蚕丝织品、牛皮革和壁纸原纸的纤维孔隙结构及吸附性能

王思航¹, 叶龙¹, 刘宇航², 周珠贤², 刘军华³, 肖作兵^{3*}, 申有青², 江黎明^{1*}

1. 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027

2. 生物质化工教育部重点实验室, 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027

3. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418

*通讯作者, E-mail: xzb@sit.edu.cn; cejlm@zju.edu.cn

收稿日期: 2018-08-26; 接受日期: 2018-10-11; 网络版发表日期: 2019-01-16

国家重点研发计划纳米科技重点专项(编号: 2016YFA0200300)资助

摘要 香料的纳米化封装及相关的芳香整理技术已经成为有效实现香气物质缓慢释放的重要手段. 因此, 了解纳米载体与基材之间的相互作用机制对于香料纳米技术的应用和改进至关重要. 本文以蚕丝织品、牛皮革和壁纸原纸为对象, 综合运用多种表征技术分析, 研究了3种基材的纤维形貌、孔隙结构及孔径分布的基本特征, 并以4种不同直径的纳米二氧化硅(SiO_2)作为模型载体考察其在上述基材上的吸附行为. 结果表明, 3种基材缝隙宽度小于1 μm 的孔隙百分比有显著差异, 丝巾、皮革、原纸分别为0.3%、23.8%和4%, 与其比表面积呈正相关的关系. 纳米载体在基材上的附着强度及其分布状态不仅依赖于载体自身的尺寸, 而且与纤维的物质属性及孔隙结构密切相关. 小粒径 SiO_2 粒子(20 nm)可牢固附着于单根纤维表面, 随粒径增大则倾向于嵌入到纤维缝隙或黏附在缝隙边缘. 本研究对于纳米香料递送体系的设计具有一定的理论指导意义.

关键词 天然纤维, 孔隙结构, 纳米技术, 吸附, 表征

1 引言

近10年来, 随着纳米科学技术的发展, 香料、香精的纳米化封装/负载及其应用研究受到国内外学术界和工业界的广泛关注^[1~7]. 相比于当今比较流行的微胶囊化香精^[8~12], 载香纳米粒子具有更好的胶体稳定性, 在基材上有更强的附着力和渗透性. 因此, 纳米香料可以实现在无黏合剂或与其他助剂复配的情况下直接负载到基材表面. 这种直接的纳米加香技术使得芳香

整理过程更加绿色、简便, 在开发高品质、留香持久的芳香功能产品方面极具应用潜力.

纳、微尺度上的物理、化学性质为多孔材料提供了独特的吸附性能. 大量研究证实, 无机和炭基多孔材料对有机分子的吸附能力主要取决于介孔, 尤其是2 nm以下的微孔结构及表面性质^[13,14]. 迄今为止, 已有相当多的关于纳米香料的研究报道, 发展了多种纳米胶囊的制备方法和加香工艺. 以聚合物、无机及杂化材料为壁材的香精纳米胶囊已成功用于织物、皮革

引用格式: Wang S, Ye L, Liu Y, Zhu Z, Liu J, Xiao Z, Shen Y, Jiang L. Fibrous pore structure of silk fabric, cattle leather and wallpaper base paper and their adsorption properties. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 619–624, doi: 10.1360/N032018-00198

等基材的加香整理, 获得了良好的芳香整理效果^[1-5,15]. 然而, 在这些研究中很少涉及纳米粒子本身作为吸附质在基材上的吸附行为和相互作用机制^[16-18]. 为此, 本文以蚕丝织品、牛皮革和壁纸原纸为对象, 综合运用多种表征技术研究, 分析了3种典型的动植物纤维纳、微孔隙结构的形成及孔径分布的基本特征, 在此基础上以不同直径的纳米二氧化硅(SiO_2)作为模型载体探索这些纤维材料的吸附性能及可能存在的纳米效应, 为发展纳米香料和相关加香技术奠定了基础.

2 实验部分

2.1 原料与试剂

壁纸原纸、蚕丝丝巾和全粒面牛皮革分别由淄博齐峰新材料股份有限公司(中国)、杭州万事利集团有限公司(中国)和广州盛耀环保科技有限公司(中国)提供, 其化学属性经红外光谱分析和标样比对确认. SiO_2 微球购自南京彩纳生物科技有限公司(中国), 标示粒径为20、100、500和1000 nm, 根据扫描电子显微镜(SEM)照片和Image J软件统计的实测粒径分别为 23 ± 2 nm、 110 ± 7 nm、 540 ± 17 nm和 990 ± 32 nm.

