

纺织染整助剂

纺织品用长效释放生物物质精油微胶囊

翁佳丽¹, 张 维^{1,2*}, 于 华¹

(1. 河北科技大学 纺织服装学院, 河北 石家庄 050000; 2. 河北省纺织服装技术创新中心, 河北 石家庄 050018)

摘要: 为避免囊壳原料对环境造成危害, 选择可降解的乙基纤维素 (EC) 为壁材, 通过溶剂蒸发法制备了薰衣草精油微胶囊。结果表明, 搅拌速率对微胶囊粒径和表面微孔有较大影响, 当搅拌速率为 1200 r/min, EC 和精油质量分别为 1.0 和 1.5 g 时, 微胶囊中值粒径为 70.8 μm , 包封率为 44.3%。通过湿法涂层工艺将制备的精油微胶囊用于吸湿透气型涂层织物的制备。SEM 表征表明, 该方法保留了棉针织物的原形貌。30 d 的释放后仍具有 39.2% 的香味保留率, 这得益于胶囊化后精油中乙酸芳樟酯质量分数提高了 27.09%, 使精油的储存期延长。拉伸-涂层织物表面微胶囊分布均匀、黏覆量多, 香味数值可高达 382。拉伸和未拉伸制备的涂层织物均具有 600 mm/s 以上的透气率, 水洗 5 次香气保留率在 35% 以上, 摩擦 50 次后涂层织物质量保持在 96% 以上。这种涂层织物的制备方法简单, 可以有效改善涂层织物透气性和牢度无法兼具的问题。

关键词: 乙基纤维素; 香味微胶囊; 溶剂蒸发法; 湿法涂层; 涂层织物; 纺织染整助剂

中图分类号: TS195.5

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2561-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Biomass essential oil microcapsules with long period release for textile applications

WENG Jiali¹, ZHANG Wei^{1,2*}, YU Hua¹

(1. College of Textile and Garments, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, Hebei, China; 2. Hebei Technology Innovation Center for Textile and Garment, Shijiazhuang 050000, Hebei, China)

Abstract: In order to avoid the harmful impact of capsule raw materials to environment, microcapsules containing lavender essential oil were prepared by solvent evaporation using degradable ethyl cellulose ether (EC) as wall material. The results showed that the stirring rate had a great influence on the particle size and surface micropores of the microcapsules. When the stirring rate was 1200 r/min and the mass of EC and essential oil were 1.0 and 1.5 g, respectively, the median particle size of the microcapsules was 70.8 μm and the embedding rate was 44.3%. Then, the microcapsules were used for preparation of hygroscopic and breathable coated fabrics through wet coating process. SEM results showed that this method retained the original shape of the cotton knitted fabric. The fragrance retention rate after 30 days of release was still maintained at 39.2%, which was attributed to the mass fraction of linalyl acetate increased by 27.09% in the encapsulated essential oil prolonging the storage life of the essential oil. The microcapsules were found to be uniformly and massively distributed on the surface of the stretched coated fabric, making the fragrance value as high as 382. The air permeability of the stretched and un-stretched coated fabrics was more than 600 mm/s, the fragrance retention rate was more than 35% after being washed for 5 times, and the quality remained >96% after being rubbed for 50 times. The preparation method of the coated fabric is simple and can effectively improve the “trade-off” between air permeability and fastness.

Key words: ethyl cellulose; fragrance microcapsules; solvent evaporation method; wet coating; coated fabrics; dyeing and finishing auxiliaries

收稿日期: 2022-02-28; 定用日期: 2022-07-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220170

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究重点项目 (ZD2020112); 河北省重点研发计划项目 (20374004D)

作者简介: 翁佳丽 (1998—), 女, 硕士生。联系人: 张 维 (1984—), 女, 副教授, 博士, E-mail: weizhang2999@163.com。

精油具有缓解焦虑、催眠、提高工作效率等作用, 在日常生活中得到广泛应用^[1]。然而, 香精分子暴露在氧气、光和热中稳定性差, 易挥发的特性使其不能直接应用于织物^[2]。而微胶囊封装技术可以有效防止挥发性芳香化合物的流失, 延长保留时间。壁材材料和制备方法对包封物的包封效率、稳定性和释放特性有很大影响^[3]。LEÓN 等^[4]提出了以三聚氰胺和乙二醛为壁材、香精油为芯材, 制备无甲醛微胶囊的方法, 通过外壳的破裂触发精油的释放。OUYANG 等^[5]通过原位聚合法制备了聚(甲基丙烯酸甲酯-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)(MMA-co-TMPTA) 香料微胶囊, 其具有良好的热稳定性和缓释性能, 包封率高达 91.6%。

相较于合成聚合物, 天然聚合物具有生物相容性好、安全无毒、可再生等特点。壳聚糖、阿拉伯树胶、海藻酸盐、淀粉及其衍生物、纤维素等已通过物理和化学过程用于封装香精香料^[6-7]。复凝聚法和层层自组装法被广泛应用于天然聚合物微胶囊的制备, 可获得纳米级和微米级尺寸的胶囊, 但需精准控制反应的 pH, 且要求模板为均匀球形颗粒。乙基纤维素(EC)形成的膜表面具有多孔结构, 芯材物质可通过微胶囊形式封装在 EC 载体内, 或吸附在 EC 颗粒表面, 被用作药物或精油递送系统的壁材^[8]。相分离、溶剂蒸发等方法流程简便高效, 在中性反应条件下即可完成微胶囊的制备。相分离法通过缓慢滴加蒸馏水, 使具有黏性的 EC 液滴在包封物质表面形成连续的分子薄膜, 制得微球表面多为不平整的, 且粒径分布范围广^[9]。溶剂蒸发法则通过温度控制对水不溶性物质进行有效封装。通过使用芯材和聚合物不能溶解的介质制备含有聚合物和芯材的乳液, 继而将乳液与水混合, 最后再完全去除有机溶剂^[10]的溶剂蒸发法所制备的微胶囊多为均匀球形颗粒, 表面的微孔有利于芯材的释放。ANDERSSON 等^[11]制备了以 EC 为壁材、菜籽油和猪油为芯材的多孔微胶囊, 通过点涂技术涂覆于裂缝纸板上, 减少了裂缝恶化现象。王信刚等^[12]制备了 EC 包覆环氧树脂的自修复用缓释型微胶囊, 粒径分布较窄且主要分布在 75~150 μm。目前, EC 微胶囊由于表面多孔特性, 常用于自修复类材料的制备, 将其用于精油包覆的研究较少。

