

氯化锆修饰羽绒蛋白纤维的制备 及性能研究

李慧皓 齐 鲁* 李 俊

(天津工业大学生物与纺织材料研究所,天津市改性与功能纤维重点实验室,
天津工业大学,天津 300387)

摘 要 通过三聚磷酸钠的蛋白磷酸化,以氯化锆,羽绒纤维为原料,制备一种高保暖改性羽绒。采用扫描电镜、能谱仪、保暖仪和热重分析仪对其保暖性能、反应机理、表面形貌、热性能进行表征和分析。结果表明:经氯化锆成功修饰的改性羽绒其保暖性能有显著提升,改性羽绒较羽绒纤维克洛值提高了 35.38%,热阻提高了 35.43%,保暖率达到 80.95%,其热性能也有较大提高,残余质量高达 30.06%。足以证明氯化锆的加入可有效改善传统羽绒的保暖性能,使其向更加保暖、经济和多功能化等方向发展。

关键词 羽绒蛋白,磷酸化,保暖性,氯化锆,热性能

Preparation and property of down protein fiber modified by zirconium oxychloride

Li Huihao Qi Lu Li Jun

(Research Institute of Biological and Textile Materials, Tianjin Polytechnic University,
the Key Lab of Modification and Function Fiber of Tianjin, Tianjin 300387)

Abstract High heat preservation modified down using zirconium oxychloride/down fiber as raw material were prepared by phosphorylation of sodium tripolyphosphate. The thermal insulation property, reaction mechanism, surface morphology and thermal property of modified down were characterized and analyzed by SEM, EDX, flat plate warmth retaining tester, filling power and TG. The results indicated that zirconium oxychloride was successfully grafted onto the down fiber, compared to raw down, CLO value significantly increased by 35.38%, the thermal resistance significantly increased by 35.43%, the thermal insulation rate was 80.95%. The thermal property was improved, the residual mass was 30.06%. It illustrated that zirconium oxychloride improved the thermal insulation property of traditional down fiber and it will be warmer, more economical and multifunctional.

Key words down protein, phosphorylation, thermal insulation, zirconium oxychloride, thermal property

羽绒纤维作为一种天然蛋白质纤维,有良好的轻、柔、软等特点,倍受消费者的青睐,是一种环境友好和可持续、可再生的蛋白质纤维。羽绒又称羽胚,与羊毛、蚕丝等其他蛋白质纤维一样,是由氨基酸($\text{NH}_2 \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOH}$)通过肽链($-\text{CO}-\text{NH}-$)联接而成的长链分子构成^[1-2]。羽绒纤维的分支状结构决定这些相同的小纤维之间相互排斥,并可储存大量空气,降低了羽绒聚集体的传热系数,因而羽绒纤维的蓬松性和保暖性较好^[3]。有关羽绒纤维的研究主要集中在其基本结构与性能、羽绒粉体^[4-5]和絮

片上,针对羽绒纤维表面修饰改性的研究几乎没有。

本研究通过三聚磷酸钠(STPP)的蛋白磷酸化作用,在羽绒纤维表面接枝修饰氯化锆,制备一种高保暖性能的改性羽绒。运用响应面分析方法建立最优制备条件和实验模型,同时运用保暖仪、蓬松仪、红外光谱仪、扫描电镜、能谱仪和热重仪对新制备羽绒的结构与性能做了详细的表征。结果显示此制备方法不但提高了羽绒纤维的保暖性能,还能保持羽绒纤维所特有的轻、柔、软等特性,克服了常见的羽绒制品臃肿膨大的缺点;从而减少了羽绒纤维

作者简介:李慧皓(1988-),男,博士研究生,主要研究方向为功能高分子材料。

联系人:齐鲁(1953-),男,研究员,主要研究方向为功能材料和高性能纤维。

由表 3 可知,回归方程的失拟性检验 P 值 = 0.2588,大于 0.05,表明所选的二次回归项模型是有效的,该模型预测的保温率是可信的,所以该模型成立。为了测试该模型的实用性,计算出了回归方程的决定系数;该模型的决定系数值为 0.9170,意味着大部分的可变因素可用上述回归方程拟合,可信度较高。此外,“信噪比”的大小也是衡量响应值(保温率)是否高度精确的关键因素,Montgomery 等^[13-14]认为该值如果大于 4,说明模型具有显著的辨别能力,而本模型中该值为 7.404。

为了获得最好的改性羽绒,对三个影响因素进行优化分析,得到最佳条件为:氯氧化锆(A)为 15.1%,三聚磷酸钠(B)为 15.06%,反应时间(C)为 1.39h,根据模型预测保温率为 80.38%。经试验验证,该优化条件下,实际保温率为 80.95%,拟合度达 99.3%,二者吻合较好,可见该模型完全可用,对改性羽绒的制备工艺有很好的指导和预测作用。