2.2 仪器和表征技术

红外光谱在Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific公司, 美国)上测得, 仪器配备衰减全反射附件, 扫描范围 $4000 \sim 675 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描32次. 利用S-4800扫描电子显微镜(SEM; Hitachi公司, 日本)观察样品形貌; 加速电压3 kV, 成像前离子溅射一层金膜. 热重分析在TGA Q50热重分析仪(TA仪器公司, 美国)上进行. 使用AutoPore[®] IV 9500压汞仪(Micromeritics公司, 美国)表征材料的孔径分布. 实验参数为: 接触角 130° ; 低压段: 样品在50 mmHg压力下排气5 min, 汞填充压力为3.45 kPa, 平衡时间10 s; 高压段: 平衡时间10 s.

2.3 吸附实验

用去离子水配制 SiO_2 分散液(浓度分别为1、0.5和0.1 mg/mL), 浸入基材样条($1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$), 磁力搅拌1 h ($\sim 200 \text{ r/min}$); 取出样条用去离子水漂洗1 h (磁力搅拌, $\sim 800 \text{ r/min}$)后真空烘干; 采用热重分析法测定 SiO_2 吸附量, 平行3次实验, 取平均值; 升温程序: 以 $10^\circ\text{C}/$

min的速率从室温升至 200°C , 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 800°C . 同批次样条用于扫描电镜观察; 对于吸附20 nm SiO_2 的样品, 除了常规SEM观察形貌外, 在同一区域用能谱仪(energy-dispersive spectroscopy, EDS)表征硅元素在基材上的分布情况. 对未漂洗的样条作同样的热重分析以进行对比.

3 结果与讨论

3.1 基材表面形貌和孔隙结构表征

丝巾、牛皮革和壁纸原纸代表了3种不同物质属性的天然纤维材料, 三者的表面形貌和纤维组织存在显著差异. 如图1(a)所示, 丝巾是由两组纱线相互垂直交织形成的纺织物, 每根纱线由数十至上百根丝素蛋白纤维构成. 丝素蛋白纤维的细度比较均一, 纤维表面光滑, 平均直径约 $12 \mu\text{m}$, 与文献报道值接近^[19]. 由纤维排列、堆积形成了 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的狭窄缝隙(图1(b)).

图1(c)显示在皮革正面有规则排列的开口为 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 的毛孔, 在毛孔之间相对光滑的表面上分布着许多细小的孔洞(直径 $\sim 1 \mu\text{m}$)和宽度 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的裂隙, 从中可观察到无序堆积的胶原蛋白纤维(图1(c)插图). 这些观察与文献报道的情况类似^[17,18]. 从皮革背面或纵剖面的电镜图上可清晰看到横竖交织的直径约 $5 \mu\text{m}$ 的纤维束, 每一束则由上百根约 110 nm 粗细的胶原蛋白纤维轴向平行堆积而成(图1(d)). 从横截面电镜图可以发现, 从上表面到下表面, 这些纤维束的堆积密度呈逐渐下降趋势. 不同于纺织品, 皮革在鞣制过程中其原生的蛋白纤维组织的有序性保持不变.

壁纸原纸是一种供加工墙面装饰材料的原料纸, 通常以100%漂白化学木浆为原料, 采用游离状打浆, 轻度施胶, 少加填料, 在长网造纸机上抄制而成, 定量 $80 \sim 90 \text{ g/m}^2$. 如图1(e)所示, 原纸属于非织造织物, 其形貌特征呈现了在抄造过程中纤维随机撑列而成的纤网结构. 与上述两种蛋白纤维不同的是, 纸张的纤维素纤维粗细不均匀(直径为 $4 \sim 40 \mu\text{m}$), 且表面有较多的褶皱和 $\leq 1 \mu\text{m}$ 的裂隙.

图2所示为压汞法测得的3种基材的孔径分布曲线, 相应的孔隙结构参数汇总于表1. 可以发现, 3种基材的基本特征是孔隙率较高、比表面积小、孔径分布宽. 相比之下, 皮革具有最大的比表面积($4 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$), 这可归因于其较小的纤维尺寸(直径 $100 \sim 140 \text{ nm}$). 此

图 1 3种基材的SEM图. (a, b) 蚕丝巾; (c, d) 全粒面牛皮革; (e, f) 壁纸原纸(网络版彩图)

Figure 1 SEM images of the silk scarf (a, b), full grain cattle leather (c, d), and wallpaper base paper (e, f) samples (color online).