将多孔特性的香味微胶囊通过湿法涂层技术整理于目标织物能对微胶囊起到保护和缓释作用, 并且可以获得牢度优异的芳香织物。该法适用范围广, 生产工艺相对简单^[13]。相较于香料和纺丝液共混法, 避免了纺丝过程中易出现纺丝孔堵塞等问题^[14]。接枝法则对基底要求严苛, 并且牢度较差。MERTGEN 等^[15]通过丙烯酸黏合剂将微胶囊涂覆于织物表面,

获得牢度优异, 但透气性差的致密涂层织物。基于上述研究背景, 可采用湿法涂层技术, 用微胶囊对织物进行香味整理, 黏合剂中加入可循环利用的水溶性 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 通过改变聚氨酯黏合剂和 DMF 的比例即可制得不同透气率的功能织物^[16]。

本研究采用溶剂蒸发法制备包覆薰衣草精油的精油微胶囊, 并通过湿法涂层技术制备透气性微胶囊涂层织物。通过改变反应搅拌速率和芯材质量, 对比各组微胶囊的粒径、形貌以及香味释放情况。探讨微胶囊化前后精油成分和含量的变化。对香味涂层织物的透气性、耐洗、结合牢度等性能进行分析, 进一步研究香味在织物上的释放效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

薰衣草精油, 北京雷克达科技发展有限公司; EC (黏度 80~120 mPa·s, 乙氧基的质量分数 48.5%~49.5%)、十二烷基硫酸钠(SDS)、DMF, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 吐温 80 (化学纯)、乙酸乙酯(AR), 国药集团化学试剂有限公司; 聚酯型聚氨酯, 烟台万华合成材料有限公司; 针织物(棉质量分数 100%, 18 支汗布, 180 g/m²), 东莞市虎门越纺纺织公司。

S-4800-I 场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; XPV-90 生物显微镜, 上海比目仪器有限公司; LS-POP 激光粒度仪, 英国 Spectris 公司; ISQ 气相色谱-质谱联用仪, 上海力晶科学仪器有限公司; YG461G 型织物透气性能测试仪、YG026PC 型台式电子织物强力机, 温州市大荣纺织仪器有限公司; JC-2000D1 接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; XP-329m 香味测试仪, 日本新宇宙电机株式会社; YG022D 型自动织物硬挺度试验仪, 泉州市美邦仪器有限公司; WSB-2 型数显白度仪, 上海平轩科学仪器有限公司。

1.2 精油微胶囊的制备

将 1.0 g EC 溶解于乙酸乙酯后分别加入 1.25、1.5、1.75、2.0 g 薰衣草精油搅拌 30 min, 制得有机相, EC 和乙酸乙酯质量比为 1 : 20。将乙酸乙酯与去离子水在萃取瓶中振荡, 静置后下层即为饱和乙酸乙酯水溶液。在 150 mL 饱和乙酸乙酯水溶液中加入含量为 1.5% 的 SDS 和 0.35% 的吐温 80 (以饱和乙酸乙酯水溶液质量为基准, 下同), 制得水相。室温下, 在不同搅拌速率下, 将有机相滴入水相, 随后将温度升至 40 °C, 分别以 800、1200 和 1400 r/min 搅拌 30 min, 最后升温至 60 °C 搅拌 1.5 h (搅拌速

率与 40 °C 时一致)。抽滤后在室温干燥 12 h 制得精油微胶囊。在 40 °C 升温前, 将乳液以 10000 r/min 的速率剪切 10 min 作为对照。

1.3 微胶囊涂层织物的制备

将聚氨酯和 DMF 质量比为 3 : 7 的溶液加热至 60 °C 搅拌均匀制得黏合液。在黏合液中添加含量为 10%、12.5%、15.0% 的精油微胶囊 (以黏合液质量为基准, 下同), 室温搅拌 10 min, 静置 5 min 消泡

制得涂层液。5 cm×5 cm 大小的针织物在平整状态和经向拉伸 1.2 倍条件下 (将织物经向一侧固定, 拉伸 1.2 倍后利用长口夹对另一侧进行固定, 施加外力并使其延长为原织物的 1.2 倍), 将 2 g 涂层液涂覆于织物表面, 并放入水中浸泡 1 min, 随后在 110 °C 烘箱中干燥 20 min 制得微胶囊涂层织物。探讨不同拉伸状态下制得的涂层织物的香味释放情况和物理性能。制备流程如图 1 所示。

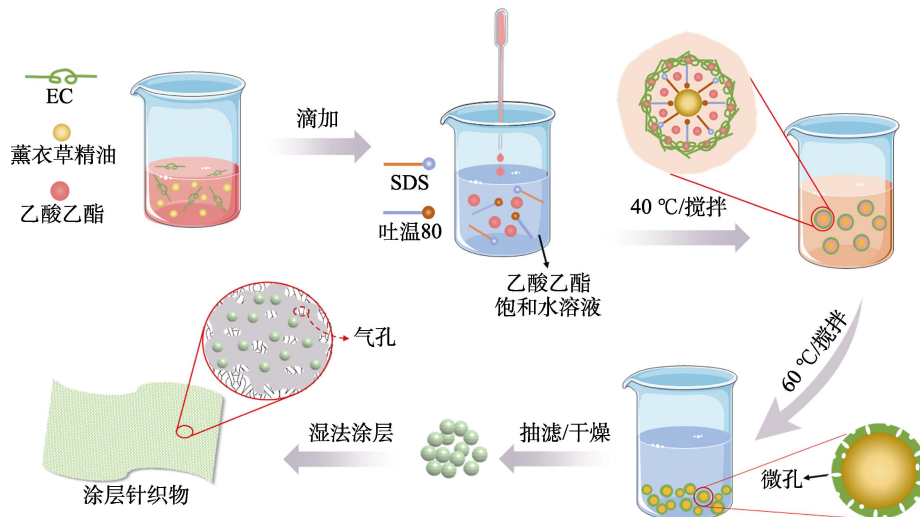


图 1 微胶囊涂层织物的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of microcapsules coated fabric