2.2 SEM 及 EDS 分析

对改性前后的羽绒进行 SEM 分析,结果如图 1 所示。

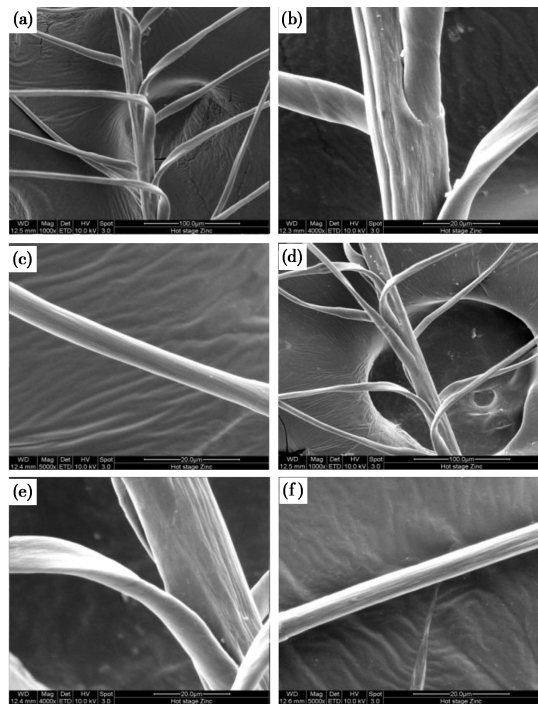


图 1 羽绒纤维(a:1000 倍;b:4000 倍;c:5000 倍)及改性羽绒(d:1000 倍;e:4000 倍;f:5000 倍)的 SEM 图

由图可知,改性羽绒的枝干以及表面形貌与羽绒纤维相比,变化较小,由此证明该制备方法对羽绒纤维的表面形态和结构无损害,羽绒的自然形态保持完好。由图还可以看出,羽绒为树状分形结构,由

细小的绒核和绒枝构成,绒核就像树的根部位于羽绒的正中心,绒枝围绕绒核沿不同方向向外生长,是羽绒的主要组成部分,每个绒枝之间又保持一定的距离;每个绒枝还有很多小分枝,分枝和主干之间形成 30~90°的夹角,他们之间相互平行。因为分枝多而小,形成了密集的网络,在这种近似密闭的网络结构内部聚集了大量的空气,在受到挤压时,由于绒枝的支撑作用,空气也能保留在羽绒内部,羽绒这种独特的树状分枝及分形结构造就了其优良的保暖性能。

利用 EDX 检测分析锆元素以及羽绒中其他元素的存在,其结果如表 4 所示。由表可知,在羽绒纤维的表面分散着锆元素的聚集物,改性羽绒中包含锆元素,其含量为 4.62%,由此证明,氯氧化锆被成功的接枝在羽绒纤维上。

表 4 改性羽绒的元素分析

元素	C	N	O	Zr
羽绒纤维/%	61.51	16.42	22.07	0
改性羽绒/%	68.46	11.76	15.16	4.62

2.3 羽绒保暖性分析

将羽绒纤维和改性羽绒经 12 次水洗、烘干等处理后,测试得到的保暖性能参数如表 5 所示。

表 5 羽绒纤维及改性羽绒的保温性能

样品	传热系数	克罗值	热阻/(K·m ² ·w ⁻¹)	保温率/%
羽绒纤维	4.211	1.532	0.2374	75.81
改性羽绒	3.109	2.074	0.3215	80.95

由表可知,改性羽绒纤维的保暖效果得到明显提升,与羽绒纤维相比克罗值提高了 35.38%,热阻则提高了 35.43%,保暖率提升了 6.78%。经过 12 次的加热水洗之后改性羽绒仍然具有良好的保温性能,证明氯氧化锆与羽绒纤维是通过化学键接枝改性的,其保暖性能的提高是持久有效的;同时改性羽绒的保温率为 80.95%,而羽绒纤维的保温率为 75.81%。因此,改性羽绒的保温率高于羽绒纤维的保温率,大大减少了羽绒使用量,证明保温率的变化是非常具有实际应用价值的。

2.4 远红外性能分析

氯氧化锆具有远红外功能,因其具有能吸收远红外线的功能而使改性羽绒温度升高,从而具有更好的保暖效果;经测试改性羽绒在 5~25μm 的全波长远红外线发射率是 89%(100℃),而羽绒纤维的

远红外线发射率仅为 84%，改性羽绒的远红外发射率较羽绒纤维提高了 5.0%。根据基尔霍夫定律，远红外的波长和人体皮肤的吸收波长相匹配，恰好形成共振吸收。当用远红外羽绒做成衣物后，可有效地吸收人体发射出的 3~15 μm 范围内的远红外线，同时纤维又高效发射出该波长的远红外线，由于人体皮肤的红外吸收特性，远红外羽绒发射出的远红外线大部分又被皮肤吸收，并转化成热量向人体内部传播，皮肤表面的温度将有所升高，这就进一步加强了改性羽绒的保暖效果。