图 2 压汞法测得的孔径分布曲线(曲线上方数值为最可几孔径): (a) 丝巾; (b) 皮革; (c) 原纸 (网络版彩图)

Figure 2 Pore size distribution measured by the mercury intrusion porosimetry (MIP) for silk scarf (a), full grain cattle leather (b), and wallpaper base paper (c). The values above the curve are the most probable pore diameters (color online).

外, 根据SEM图和氮气吸脱附等温线分析可知, 作为原料的桑蚕精炼丝有介孔、微孔分布, 而丝巾几乎不存在, 表明原料丝的孔隙结构在纺织过程中基本丧失。此外, 尽管纤维素纤维的直径与丝素纤维的直径处于相同数量级, 但是原纸的比表面积比丝巾大一个数量级, 这应该与纤维素纤维的粗糙且有裂缝的表面形貌有关。

从孔径分布曲线和最可几孔径来看, 3种基材的孔隙结构均以宏观意义上的缝隙、孔洞为主。值得指出的是, 3种基材的缝隙宽度小于1 μm的孔隙百分比差异较大: 丝巾、原纸、皮革分别为0.3%、4%和23.8%, 这个比例与其比表面积呈正相关的关系(表1)。对于皮革样品, 其孔径小于100 nm的孔隙占比为1.6%。显然, 3种材料在纤维形貌以及在纳、微尺度上的孔隙结构

及其分布上的差异将会直接影响基材的比表面积, 进而影响它们的吸附行为。

3.2 纳米载体在基材上的吸附行为

我们选择平均直径为20、100、500和1000 nm的SiO₂微球来模拟纳米载体, 考察上述基材与纳米粒子的相互作用。表2总结了丝巾吸附SiO₂粒子的实验结果。数据显示, 被吸附的SiO₂相对于丝绸样品的重量百分比(wt%)随SiO₂粒径的增大而增加, 而单位重量基材上的粒子数呈现相反的变化趋势。样条漂洗后, SiO₂吸附量明显下降, 表明在此分散液浓度(1 mg/mL)下, 基材上的吸附位点处于过饱和状态, 未牢固占据吸附位点的粒子容易洗脱。

利用扫描电子显微镜可以直接观察SiO₂在丝巾上

表 1 3种基材的纤维尺寸、形貌及孔隙结构参数

Table 1 Structural parameters for three kinds of substrate samples obtained from the SEM and MIP measurements

基材	单纤维		比表面积(m ² /g)	孔径分布		孔隙率(%)
	直径(μm)	表面形貌		孔径(μm)	缝隙宽度<1 μm的空隙百分比(%)	
丝巾	8~15	光滑、致密	0.4~0.5	15~100	0.3	~60
皮革	0.1~0.14	光滑、致密	4~10	0.1~30	23.8 (<0.1 μm, 1.6%)	70~80
原纸	4~40	皱褶、裂隙	1~3.5	1~30	4	55~60

表 2 SiO₂在丝巾上的吸附实验结果^{a)}

Table 2 Amounts of silica particles absorbed on silk scarfs^{a)}

SiO ₂ 粒径(nm)	SiO ₂ 吸附量(wt%) ^{b)}		SiO ₂ 粒子数/g样品	
	未漂洗	漂洗后	未漂洗	漂洗后
20	0.69	0.35	9.35×10^{13}	4.77×10^{13}
100	0.79	0.62	8.55×10^{11}	6.76×10^{11}
500	0.82	0.67	7.14×10^9	5.79×10^9
1000	1.07	0.90	1.16×10^9	9.76×10^8

a) SiO₂分散液浓度为1 mg/mL; 样品浸泡1 h, 漂洗1 h. 详见实验部分. b) 根据热重分析确定

的分布状况. 如图3(a)所示, 20 nm SiO₂微球在蚕丝纤维表面均匀、密集分布. 100和500 nm的微球有少量嵌入纤维之间的缝隙中, 但仍然主要附着在纤维表面上; 但是, 前者因自身团聚而在纤维表面上的分布不及后者均匀(图3(b, c)). 1000 nm的微球则主要嵌入在纤维缝隙中或黏附在缝隙边缘, 而在单根纤维表面上的附着极少(图3(d)). 此外, 在样条漂洗前后, 1000 nm微球的附着数量的变化相对较小(表2), 表明镶嵌在缝隙中的粒子比较牢固, 有一定的尺寸契合效应.