1.4 测试与表征

1.4.1 微胶囊表观形貌

采用 SEM 对薰衣草精油微胶囊的表观形态进行观察, 样品用导电胶固定在铝板上, 用溅射镀金机镀金。加速电压 3.00 kV。

1.4.2 FTIR 分析

采用溴化钾压片法, 对微胶囊和涂层织物样品进行 FTIR 测试, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

1.4.3 粒径分布

将精油微胶囊粉末样品放于离心管中, 用去离子水稀释至质量分数为 1%, 在超声波振荡分散器中振荡分离 5 min。采用激光粒度仪测定精油微胶囊的中值粒径。

1.4.4 气相色谱-质谱测试

采用气相色谱-质谱联用仪对薰衣草精油结构和微胶囊中精油结构进行分析。取 0.35 g 微胶囊和 20 mL 无水乙醇至离心管中, 超声 20 min 后离心, 取上层溶液进行测试, 薰衣草精油稀释相同倍数。气相色谱-质谱条件: 氦气为载气, 流速为 1.0 mL/min。初始温度保持在 80 °C (3 min), 而后以 25 °C/min 的速率逐渐升高到 300 °C, 并在 70 eV 的电子碰撞电离模式下记录质谱。

1.4.5 微胶囊物化性质

微胶囊产率按式 (1) 计算:

$$P / \% = \frac{m_1}{m_{oil} + m_{EC}} \times 100 \quad (1)$$

式中: P 为微胶囊产率, %; m_{oil} 为薰衣草精油添加质量、 m_{EC} 为壁材添加质量、 m_1 为干燥至恒重的微胶囊质量, g。

采用 GC-MS 对薰衣草精油和精油微胶囊主峰峰面积进行计算, 按式 (2) 计算包封率:

$$E / \% = \frac{S_0}{S_1} \frac{S_{n1}}{S_{n0}} \times 100 \quad (2)$$

式中: E 为包封率, %; S_0 和 S_{n0} 为精油稀释液主峰的峰面积和内标物 (正十六烷) 峰面积; S_1 和 S_{n1} 为微胶囊中精油稀释液主峰的峰面积和内标物峰面积。

1.4.6 微胶囊涂层织物的物理性能

准备 5 cm×25 cm 大小的织物, 采用织物强力机对涂层织物的强力和伸长率进行测试; 通过织物硬挺度试验仪测试其抗弯刚度; 利用白度计对比涂层前后织物白度的变化。均进行 3 次取其平均值。

1.4.7 香味释放测试

采用香味测试仪对微胶囊和涂层织物的香味释

放性能进行测试。取 1 g 微胶囊粉末，将其均匀放置于 50 mL 的烧杯底部，每隔 24 h 对其香味进行测试。

将大小为 5 cm×5 cm 的涂层织物放置室内(25 °C)，前 2 h 每 20 min 测量一次香味值，后续每隔 1 h 进行一次测量。

按式 (3) 计算织物香味保留率：

$$R/\% = \frac{f}{f_0} \times 100 \quad (3)$$

式中： R 为香味保留率，%； f 为测试织物的香味值； f_0 为织物香味初始值。

1.4.8 涂层织物的实用性

透气性：将原织物和涂层织物剪裁为 10 cm×10 cm 大小，通过织物透气性能测试仪测试涂层织物的透气性。

吸湿性：将 5 μL 去离子水滴在涂层织物表面，用接触角测量仪拍摄水滴在织物表面的形态。

耐磨性：将大小为 5 cm×5 cm 的香味织物置于 800 目的砂纸上，使用 200 g 的砝码压住样品摩擦，每拖动 20 cm 为 1 个循环，测定摩擦 0、10、20、30、40、50 个循环后织物的香味和质量变化。

耐洗性：用水对 5 cm×5 cm 大小的香味织物进行揉搓洗涤，模拟洗衣状态，洗涤 5 次，记录香味值变化。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的性质

不同搅拌速率下微胶囊的 SEM 图见图 2。从图 2a、b 可见，微胶囊外观为球形颗粒，表面光滑，这有利于提高薰衣草精油的储存性能并使微胶囊粒径均匀分布，从而增加核心材料与基体之间的界面面积，以用于涂层应用^[17]。但微胶囊表面孔洞数量随着搅拌速率的提高而增大，这是因为提高搅拌速率使得内部溶剂更快速蒸发，从而造成微胶囊表面更多的孔洞，这有助于芯材的释放。因此，可以通过改变搅拌速率对微胶囊的释放速率进行调控。从图 2c 可见，过快的搅拌速率使微胶囊反应过程中受力不均匀，出现黏连现象。从图 2d 可见，高速剪切（对照组）会破坏微胶囊的球形形态，使之呈现不规则形貌。从图 2e、f 可见，在 40 °C 时，EC 将精油包裹于其中，随后升温至 60 °C 溶剂被蒸发，形成稳定的微胶囊，废气可通过活性炭吸附与转轮吸附相结合进行回收^[18]，通过梯度升温可有效避免精油成分和含量的损失。

封装过程的搅拌速率是影响微胶囊粒径的主要有效参数之一^[19]。不同转速下微胶囊的粒径分布图见图 3。由图 3 可知，在 800、1200、1400 r/min 的