2.5 TG/DTG 分析

羽绒纤维与改性羽绒的 TG/DTG 曲线如图 2 所示。由图可知，羽绒纤维的热解过程大致分为两个阶段，首个阶段主要是羽绒纤维吸附或者束缚在羽绒中的水分子脱去过程，第二个阶段是羽绒的热分解过程，是整个过程中的重要阶段，这一过程发生了一系列的化学反应，如蛋白质中肽链间的氢键等化学键断裂，蛋白质大分子变成小分子物质或者 SO_2 、 CO_2 等挥发性气体逸出；随后羽绒纤维发生碳化，直至 600℃ 左右之后裂解逐渐变缓，质量也趋于稳定。由图还可以看出，羽绒纤维的最快热失重速率为 6.32%/min，其最终残余质量为 26.16%；而对于改性羽绒，其最快热失重速率为 6.16%/min，改性羽绒的最终残余质量为 30.06%，这说明改性羽绒纤维的热失重温度范围变窄，热降解温度提高，热分解速率降低，最终残余质量增加，热失重性能较好。

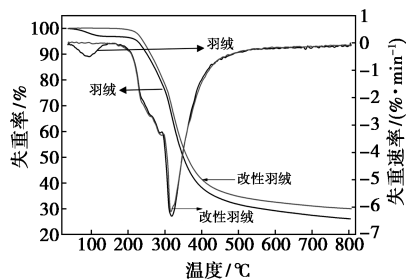


图 2 羽绒及改性羽绒的 TG 和 DGT 曲线图

3 结论

通过三聚磷酸钠的蛋白磷酸化，以氯化锆、羽绒纤维为原料，制备一种高保暖改性羽绒。最佳制备条件为氯化锆用量为 15.1%，三聚磷酸钠用量为 15.06%，温度 70℃，时长 1.39h，所得改性羽绒的保暖率高达 80.95%。保暖性能、SEM-EDX、TG/DTG 等结果表明氯化锆通过三聚磷酸钠的

蛋白磷酸化作用成功地用于羽绒纤维的表面修饰改性，由于远红外性能及蓬松性能的协同作用，能赋予改性羽绒更好的保暖性能，改性羽绒较羽绒纤维其克罗值提高了 35.38%，热阻提高了 35.43%，远红外发射率提高了 5.0%，保暖率达到 80.95%；其热性能也有了显著提升，残余质量高达 30.06%。

综上所述，在羽绒纤维表面引入氯化锆的修饰改性可实现传统羽绒在保暖性能上的极大提升，从而拓宽传统羽绒纤维的应用领域；此外，该制备技术还可以运用在生物材料、纺织材料、食品、化学工程等其他领域。

参考文献

- [1] Yu M K, Wu P, Widelitz R B, et al. The morphogenesis of feathers[J]. Nature, 2002, 420(6913): 308-312.
- [2] Bullions T A, Hoffman D, Gillespie R A, et al. Contributions of feather fibers and various cellulose fibers to the mechanical properties of polypropylene matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(3): 102-114.
- [3] Ma Y L, Liu Q. Research on warmth retention of goose down [C]. Xian: The 6th Textile Bioengineering and Informatics Symposium (TBIS 2013), 2013.
- [4] 高晶. 羽绒纤维及其集合体结构和性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2006.
- [5] 刘欣. 聚丙烯/超细羽绒粉体复合纤维的结构与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [6] Mondal S. Phase change materials for smart textiles an overview[J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28(11): 1536-2550.
- [7] Tung W S, Daoud W A. Effect of wettability and silicone surface modification on the self-cleaning functionalization of Wool[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(1): 235-243.
- [8] 尹国强, 崔英德, 陈循军. 羽毛蛋白接枝丙烯酸高吸水性树脂的合成工艺研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(6): 57-60.
- [9] 许晓辉, 白波, 丁晨旭, 等. 响应面法优化 HB/PAA 复合高吸水性材料的制备[J]. 化工新型材料, 2015, 43(8): 83-86.
- [10] Mahfoudhi A, Baaka N, Haddar W, et al. Development and optimization of the extraction process of natural dye from Tamarix aphylla (L.) Karst. Leaves using response surface methodology (RSM)[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(7): 1487-1496.
- [11] 程敬丽, 郑敏, 楼建晴. 常见的试验优化设计方法对比[J]. 实验室研究与探索, 2012, 31(7): 7-11.
- [12] 刘伟, 韩伟. 试验设计及优化方法在超临界流体萃取中的应用[J]. 工艺与装备, 2016, 467(5): 33-40.
- [13] Montgomery D C. Design and analysis of experiments[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1997, 43-80.
- [14] 刘恒言, 李芝, 刘向前, 等. 细柱五加叶中色素的超声辅助提取工艺及其体外实验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(4): 1034-1042.

收稿日期: 2016-11-18