图4(a, b)所示分别为吸附了20和100 nm SiO₂后的皮革正面SEM照片; 其中, 图4(a)插图是相同扫描区域的硅元素分布图. 不难看出, 这两种小尺寸SiO₂粒子具有极好的黏附性, 可大量附着在裂隙及裂隙之间较光滑的表面上. 但是, 1000 nm粒径的SiO₂在光滑部位只有少量附着, 绝大部分嵌入(堆积)在裂隙或褶皱中(图4(c)). 在皮革的反面, 单根纤维或纤维束对SiO₂粒子的吸附同样表现出明显的尺寸依赖性. 如图4(d~f)所示, 随着粒径增大 (20→100→1000 nm), SiO₂在单根纤维及纤维束上的吸附量呈明显的递减趋势.

与丝绸、皮革不同, 20 nm SiO₂粒子在纤维素纤维表面上尽管有大量附着, 但是并没有形成均匀、完全的覆盖(图5(a, b)). 随着粒径增大, SiO₂在原纸上的

图 3 吸附了不同粒径SiO₂的丝巾SEM照片. (a) 20 nm SiO₂; (b) 100 nm SiO₂; (c) 500 nm SiO₂; (d) 1000 nm SiO₂

Figure 3 SEM images of SiO₂-loaded silk scarfs. (a) 20 nm SiO₂; (b) 100 nm SiO₂; (c) 500 nm SiO₂; (d) 1000 nm SiO₂. The dispersion concentration of SiO₂ is 0.1 mg/mL; others are the same as those described in the footnote of Table 1.

吸附似乎主要依赖于尺寸的内合作用. SEM照片显示, 100、500和1000 nm的SiO₂粒子在纤维的粗糙表面上几乎没有黏附, 唯有在纤维的裂缝(图5(c, d))、孔洞和纤维堆积所形成的间隙(图5(e, f))处有粒子嵌入其中. 这些缝隙的宽度和孔洞的直径小于1 μm, 是较强的吸

图4 吸附了SiO₂的皮革SEM照片. 图4(a)插图为同一扫描区域的硅元素分布图. (a, d) 20 nm SiO₂; (b, e) 100 nm SiO₂; (c, f) 1000 nm SiO₂ (网络版彩图)

Figure 4 SEM images of SiO₂-loaded leathers. The inset of (a) displays the EDS photo showing the distribution of silicon elements in the corresponding domain. (a, d) 20 nm SiO₂; (b, e) 100 nm SiO₂; (c, f) 1000 nm SiO₂. Absorption experiments were conducted under the conditions as described in Figure 3 (color online).

附位点.

对比上述SEM照片(图3(a)、4(a)和5(b)), 可以定性判断丝素纤维和胶原纤维相比于纤维素纤维对SiO₂粒子具有更强的亲和力. 较强的作用一方面源于蛋白纤维相对较小的尺寸和较大的表面能, 另一方面与蛋白分子的肽链与SiO₂颗粒表面基团的极性相互作用有关.

4 结论

综上所述, 3种动植物纤维材料的基本特征是比表

图5 吸附了SiO₂的壁纸原纸SEM照片. (a) 20 nm SiO₂; (c) 100 nm SiO₂; (b, d) 分别为(a)和(c)的局部放大图; (e) 500 nm SiO₂; (f) 1000 nm SiO₂

Figure 5 SEM images of SiO₂-loaded wallpaper base papers. (a) 20 nm SiO₂; (c) 100 nm SiO₂; (b, d) partial enlarged images of (a) and (c), respectively; (e) 500 nm SiO₂; (f) 1000 nm SiO₂. Absorption experiments were conducted under the conditions as described in Figure 3.

面积小、孔隙率较高, 孔径主要分布于宏观意义上的孔隙范围内. 三者的由纤维堆积、交织形成的缝隙宽度小于1 μm的孔隙百分比有明显差异, 这些纳、微尺度上的孔隙结构直接影响着基材的比表面积及吸附性能. 基材对纳米载体吸附能力随着粒径的减小而显著增强, 载体粒径与基材的孔隙尺寸相近时有利于牢固嵌入. 对原纸而言, 单根纤维上的裂缝及纤维堆积形成的缝隙、孔洞对SiO₂粒子的吸附发挥了关键作用, 但是纤维表面的极性基团(羟基)作用不及丝素和胶原蛋白纤维. 因此, 纳米香料的设计须兼顾尺寸契合效应和不同材质所具有的表面特性.