搅拌速率下微胶囊的中值粒径分别为 86.5、70.8 和 150.0 μm。转速提高，粒径分布朝小粒径方向移动，而转速为 1400 r/min 时中值粒径的增大是由于微胶囊之间发生黏连。因此，选择 1200 r/min 的转速制备精油微胶囊。

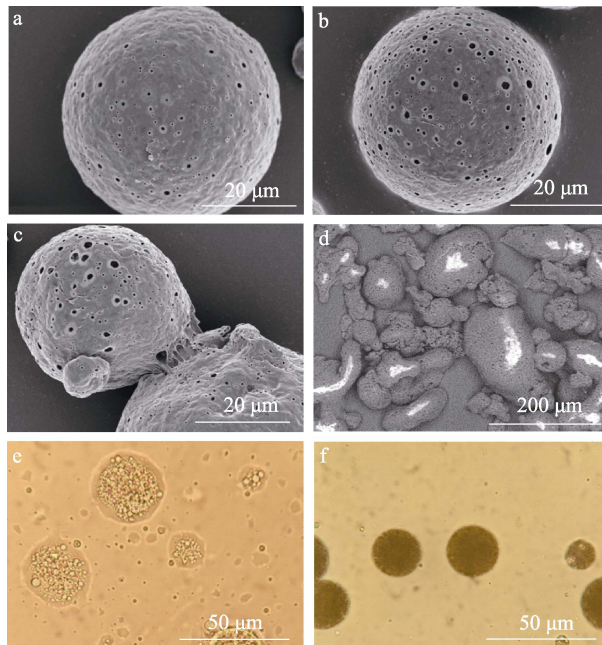


图 2 不同搅拌速率制备的微胶囊 SEM 图：800 r/min (a)、1200 r/min (b)、1400 r/min (c) 及高速剪切微胶囊的 SEM (d)；不同温度反应后微胶囊的光学显微图：1200 r/min、40 °C (e)，1200 r/min、60 °C (f)

Fig. 2 SEM images of microcapsules prepared at different stirring rates: 800 r/min (a), 1200 r/min (b), 1400 r/min (c); SEM image of microcapsules prepared by high-speed shearing (d); Optical micrographs after reaction at different temperatures: 1200 r/min, 40 °C (e) and 1200 r/min, 60 °C (f)

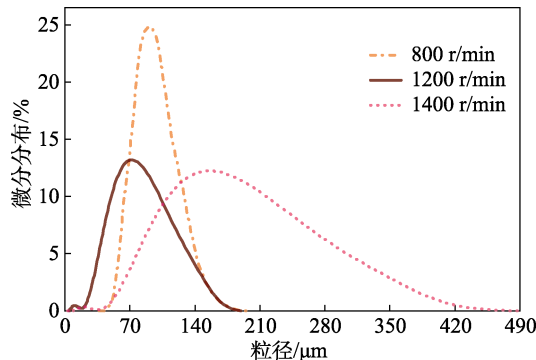
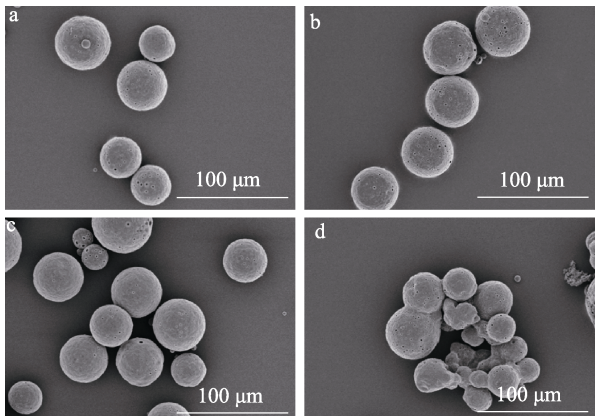


图 3 不同转速下制得微胶囊的粒径分布
Fig. 3 Particle size distribution of microcapsules prepared at different rotating speeds

不同薰衣草精油添加量制得的微胶囊的 SEM 图见图 4；不同薰衣草精油添加量制得微胶囊的粒径分布图见图 5a。由图 4 可知，精油添加量增加至 EC 质量的 2 倍时，微胶囊开始黏连。这是由于精油含

量过多, 囊壁过薄使颗粒发生黏合和破裂, 无法形成均匀的球形颗粒。由图 5a 可知, 精油添加量与微胶囊粒径呈正相关性, 精油添加量低于 EC 质量的 1.5 倍时, 微胶囊粒径分布均匀。



a—1.25 g; b—1.5 g; c—1.75 g; d—2.0 g

图 4 不同精油添加量下制得微胶囊的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of microcapsules prepared with different amount of essential oil

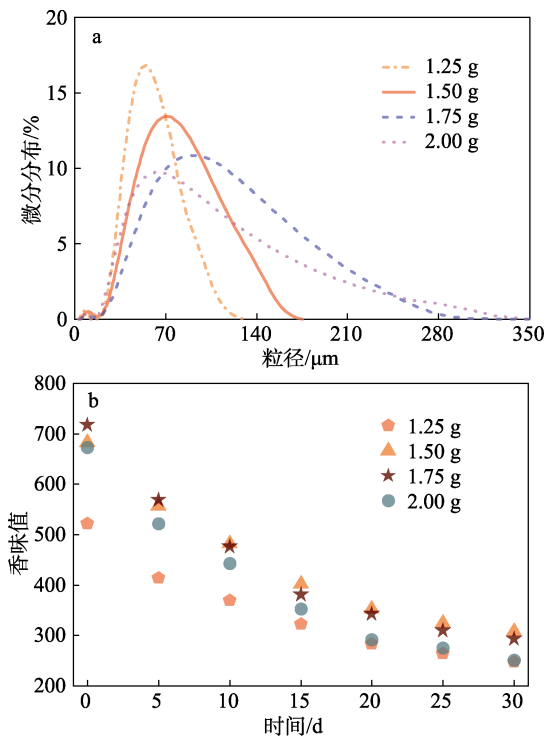


图 5 不同精油量添加量下制得微胶囊的粒径分布 (a) 和香味值 (b)

