsule has a regular spherical shape, and the capsule shell is compact and complete. Tween80 as a dispersant can obtain a chitosan and polyurethane double-shell fragrant microcapsule with an average particle size of 0.756 μm , distribution coefficient (particle dispersion index, PDI) of 0.623. Chitosan and polyurethane double-shell fragrant microcapsule coated with lavender essential oil has a good release effect compared with pure essential oil and polyurethane single-shell microcapsules.

Key words: Polyurethane; Chitosan; Lavender Essential Oil; Double-shell Microcapsule; In-situ Polymerization; Fragrance Release Effect

许多芳香精油具有杀菌、保健和治疗疾病的作用,还可以优化环境^[1],在医疗、化妆品、食品及纺织品等领域都有广泛应用。由于香精沸点低、易挥发以及具有化学反应活性等特点^[2],使得香精在制品中存在稳定性差和留香时间短等问

题。由包封的高分子材料形成的微胶囊囊壁可将芯材与外界环境隔绝,保持其物化性质稳定^[3]。因此,将香精微胶囊化是解决其留香时间短、实现缓释释放的有效途径。根据应用目的的不同,现有香精微胶囊产品在制备方法和壁材选择

方面也有诸多差异。研究发现,聚氨酯微胶囊既能够克服明胶-阿拉伯树胶、脲醛树脂、密胺树脂微胶囊存在的甲醛问题,同时还可解决微胶囊制备中变味、变色问题^[4]。

基于现有研究结果^[5-11],本文选用聚氨酯为壁材制备香味微胶

基金项目: 博士科研基金(1181196);河北省大学生创新训练项目(201610082040)。

作者简介: 卢亚会(1993—),女,硕士研究生。主要从事香味微胶囊的制备及性能测试研究。

通讯作者: 张维(1984—),女,讲师,博士。Email: weizhang2999@163.com。

囊,随后将其配制成溶液,并通过物理转移方式将微胶囊沉积到织物表面。由于聚氨酯微胶囊的壁材不是均匀且连续的高聚物结构,壁壳上存在微孔,阻隔性欠佳^[12];利用壳聚糖进行第二层聚合物壁材的包覆,增加囊壁的致密性,使得双层微胶囊具有良好的持久性和稳定性^[13]。因此,本文以聚氨酯为内层壁材、壳聚糖为外层壁材,采用原位聚合法制备包覆薰衣草精油的壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊,并对留香效果进行评价。

1 试验

1.1 材料及仪器

试剂:香精;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯[MDI,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司],壳聚糖(脱乙酰度95%,潍坊科海甲壳素有限公司),聚乙二醇(PEG400,分析纯)、石油醚(分析纯,天津市恒兴化学试剂有限公司),辛酸亚锡(工业级)、1,3-丁二醇(分析纯)、液体石蜡(化学纯,南京化学试剂有限公司),柠檬酸(分析纯)、戊二醛(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚(Tween80)、烷基聚氧乙烯醚(平平加O-20)、壬基酚聚氧乙烯醚(TX-7)、聚乙烯醇(PVA)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO,江苏省海安石油化工厂)。

仪器:FJ200-SH数显高速分散匀质机(上海标本模型厂),SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵、DF-101SZ集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司),DHG-9245A电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司),SF-TDL-5A离心机(上海菲恰尔分析仪器有限公司),S-4800场发射扫描电子显微镜(日本Hitachi公司),LS-POP激光粒度分析

仪(珠海欧美克仪器有限公司),HBFC-YQ-012傅立叶红外分光光度仪(美国热电公司),XP-329m香味测试仪(日本新宇宙电机株式会社)。

1.2 壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的制备

称取4.0 g香精与2.0 g MDI放入50.0 mL烧杯中搅拌均匀得到油相液体,同时将2.0 g TX-7溶于100 mL去离子水中得到水相液体。将以上两种液体混合后在6 000 r/min下分散5 min得到悬浊液。将悬浊液倒入四口烧瓶中并依次将4.6 g PEG400、1.5 g辛酸亚锡缓慢加入其中,在30℃恒温下搅拌30 min,加入适量1,3-丁二醇,升温至80℃,在500 r/min转速下反应1 h形成聚氨酯单层壳香味微胶囊。