参考文献

- Xiao Z, Tian T, Hu J, Wang M, Zhou R. *Flavour Fragr J*, 2014, 29: 22–34
- Wang M, She Y, Xiao Z, Hu J, Zhou R, Zhang J. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 812–818
- Gierczynski I, Guichard E, Laboure H. *Flavour Fragr J*, 2011, 26: 141–152
- Hu J, Chen M, Xiao Z, Zhang J. *J Appl Polym Sci*, 2014, 132: 41678

- 5 Hu J, Xiao Z, Ma S, Zhou R, Wang M, Li Z. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123: 3748–3754
- 6 Hu J, Deng W, Xiao Z. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 40182–40189
- 7 Hofmeister I, Landfester K, Taden A. *Macromolecules*, 2014, 47: 5768–5773
- 8 Ciriminna R, Pagliaro M. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9243–9250
- 9 Podshivalov AV, Bronnikov S, Zuev VV, Jiamrungraksa T, Charuchinda S. *J Microencapsul*, 2013, 30: 198–203
- 10 Rodrigues SN, Fernandes I, Martins IM, Mata VG, Barreiro F, Rodrigues AE. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 4142–4147
- 11 Rodrigues SN, Martins IM, Fernandes IP, Gomes PB, Mata VG, Barreiro MF, Rodrigues AE. *Chem Eng J*, 2009, 149: 463–472
- 12 Martins IM, Rodrigues SN, Barreiro MF, Rodrigues AE. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 898–904
- 13 Smisek M, Cerny S. *Active Carbon*. Amsterdam: Elsevier, 1970
- 14 Gupta VK, Saleh TA. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 2828–2843
- 15 Cao Z, Xu C, Ding X, Zhu S, Chen H, Qi D. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293: 1129–1139
- 16 Wang MX, She YB, Xiao ZB, Fu HY. *Sci Technol Eng*, 2015, 17: 4–9 (in Chinese) [王明熙, 余远斌, 肖作兵, 付海燕. 科学技术与工程, 2015, 17: 4–9]
- 17 Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, Rao JR, Nair BU, Ramasami T. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1731–1739
- 18 Fathima NN, Dhathathreyan A, Ramasami T. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 899–904
- 19 Yu TY, Shao ZZ. *Polym Bull*, 1990, 3: 154–161 (in Chinese) [于同隐, 邵正中. 高分子通报, 1990, 3: 154–161]

Fibrous pore structure of silk fabric, cattle leather and wallpaper base paper and their adsorption properties

Sihang Wang¹, Long Ye¹, Yuhang Liu², Zhuxian Zhu², Junhua Liu³, Zuobing Xiao^{3*}, Youqing Shen², Liming Jiang^{1*}

¹ Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

² Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education and Center for Bionanoengineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

³ School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China

*Corresponding authors (email: xzb@sit.edu.cn; cejlm@zju.edu.cn)

Abstract: In recent years, encapsulation of fragrances and flavors in nanostructured matrices as well as related aromatic finishing techniques have emerged as promising means for achieving significant improvement of long-term release of flavor essence; therefore, understanding the interaction mechanism between nanocarriers and substrates is of vital importance for the application of fragrance nanotechnologies. In this work, the morphology, pore structure and pore size distribution of three kinds of animal and plant fiber materials were studied by taking silk fabric, cattle leather and wallpaper base paper as objects. Then, we investigated the adsorption property of the abovementioned fibrous substrates utilizing silica nanoparticles with different diameters as a simple model carrier. The results demonstrated that the adhesion strength and distribution of nanoparticles on the substrate are heavily dependent on their own size as well as on the fiber nature and the pore structure. Silica particles with a diameter of 20 nm can be strongly adsorbed on the fiber surface. For larger particles, such as 100, 500 and 1000 nm in diameters, they tend to be embedded in the gaps of the fiber or attached to the edge of the gaps. The preliminary studies could provide theoretical support for the design of fragrance-loaded nanoparticles and the development of long-lasting aromatic products.

Keywords: natural fibers, pore structure, nanotechnology, absorption, characterization

doi: [10.1360/N032018-00198](https://doi.org/10.1360/N032018-00198)