Fig. 5 Particle size distribution (a) and flavor value (b) of microcapsules prepared with different amount of essential oil

不同芯壁比制得微胶囊的产率和包封率见表 1。由表 1 可知, 随着精油添加量的增加, 微胶囊的产率降低, 这是因为存在更多未包覆的精油在反应过程中挥发。添加 1.5 g 精油时微胶囊的包封率最高, 为 44.3%。通过图 5b 微胶囊的香味释放测试图可知,

精油添加量为 1.75 g 时制得微胶囊初始香味值最高, 但香味释放速率较快, 这可能是因为部分精油黏着在微胶囊表面, 导致快速释放。而精油添加量为 1.5 g 时制得的微胶囊经 30 d 的释放后, 香味值最高, 为 268, 为初始香味值的 39.2%, 即香味保留率为 39.2%。综合微胶囊的形貌、粒径和香味释放持久性, 选择搅拌速率为 1200 r/min、EC 质量为 1 g、精油添加量为 1.5 g 条件下制备的精油微胶囊对织物进行处理。

表 1 微胶囊的产率和包封率

Table 1 Yield and entrapment efficiency of microcapsules

EC 添加量/g	精油添加量/g	产率 (P) /%	包封率 (E) /%
1.0	1.25	58.5	43.6
1.0	1.50	57.4	44.3
1.0	1.75	47.4	35.7
1.0	2.00	41.6	26.6

2.2 活性物质的 GC-MS 分析

为探讨微胶囊化对薰衣草精油化学性质的影响, 采用 GC-MS 对挥发性物质进行分析。将记录的质谱与数据系统库中的标准质谱相对比, 对成分进行识别, 并通过峰面积归一化法对每种精油成分进行定量分析^[20], 结果见图 6 和表 2。

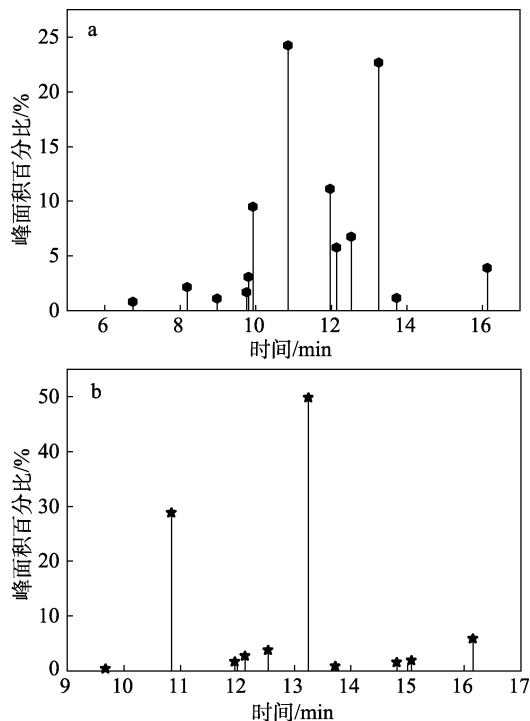


图 6 薰衣草精油 (a) 和精油微胶囊 (b) 的 GC-MS 图
Fig. 6 GC-MS diagrams of lavender essential oil (a) and essential oil microcapsules (b)

在图 6a 中, 峰面积百分比超过 3% 的有 8 个, 然而在精油微胶囊的色谱图中只观察到 4 个峰峰面积百分比超过 3%, 说明微胶囊化会使精油中不稳定

的组分丢失。此外,从表 2 可以看到,精油微胶囊中樟脑含量大幅下降,而乙酸芳樟酯的含量从 22.64% (以精油质量为基准) 提升至 49.73% (以微胶囊中提取的精油质量为基准),提高了 27.09%,说明樟脑不如乙酸芳樟酯稳定,易异构化成乙酸芳樟酯。微胶囊化过程中的溶解、搅拌和升温可能会加速异构化^[8]。乙酸芳樟酯作为香精不可缺少的成分,含量有所提升,对香味释放具有促进作用,有利于提高精油的储存期,延长精油香味释放时间^[21]。

表 2 薰衣草精油和精油微胶囊挥发性物质的成分与含量
Table 2 Components and contents of volatile substances in lavender essential oil and essential oil microcapsules

成分	保留时间/min	薰衣草精油峰面积/%	精油微胶囊峰面积/%
D-柠檬烯	9.8	3.10	—
桉树醇	9.9	9.51	—
芳樟醇	10.8	24.21	28.84
樟脑	12.0	11.14	1.61
异龙脑	12.1	5.76	2.69
β -松油醇	12.5	6.78	3.70
乙酸芳樟酯	13.3	22.64	49.73
石竹烯	16.1	3.92	5.78