将0.2 g壳聚糖与0.4 g柠檬酸溶于20.0 mL去离子水中,搅拌至溶液透明。同时将0.5 g聚氨酯单层壳香味微胶囊倒入含有一定量分散剂的25.0 mL去离子水中,均匀搅拌后加入到壳聚糖-柠檬酸溶液中。将以上悬浊液倒入含分散剂(5%,质量体积比)的50.0 mL恒温液体石蜡(50℃)中,以10 000 r/min的速度搅拌20 min。置于冰浴中冷却至8℃,将0.7 mL戊二醛水溶液(25%)缓慢加入到该混合液中,继续搅拌1.5 h使微胶囊固化。

将产物离心分离并用石油醚反复清洗,以去除未反应的聚氨酯单层壳香味微胶囊以及过量分散剂。最后分散于30.0 mL水溶液中,保存于密封塑料试管中备用^[14]。

1.3 壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊分散染料的优化

选取Tween80、PVA和平平加O-20为壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的分散剂,在其他试验条件

不变下,测定分散剂种类对粒径的影响。其次,配制分散剂含量分别为20、40和60 g/L的溶液,测定分散剂用量对壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊粒径的影响。

1.4 测试

1.4.1 粒径及分布

将制备的微胶囊悬浮液用适量的无水乙醇稀释,置于超声波清洗器中超声振荡使其充分分散,然后用激光粒度仪测量微胶囊粒径大小及分布情况。

1.4.2 表面形貌

用扫描电子显微镜测试合成微胶囊的表面形貌。

1.4.3 红外光谱

采用红外光谱仪测定样品的红外吸收特性。

1.4.4 留香效果

采用实验室自制香味释放效果的方箱(30 cm×20 cm×18 cm),方箱两侧各有一个直径为3 cm的圆孔。以AEO为分散剂,加入测试样品中配制均匀的整理液,进行缓释性能的测定,且保证精油的量与微胶囊所包覆的量大致相等。

a. 溶液香味

各取30.0 mL聚氨酯单层壳香味微胶囊和壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊溶液,加入20 mL蒸馏水稀释,再加入1.0 mL AEO,300 r/min下搅拌1 min使其混合均匀,配制两种含有微胶囊的整理液;取0.2 g精油,加入50.0 mL蒸馏水稀释,再加入1.0 mL LAEO,300 r/min下搅拌1 min使其混合均匀,配制含有纯精油的整理液。

将配制的3种整理液至于表面皿中,同时放入自制的香味测试箱内,在一定时间内测定箱体內的香味值并记录。

b. 整理织物香味

取两块5 cm×5 cm的棉织物,

分别浸泡在上述3种整理液中20 min,随后用清水冲洗两次(室温,浴比1:30,时间30 s)。把两块处理后的织物分别放在表面皿上,放入自制香味测试箱中,在一定时间内测定箱体內的香味值并记录。

2 结果与讨论

2.1 分散剂种类的确定

探讨分散剂对微胶囊粒径及分布情况的影响(Tween80、PVA和平平加O-20均为非离子型分散剂),结果见表1(表中PDI为分布系数,表示粒径分布的均一性)。

由表1可知,分散剂种类对微胶囊的粒径大小影响不大。微胶囊粒径越大,在沉积包裹芯材过程中越容易发生团聚,因此,Tween80作分散剂时,所得粒径最小为0.672 μm ,PDI也最小为0.663,表明Tween80有利于获得粒径较小、尺寸分布较为均匀的壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊。

2.2 分散剂用量的确定

选定Tween80作为分散剂,探讨分散剂Tween80用量对壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊粒径及分布的影响,见表2。

由表2可知,增加Tween80用量,微胶囊粒径变大、PDI数值随之增加。在20 g/L时所得微胶囊的粒径最小,且尺寸分布更均匀。

2.3 表观形貌

参照1.4.2,测试聚氨酯单层壳香味微胶囊及壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的电子扫描图,见图1。

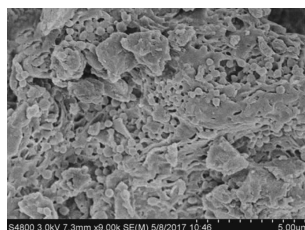
由图1可知,聚氨酯单层壳香味微胶囊形貌呈现不规则的近圆形,团聚现象较严重。壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊呈圆形,囊壁表面光滑,粒径大小为0.400~1.000 μm ,比聚氨酯单层壳香味微胶囊密封性好。