注:—代表未检出。

2.3 涂层织物的表面形貌和吸湿透气性

原织物和微胶囊涂层织物的 FTIR 谱图见图 7a。

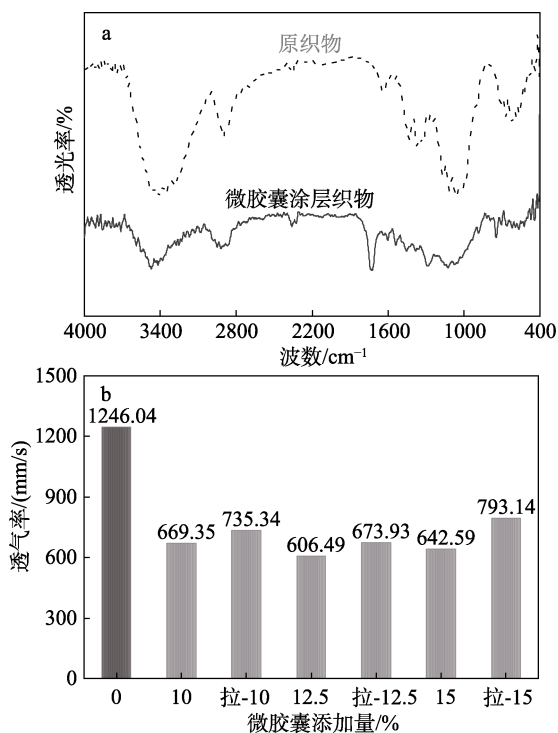
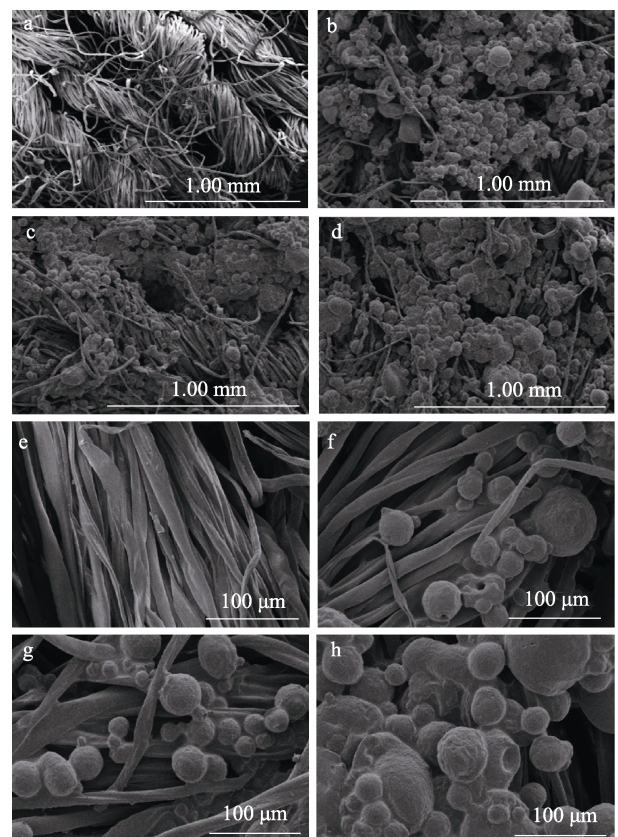


图 7 织物的 FTIR (a) 和不同微胶囊添加量和涂层方式下制得织物的透气率 (b)

Fig. 7 FTIR spectra of fabrics (a) and air permeability of fabrics prepared under different microcapsules and coating methods (b)

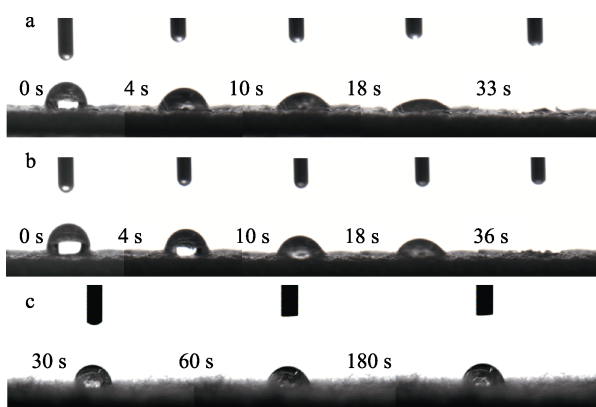
微胶囊涂层织物的 FTIR 谱图中, 1350 cm^{-1} 处为纤维素 C—H 键的对称弯曲吸收峰^[22], 1734 cm^{-1} 处为精油中 C=O 的拉伸振动吸收峰, 证明微胶囊被整理于织物表面。透气性是评价纺织品的一个重要参数, 湿法涂层通过控制聚氨酯和 DMF 比例, 可调节涂层的孔密度和大小, 从而对涂层织物的透气性产生影响。本文聚氨酯和 DMF 质量比为 3 : 7, 添加不同质量微胶囊制备的涂层织物透气率见图 7b。湿法涂层后织物透气率均到达 600 mm/s 以上, 具有优异的透气性。不同微胶囊添加量下制得涂层织物的 SEM 图见图 8。由图 8b~d 可知, 聚氨酯黏着大量微胶囊包裹于织物表面, 施加拉伸力后进行涂层可以使微胶囊更均匀地黏覆于织物表面, 但微胶囊含量增加至 15% 时 (以黏合液质量为基准) 会出现团聚现象。由图 8e~h 可知, 聚氨酯并没有改变织物原有形貌。随着溶解聚氨酯的 DMF 不断被水置换, 产生了充满 DMF 水溶液、孔壁是聚氨酯的微孔, 高温固化后水溶液被去除, 织物表面则形成带有微胶囊的微孔涂层, 使涂层织物具有透气性, DMF 废液则通过菌群对其进行分解并进一步回收利用^[23]。通过湿法涂层技术, 利用少量聚氨酯黏合剂将微胶囊整理于织物表面, 可使涂层织物具备高透气性。



a—0; b—未拉伸-12.5%; c—拉伸-12.5%; d—拉伸-15%; (e)~(h) 为 (a)~(d) 织物的放大图

图 8 不同微胶囊添加涂层织物的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of coated fabrics prepared with different microcapsule additions