表1 不同分散剂对壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊粒径和分布的影响

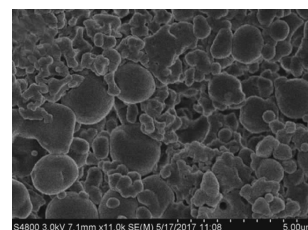
项目	分散剂种类		
	Tween80	PVA	平平加O-20
平均粒径/ μm	0.672	0.751	0.782
PDI	0.663	0.731	0.714
反应过程中聚集情况	不聚集	不聚集	不聚集

表2 Tween80用量对壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊粒径和分布的影响

项目	不同用量下测试结果		
	20 g/L	40 g/L	60 g/L
平均粒径/ μm	0.756	0.862	0.946
PDI	0.623	0.863	0.892
反应过程中聚集情况	不聚集	不聚集	不聚集



(a)聚氨酯单层壳香味微胶囊

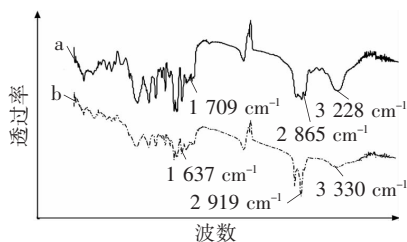


(b)壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊

图1 表观形貌

2.4 红外光谱分析

按照1.4.3测试聚氨酯单层壳香味微胶囊及壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的红外图谱,见图2。



注:a.聚氨酯单层壳香味微胶囊;b.壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊。

图2 红外光谱

由图2中a曲线可知,聚氨酯单层壳香味微胶囊的红外光谱中,2865 cm^{-1} 处为聚氨酯中—NH—的振动吸收峰,3328 cm^{-1} 处对应N—H的伸缩振动峰。氨基甲酸酯结构对应的振动吸收峰为1655 cm^{-1} 和1544 cm^{-1} 。此外,其红外光谱中没有出现2260~2280 cm^{-1} 处的—N=C=O特征吸收峰,表明

体系中不含游离—NCO基团。1597 cm^{-1} 处是N—H的弯曲振动特征吸收峰,1709 cm^{-1} 处的吸收峰对应聚氨酯中—C=O的振动吸收峰,1459 cm^{-1} 处是—CH₂—基团的振动吸收峰或者C—CH₃的振动吸收峰^[14],对照聚氨酯的特征吸收峰^[15],表明聚氨酯壁材的生成。图2中b曲线是壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的红外曲线中,除能看到聚氨酯特征峰以外,壳聚糖特征峰为:1637 cm^{-1} 处为氨基化合物的吸收峰,2919 cm^{-1} 是C—H的振动吸收峰,在3340 cm^{-1} 处宽谱带是—NH的振动峰。在3300~3330 cm^{-1} 处的吸收峰较纯聚氨酯明显增强,是壳聚糖中的—OH、—NH₂与聚氨酯中的—NH吸收峰重叠后形成的宽峰,且比纯聚氨酯的吸收峰(3330~3340 cm^{-1})向低波数方向移动,说明双层壳中有大量氢键形成^[16]。

2.5 香味缓释效果

2.5.1 微胶囊及香精溶液香味缓释效果

参照 1.4.4a 测试纯精油、聚氨酯单层壳香味微胶囊和壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的香味释放效果,见图 3。

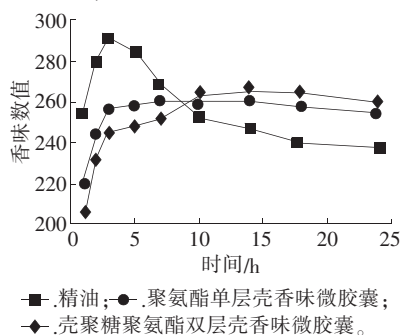


图3 不同溶液的留香效果

由图 3 可知,纯精油溶液放置 1~3 h 内有较为浓烈的留香效果,但随着时间推移香味衰减程度较大,经过 10 h 后其香味效果低于微胶囊的溶液,这是精油自身的强挥发性决定的。与之相比,单层壳和双层壳香味微胶囊溶液在 1~7 h,香味数值缓慢增加;含有聚氨酯单层壳香味微胶囊溶液在 7 h 后香味趋于稳定,之后略有降低但数值变化不大;香味释放时间得到了延长,但仍然有较高的挥发性,这是因为由聚氨酯形成的囊壁较为疏松,使得香味释放较快。含有壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊溶液,10 h 后香味数值大于聚氨酯单层壳香味微胶囊香味,表明壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊可明显延缓香味的释放、增加香味稳定性。