织物湿传递性能是服装穿着服用中的重要性能之一。棉针织物表面及孔隙中存在着大量绒毛, 会使水分子在织物中扩散时受到阻碍, 导致吸湿性较差^[24]。未拉伸-涂层织物、拉伸-涂层织物和原织物的吸水情况见图 9。5 μL 水滴置于棉针织物表面 180 s 后不被完全吸收。而涂层织物在水滴置于棉针织物表面 33 和 36 s 后水滴被完全吸收, 拉伸和未拉伸条件下制备的涂层织物吸湿性均良好。这是因为涂层液将表面绒毛包覆, 使织物表面更光滑, 水分子受到的阻力较小。因此, 微胶囊涂层织物吸湿性能较好。该方法制备的涂层织物具有较好的吸湿透气性。



a—未拉伸-12.5%; b—拉伸-12.5%; c—原棉针织物
图 9 涂层织物吸水情况

Fig. 9 Water absorption of coated fabrics

2.4 涂层织物香味缓释性能

不同涂层织物的香味释放效果见图 10。聚氨酯涂层织物本身具有微弱的气味, 其香味值稳定于 58 左右。添加微胶囊的涂层织物香味值显著提高, 在前 120 min 香味快速释放, 香味值下降较快, 随后稳定释放。微胶囊添加量为 12.5% (以黏合液质量为基准) 的织物保香效果较好, 拉伸和未拉伸状态的初始香味值分别为 382 和 358, 在 6 h 的释放后香味值仍高达 179 和 169。结合图 8 可知, 拉伸状态下进行湿法涂层整理, 微胶囊能够更均匀、大量地黏附于织物表面, 使得香味释放性能优异。

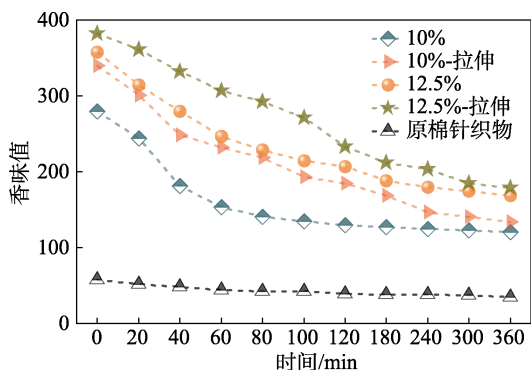


图 10 涂层织物香味释放曲线

Fig. 10 Fragrance release curves of coated fabrics

2.5 涂层织物的物理性能

对精油微胶囊添加量为 12.5% (以黏合液质量为基准) 制得涂层织物的物理性能进行分析, 结果见表 3。如表 3 所示, 涂层织物可以保持原织物的白度, 并且未拉伸-涂层织物和拉伸-涂层织物的强力提升为原织物强力的 1.20 倍和 1.31 倍。这是因为聚氨酯高温固化后包裹在织物表面, 对织物有保护作用, 因此涂层织物具有更优异的力学强度。针对应用目标需求, 可选择不同涂层工艺, 拉伸-涂层织物的抗弯刚度为未拉伸-涂层织物的 2.23 倍, 具有一定硬挺度, 适用于保型性服饰的制备。未拉伸-涂层织物的伸长率高达 120.84%, 更适合柔软纺织品的制备。

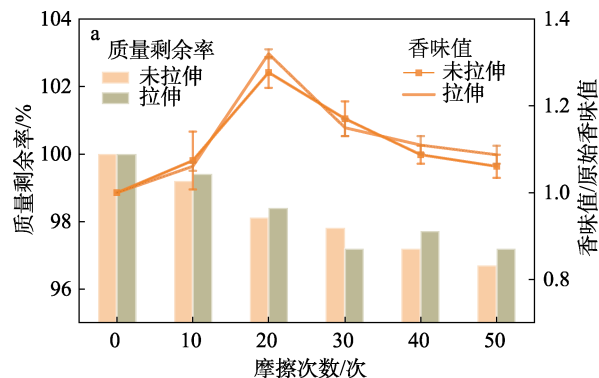
表 3 微胶囊添加量为 12.5% 时制得涂层织物的各项物理性能

Table 3 Physical properties of coated fabrics with a microcapsule addition of 12.5%

织物	白度	强力/N	伸长率/%	抗弯刚度/(kN/m^2)
原织物	78.1	184.8	130.86	34
未拉伸-涂层织物	77.6	221.6	120.84	122
拉伸-涂层织物	75.7	242.5	84.31	272

2.6 香味涂层织物的牢度测试

对涂层织物进行摩擦和洗涤测试, 用于评估织物的耐久性, 结果见图 11。由于精油微胶囊黏附于织物表面, 其功能的耐久性将取决于微胶囊与织物结合的牢固程度。从图 11a 可知, 涂层织物摩擦 50 次后质量均保持在 96% 以上, 说明该涂层方法具有良好的耐磨性, 涂层牢度优异。并且摩擦使涂层织物的香味值升高, 其中拉伸-涂层织物最高为原始值的 1.32 倍。这是因为织物表面的黏合剂层被磨薄, 使微胶囊香味更易散出, 同时兼具缓释型和破裂释放型微胶囊的优势。通过图 11b 可知, 经过 5 个洗涤周期后, 拉伸和未拉伸条件制备的涂层织物的香味保留率均保留在 35% 以上, 而精油直接处理的织物通常在 3 次洗涤后即没有香味残留^[25]。这些结果表明, 湿法涂层处理的织物表现出良好的耐摩擦和耐洗性。



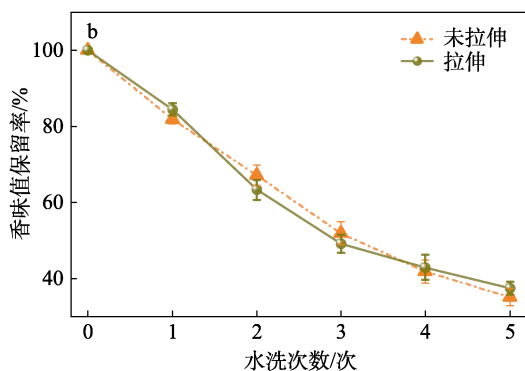


图 11 摩擦次数对织物质量和香味值的影响 (a); 循环洗涤后织物的香味释放性能 (b)

Fig. 11 Effect of friction times on fabric quality and flavor value (a); Fragrance release performance of fabrics after cyclic washing (b)

3 结论

以生物质材料 EC 为壁材、薰衣草精油为芯材, 通过溶剂蒸发法制备精油微胶囊, 探究反应过程搅拌速率、精油添加量对微胶囊形貌、中值粒径的影响, 利用 GC-MS 测试了反应前后精油成分变化情况。并将微胶囊通过湿法涂层与拉伸前后的棉针织物进行结合, 以涂层织物表面形貌、透气率、香味值为评价指标, 并对其吸湿性、耐磨性、水洗牢度和物理性能进行测试。结果表明, 微胶囊为壳核球形颗粒, 微胶囊化前后樟脑含量大幅度下降, 而乙酸芳樟酯含量提高至 49.73% (以微胶囊中提取的精油质量为基准), 证明微胶囊化有助于延长香味释放行为。当搅拌速率为 1200 r/min、壁材 EC 质量为 1.0 g、芯材精油质量为 1.5 g 时, 微胶囊包封率最高为 44.3%, 经 30 d 的释放后依旧有 39.2% 的香味保留率。添加含量为 12.5% 的微胶囊 (以黏合液质量为基准) 作为涂层组分, 通过湿法涂层技术, 可获得高透气率的香味涂层织物。并且在拉伸条件下制备的涂层织物可以使微胶囊更均匀地涂覆于织物表面, 香味值最高为 382, 其在 6 h 的释放行为后香味值为 179。拉伸-涂层织物抗弯刚度数值为未拉伸-涂层织物的 2.23 倍, 适合制备保型性纺织品, 而未拉伸-涂层织物的伸长率高达 120.84%, 更适合柔软纺织品的制备。两种涂层织物均具有优异的摩擦牢度和耐洗性, 摩擦后香味值提高, 为原始的 1.32 倍, 质量均保留在 96% 以上, 5 次水洗循环后香味保留率保持在 35% 以上。该涂层方法保留了织物原有白度和织物表面形貌, 力学强度得以提升, 具有良好的吸湿透气性和机械性能。

参考文献:

[1] SCHWEIGGERT U, CARLE R, SCHIEBER A. Conventional and

- alternative processes for spice production—A review[J]. Trends in Food Science and Technology, 2007, 18(5): 260-268.
- [2] BAKRY A M, ABBAS S, ALI B, *et al.* Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 15(1): 143-182.
- [3] HE L, HU J, DENG W J. Preparation and application of flavor and fragrance capsules[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(40): 4926-4946.
- [4] LEÓN G, PARET N, FANKHAUSER P, *et al.* Formaldehyde-free melamine microcapsules as core/shell delivery systems for encapsulation of volatile active ingredients[J]. RSC Advances, 2017, 7(31): 18962-18975.
- [5] OUYANG X, ZHOU L, XU X L, *et al.* Preparation and properties of poly(MMA-co-TMPTA)/fragrance microcapsules[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 614(5): 126103.
- [6] LIU F, ANTONIOU J, LI Y, *et al.* Chitosan/sulfobutylether- β -cyclodextrin nanoparticles as a potential approach for tea polyphenol encapsulation[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 291-300.
- [7] LIU J, LEI L, YE F, *et al.* Aggregates of octenylsuccinate oat β -glucan as novel capsules to stabilize curcumin over food processing, storage and digestive fluids and to enhance its bioavailability[J]. Food and Function, 2018, 9(1): 491-501.
- [8] ABBASPOOR S, ASHRAFI A, SALEHI M. Synthesis and characterization of ethyl cellulose micro/nanocapsules using solvent evaporation method[J]. Colloid and Polymer Science, 2018, 296(3): 1-6.
- [9] CHENG C (程晨), DU S G (杜仕国), LU Y L (鲁彦玲), *et al.* Preparation and characterization of red phosphorus encapsulated with ethyl cellulose[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(4): 1846-1852.
- [10] MURTAZA G Ethylcellulose microparticles: A review[J]. Acta Poloniae Pharmaceutica, 2012, 69(1): 11-22.
- [11] ANDERSSON C, JAERNSTROEM L, FOGDEN A, *et al.* Preparation and incorporation of microcapsules in functional coatings for self-healing of packaging board[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(5): 275-291.
- [12] WANG X G (王信刚), XIA L (夏龙), FU X G (扶兴国), *et al.* Particle characteristics and sustained release properties of epoxy resin/ethyl cellulose microcapsule[J]. Journal of Building Materials(建筑材料学报), 2020, 23(2): 396-400, 484.
- [13] BEZERRA F M, CARMONA O G, CARMONA C G, *et al.* Controlled release of microencapsulated citronella essential oil on cotton and polyester matrices[J]. Cellulose, 2016, 23: 1459-1470.
- [14] WANG J X (王婧昕). Development and properties characterization of scented fabrics based on micro-capsule technology[J]. Shanghai Textile Science & Technology (上海纺织科技), 2021, 49(10): 44-46.
- [15] MERTGEN C, ENGINAR H, YLMAZ H. Microencapsulation of fragrance with polyurethane-urea and application on different fabrics[J]. Iranian Journal of Science and Technology Transaction A: Science, 2021, 45: 1677-1687.
- [16] CHOI K, CHUNG H, LEE B, *et al.* Clothing temperature changes of phase change material-treated warm-up in cold and warm environments[J]. Fibers and Polymers, 2005, 6(4): 343-347.
- [17] VONCINA B, KREFT O, KOKOL V, *et al.* Encapsulation of rosemary oil in ethylcellulose microcapsules[J]. Analysis, 2009, 1: 13-19.
- [18] HU S W (胡思伟). Ethyl acetate recovery method by combining activated carbon adsorption and runner adsorption thereof: CN109731433B[P]. 2021-12-10.
- [19] MAHMOUDIAN M, NOZAD E, KOCHAMESHKI M G, *et al.* Preparation and investigation of hybrid self-healing coatings containing linseed oil loaded nanocapsules, potassium ethyl xanthate and benzotriazole on copper surface[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 120: 167-178.