2.5.2 整理织物香味缓释效果

参照 1.4.4 b 测试纯精油溶液和微胶囊溶液处理后织物的留香效果,见图 4。

由图 4 可知,经纯精油溶液处理后的织物放置 1~5 h 有较浓的香味,随着时间推移香味急速衰减。经聚氨酯单层壳香味微胶囊和

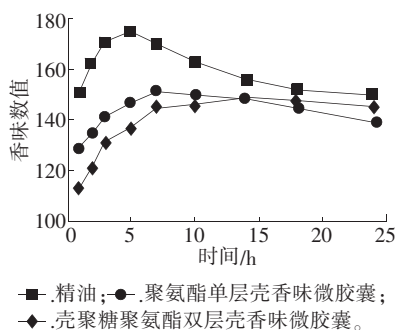


图4 不同整理液处理织物后的留香效果

壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊溶液整理织物 1~7 h 内,香味数值呈缓慢上升趋势,均延长了香味释放时间。其中经聚氨酯单层壳香味微胶囊溶液处理的织物 10 h 后香味出现明显降低,14 h 后其数值低于经壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊溶液处理织物;而壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊溶液处理后的织物,在 10 h 后香味数值仍处于较为稳定的数值状态,并且在 24 h 测定时间表现出缓释性能。

3 结论

3.1 壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊具有近球形外观结构,表面光滑,对聚氨酯香味微胶囊具有良好的包覆,符合织物整理要求。

3.2 Tween80 适用于壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的制备,当 Tween80 用量为 20 g/L 时,所制得的微胶囊平均粒径在 0.756 μm ,PDI 为 0.623。

3.3 在室内自然条件下,含有壳聚糖聚氨酯双层壳香味微胶囊的溶液在 24 h 内具有良好的缓释性能。经其处理的织物,可以实现香味的缓释效果,提高精油的稳定性。

参考文献

- [1] 刘丽雅,陈水林.缓释微胶囊及其在芳香保健纺织品上的应用[J].印染助剂,2002,19(4):42-44.
- [2] 宋健,陈磊,李效军.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,

2006.

[3] 徐宁,俞丹,王伟.茉莉香精微胶囊的制备及其热稳定性研究[J].印染助剂,2012,29(9):15-17.

[4] 王韶辉,胡心怡.纺织用芳香微胶囊及其主要性能对比分析[J].现代纺织技术,2007(6):50-51.

[5] 蔡玉海,汪信,石磊,等.功能性聚氨酯微胶囊研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(4):115-118.

[6] 王俊华,王峰,蔡再生.芳香保健微胶囊的研制及其在纺织品中的应用[J].染整技术,2008,30(1):32-35.

[7] 王瑾,魏菊,张庆民,等.聚氨酯芳香微胶囊的制备及其在纺织品上的应用[J].大连工业大学学报,2009,28(2):151-153.

[8] 董利敏,邵建中,柴丽琴,等.基于界面聚合法的橄榄油聚氨酯微胶囊制备[J].纺织学报,2009,30(8):73-78.

[9] 马君志.微胶囊技术在功能性纤维素纤维开发中的应用[J].针织工业,2017(9):5-7.

[10] 王爱琼,沈兰萍,汤铸先.薰衣草微胶囊的制备及在棉针织物上的应用[J].针织工业,2017(2):47-50.

[11] 于海龙.基于微胶囊技术制备芳香粘胶纤维的研究[D].青岛:青岛大学,2016.

[12] 张永波,高来宝,曹虹霞.芳香整理用聚氨酯微胶囊的研制[J].纺织学报,2003,24(6):9-11.

[13] 倪昭玉,王瑄,万明.用于纺织品的香精微胶囊化壁材研究[J].现代纺织技术,2016(1):61-63.

[14] 范菲,王潮霞.聚氨酯-光致变色微胶囊的制备及其粒径研究[J].功能材料,2013,44(10):1511-1514.

[15] 周洪涛,李洪,孙琳琳,等.傅立叶红外光谱(ATR)法鉴别聚氨酯和聚氯乙烯[J].合成材料老化与应用,2016,45(3):45-48.

[16] 王玮玲,于伟东.低温等离子体壳聚糖水性聚氨酯整理棉织物[J].棉纺织技术,2015,43(7):36-38.

收稿日期 2017年12月7日